

采用 HS-SPME-GC/MS 和电子鼻技术解析生咖啡豆加速贮藏期挥发性组分的变化规律

丛莎^{1,2}, 董文江¹, 赵建平³, 迟晓星², 陈治华⁴, 蒋快乐⁴, 山云辉⁵

(1. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533) (2. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163000) (3. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南海口 571101)

(4. 云南农业大学热带作物学院, 云南普洱 665000) (5. 德宏后谷咖啡有限公司, 云南芒市 678499)

摘要: 本研究以罗布斯塔生咖啡豆为研究对象, 采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用和电子鼻技术对生咖啡豆贮藏过程中挥发性成分进行分析。结果表明, 顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术在生咖啡豆中共鉴定出 56 种挥发性物质, 随着贮藏时间的延长, 酸类物质含量先增大后减少, 酯类物质含量逐渐增大, 醛类物质含量先减小后增大, 贮藏前到 60 °C 贮藏结束后醛类化合物由 13.72% 增加至 25.46%; 加速贮藏温度越高, 挥发性物质含量增加速率越快, 总挥发性物质含量由 24.12 μg/g DW 增加至 31.34 μg/g DW。电子鼻数据分析能较好的区分不同贮藏期的样品, 不同阶段样品各自聚为一类, 且在 60 °C 时样品聚集更为紧密; 通过挥发性化合物含量变化、电子鼻传感器特征响应值和主成分分析, 初步推测生咖啡豆加速贮藏期间风味品质劣变的特征性化合物为己醛、苯甲醛、苯乙醛、乙酸、己酸及苯甲酸。因此顶空固相微萃取-气质联用、电子鼻技术结合主成分分析可综合评价生咖啡豆贮藏期的风味特征。

关键词: 生咖啡豆; 加速贮藏; 顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱联用; 电子鼻; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2020)07-250-262

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.7.0031

Changing Trend of the Volatile Compounds in Robusta Green Coffee Beans during an Accelerated Storage Analyzed by HS-SPME-GC/MS and Electronic Nose Technology

CONG Sha^{1,2}, DONG Wen-jiang¹, ZHAO Jian-ping³, CHI Xiao-xing², CHEN Zhi-hua⁴, JIANG Kuai-le⁴, SHAN Yun-hui⁵

(1. Spice and Beverage Research Institute Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning 571533, China)

(2. College of Food Science Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163000, China)

(3. Tropical Crops Genetic Resources Institute Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

(4. College of Tropical Crops Yunnan Agricultural University, Puer 665000, China)

(5. Dehong Hougou Coffee Limited Corporation, Mangshi 678499, China)

引文格式:

丛莎, 董文江, 赵建平, 等. 采用 HS-SPME-GC/MS 和电子鼻技术解析生咖啡豆加速贮藏期挥发性组分的变化规律[J]. 现代食品科技, 2020, 36(7): 250-262

CONG Sha, DONG Wen-jiang, ZHAO Jian-ping, et al. Changing trend of the volatile compounds in robusta green coffee beans during an accelerated storage analyzed by HS-SPME- GC/MS and electronic nose technology [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(7): 250-262

收稿日期: 2020-01-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31872888); 海南省自然科学基金创新研究团队项目 (2019CXTD416); 中央级公益性科研院所基本科研业务费创新团队项目 (1630142017005)

作者简介: 丛莎 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学

通讯作者: 董文江 (1985-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品化学、化学计量学; 共同通讯作者: 赵建平 (1965-), 男, 学士, 研究员, 研究方向: 热带作物加工

Abstract: In this study, Robusta green coffee beans were used as the research object, and head space-solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS) and electronic nose technology were used to analyse the volatile compounds of the coffee beans during an accelerated storage. Results showed that a total of 56 volatile compounds were identified in the green coffee bean samples. With the extension of storage time, the content of acids increased first and then decreased, the content of the ester compounds increased gradually, whilst the content of aldehydes decreased first and then increased (increased from 13.72% before storage to 25.46% after the storage at 60 °C). The higher the accelerated storage temperature, the faster the increasing rate of volatiles (the volatile content increased from 24.12 µg/g DW to 31.34 µg/g DW). Electronic nose data analysis could discriminate samples subjected to different storage periods. The samples derived from different storage stages were clustered into different classes respectively, with a more compact cluster achieved at 60 °C. Through the analyses of the changes in the contents of volatile compounds and the characteristic response values of electronic nose sensors, as well as the principal component analysis (PCA), it can be preliminarily speculated that hexanal, benzaldehyde, phenylacetaldehyde, acetic acid, hexanoic acid, and benzoic acid were the characteristic compounds that contributed greatly to flavor deterioration of green coffee beans during the accelerated storage. Thus, HS-SPME/GC-MS, electronic nose technology combined with PCA can evaluate comprehensively the flavor characteristics of green coffee beans during storage.

Key words: green coffee bean; accelerated storage; HS-SPME/GC-MS; electronic nose; volatile compounds

咖啡 (*Coffea* spp.) 为茜草科 (*Rubiaceae*) 咖啡属 (*Coffea*) 多年生常绿灌木或小乔木, 原产自非洲埃塞俄比亚, 现已广泛种植在非洲、亚洲、拉丁美洲、大洋洲等热带亚热带地区, 主要分布在南北纬 25° 范围之间, 由于其特殊的香气和滋味, 已成为世界范围内最受欢迎的饮料之一^[1,2]。近年来, 我国咖啡的需求和消费量呈快速增长趋势。我国咖啡主要分布在海南和云南地区, 海南适宜种植罗布斯塔咖啡, 云南适宜种植阿拉比卡咖啡, 海南万宁的“兴隆咖啡”和澄迈的“福山咖啡”为两个国家地理标志保护产品, 咖啡已成为海南和云南地区农民增收致富的特色产业之一^[3]。

生咖啡豆中不仅包含脂肪、蛋白质、氨基酸等风味前体物质, 还富含咖啡因、葫芦巴碱等生物活性成分及挥发性成分^[4,5]。咖啡豆贮藏是其非常重要的加工环节之一, 若贮藏条件不当, 极易出现色泽变暗、风味品质劣变及生成有毒有害物等问题。贮藏过程中由于脂肪氧化并出现酸败现象, 导致咖啡豆的品质下降, 因此, 咖啡豆安全贮藏是企业面临的最重要的问题。贮藏后最显著的变化是脂质氧化的开始和酸败导致异味的产生, 主要是小分子的醛类、酮类及酸类等物质。风味是评价咖啡质量和等级的极其重要的指标, 目前, 顶空-固相微萃取-气相色谱质谱联用 (HS-SPME-GC/MS) 和电子鼻技术已被广泛应用于农产品的气味及挥发性物质检测中^[6,7]。

目前国内还未见生咖啡豆贮藏过程中脂质氧化和挥发性成分之间相互关系方面报道, 主要集中在不同产地、不同品种样品鉴别, 活性成分和挥发性成分分析检测及加工干燥特性等方面^[8-11]。国外学者关于贮藏对生咖啡豆品质影响开展了相关研究, 如 Rendón 等^[12]报道了贮藏对带壳生咖啡豆和生咖啡豆感官特

性的影响, 测定了咖啡油脂自由脂肪酸含量、TBRAS 值及羰基数, 表明咖啡豆贮藏后品质下降可能与其氧化过程有关; 静态顶空气质联用技术被用于分析贮藏条件对生咖啡豆挥发性成分的影响, 密封包装样品相比敞开放置样品挥发性成分损失更小, 且贮藏温度在 4 °C 下比在室温状态下对挥发性成分变化影响更小^[13]; Toci 等^[14]探讨了在 5 °C 和 25 °C 下烘焙咖啡豆中三酰甘油和自由脂肪酸的变化规律, 表明不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸、三酰甘油可作为建立烘焙豆货架期预测模型的主要参数。传统贮藏方式需较长时间来确定食品的货架期, 加速贮藏技术操作简便, 实验周期短, 可在短时间内判断食品中挥发性成分的变化规律, 已在食品及农副产品质量控制中广泛应用^[15,16]。到目前为止, 还未见利用 HS-SPME-GC/MS、电子鼻技术结合化学计量学方法分析加速贮藏过程中生咖啡豆挥发性成分变化规律方面的报道。

因此, 本研究以我国海南兴隆地区罗布斯塔生咖啡豆为原料, 采用 HS-SPME-GC/MS 和电子鼻技术对其挥发性成分进行定性和定量分析, 考察不同加速贮藏温度 (40 °C、50 °C 和 60 °C) 下挥发性成分的变化规律, 并结合主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 进行统计学分析, 挖掘其内在导致咖啡豆酸败味的挥发性化合物变化信息, 为咖啡豆贮藏加工质量控制和产品质量提升提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

咖啡鲜果于2019年2月采摘于中国热带农业科学院香料饮料研究所试验基地, 选择全红、大小均匀、无

损伤、无虫害的新鲜红果为研究对象,咖啡鲜果采用干法加工处理,经热泵干燥至水分含量为11%左右时,脱壳、除杂得到生咖啡豆,贮存在通风、干燥、避光的环境中,4℃冰箱中放置备用。

二氯甲烷(色谱纯),上海阿拉丁公司。

1.2 仪器与设备

BJ-150型拜杰多功能粉碎机,义乌市乐亿佳商贸有限公司;DNP-9162BS-III型电热恒温培养箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;7890A-5975C气相色谱质谱联用仪,美国安捷伦公司;电子鼻分析系统,法国Alpha. M.O.S.公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 生咖啡豆加速贮藏处理

准确称取140.0 g生咖啡豆,采用烘箱加速氧化法处理样品,分别在40℃、50℃和60℃下加速贮藏20 d,每隔5 d取一次样品。分析前,所有生咖啡豆样品均用粉碎机研磨,研磨后的样品用40目筛进行筛分,放置于密封咖啡包装袋中,用于进一步分析。每类样品平行进行三组独立实验,每个样品平行测定3次。

1.3.2 固相微萃取条件

准确称量1.5 g生咖啡粉于10 mL顶空瓶中,然后加入2 μ L 0.75 μ L/L间二氯甲烷(2,6-Dichlorotoluene)溶液作为内标,用螺旋盖密封小瓶,并在60℃水浴中平衡20 min后,插入75 μ m CAP/PDMS固相萃取纤维头吸附30 min,取出固相微萃取头,插入至气相色谱系统进样口,解析时间为3 min。

1.3.3 气相色谱-质谱条件^[17]

色谱条件:色谱柱:DB-WAX毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);升温程序:初始温度40℃保持2 min,以1.5℃/min提高到130℃,然后以4℃/min提高到200℃,保持5 min。载气:氦气,纯度 $\geq$ 99.999%;流速为1 mL/min,进样口温度250℃;进样量1.0 μ L;无分流进样。

质谱条件:电子电离源,电子能量为70 eV,离子源温度为230℃,GC-MS接口温度280℃,质量扫描范围为35~300 m/z 。

1.3.4 电子鼻分析^[17]

电子鼻系统由模式识别软件、HS-100自动采样器和传感器阵列单元组成。准确称量0.2 g生咖啡粉样品于10 mL样品瓶中密封,60℃孵化5 min,收集延迟时间为300 s,数据采集时间90 s,进样量300 μ L。顶空进样,使挥发性有机化合物从生咖啡豆中释放出来样

品到达传感器表面,平行测定5次。传感器阵列如表1所示,P30/2、PA/2、T30/1、T70/2、LY2/AA、LY2/gCT 6个传感器组成。根据电子鼻的响应强度,考察生咖啡豆加速贮藏过程中挥发性物质的变化,仪器控制、原始数据处理及主成分分析采用Alpha Soft软件(V11, Alpha M.O.S)进行分析。

表1 电子鼻传感器性能描述

Table 1 Performance of six sensors for electronic nose

传感器名称	性能描述	气体检测范围
P30/2	对有机物比较敏感	乙醇、燃烧的产物
PA/2	对有机物、有毒气体较敏感	乙醇、酮类化合物
T30/1	对有机物比较敏感	酸类
T70/2	对芳香烃比较敏感	芳香族化合物
LY2/AA	对有机化合物比较敏感	乙醇、酮类
LY2/gCT	对易燃的气体比较敏感	醇类、丁烷

1.4 统计学分析

根据C7~C30正构烷烃标准品的保留时间计算各个色谱峰的保留指数,并与美国国家标准与技术研究院(NIST 14.0)光谱数据库和相关文献比对定性^[17-19],样品中挥发性化合物含量以内标含量进行换算。使用AlphaSoft 3.0.0软件对电子鼻输出数据进行分析。

实验采用完全随机化设计,采用SPSS 24.0软件(SPSS Inc. Chicago, Illinois)和origin 9.0软件(Northampton, MA, USA)对数据进行处理,并采用PCA对电子鼻数据进行分析。样品中挥发性化合物含量以平均值 $\pm$ 标准偏差形式表示。

2 结果与讨论

2.1 不同加速贮藏条件下生咖啡豆 GC-MS 总

离子流色谱图分析

采用HS-SPME/GC-MS对不同贮藏条件所得生咖啡豆中挥发性化合物进行检测,结合NIST14.0谱库、保留指数及相关文献对比,共鉴定出56种化合物,主要为醇类、醛类、酸类、酮类、酯类、烯烃类、酚类及其他化合物。

如图1a~d所示分别为初始样品、40℃加速贮藏20 d样品、50℃加速贮藏20 d样品、60℃加速贮藏20 d样品的GC-MS总离子流色谱图,从图中可看出,经加速贮藏后,样品中挥发性成分含量变化较明显,60℃加速贮藏20 d样品中大部分挥发性化合物强度比未处理样品大。内标物间二氯甲烷的保留时间为27.14 min。

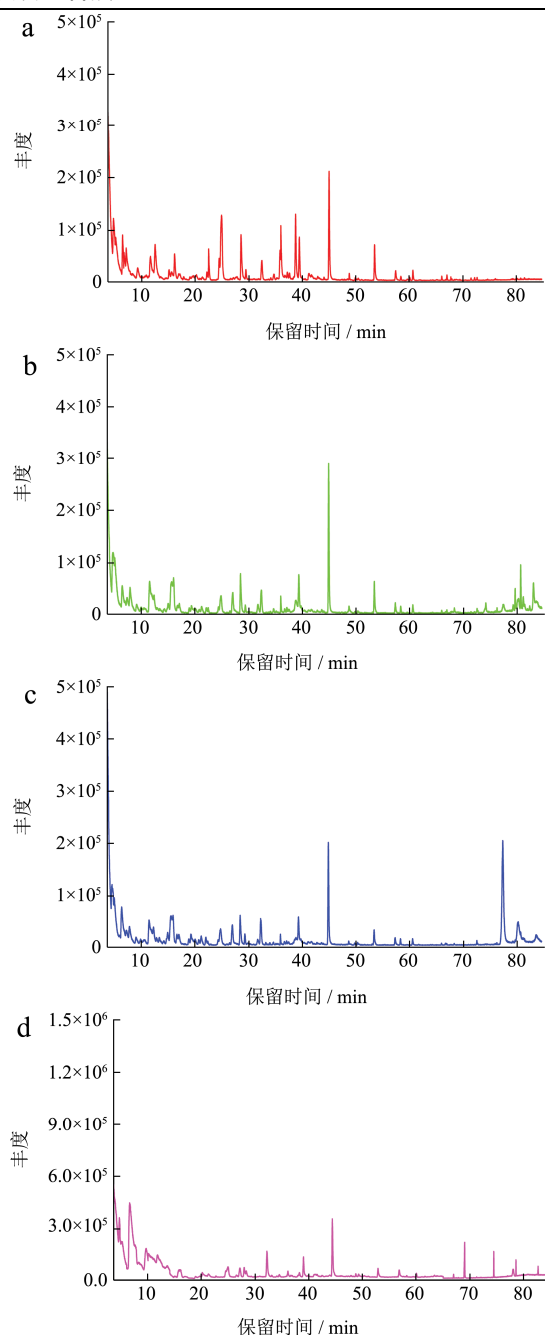


图1 生咖啡豆样品GC-MS总离子流色谱图

Fig.1 The GC-MS total ion chromatogram of green coffee beans

注: a: 初始样品; b: 40 °C加速贮藏20 d; c: 50 °C加速贮藏20 d; d: 60 °C加速贮藏20 d。

2.2 生咖啡豆加速贮藏过程中挥发性化合物的变化规律分析

2.2.1 醇类物质

如表2、表3和表4所示为不同加速贮藏条件下生咖啡豆挥发性成分含量组成表,表2为40 °C加速贮藏过程样品中挥发性成分表。醇类化合物主要是咖啡豆脂

肪氧化、氨基酸降解和碳水化合物生成产生,本研究共检测到7种。醇类物质与气味的组成关系极为密切,它是成酯的基础物质,大部分醇类物质具有酸败味、芳香及植物香等^[20,21]。1-辛烯-3-醇具有强烈的壤土香,在贮藏前具有的独特气味。生咖啡豆中戊醇和苯乙醇是高级醇类物质,是重要的特征风味化合物,过量戊醇有腐败味,温度为40 °C时贮藏过程中含量逐渐增加,20 d时为 $0.54 \pm 0.08 \mu\text{g/g DW}$ 。苯乙醇有一种类似于花香的芳香气味,贮藏过程中呈现先增大后减小的趋势,初始样品中含量为 $0.11 \pm 0.16 \mu\text{g/g DW}$,其中贮藏10 d时含量最高为 $1.94 \pm 0.49 \mu\text{g/g DW}$,20 d时为 $0.22 \pm 0.08 \mu\text{g/g DW}$ 。

2.2.2 醛类物质

咖啡豆挥发性成分中醛类物质呈现出脂肪气味和刺激性气味,其中己醛、壬醛、苯甲醛、糖醛、庚醛、(E,E)-2,4-壬二烯和苯乙醛可以较好地反映其加速贮藏中品质变化。己醛呈现油脂、青草及苹果香味,可以通过脂质氧化得到,随着贮藏时间延长,咖啡豆发生脂质氧化,导致己醛逐渐增多。壬醛呈现果香和青草香,具有令人愉快的气味,随贮藏时间延长,呈下降趋势。苯甲醛具有特殊的杏仁气味,其逐渐升高是由于氧化反应生成的,使咖啡豆由原来的果香转换成不愉快的气味,苯甲醛可成为咖啡豆品质变化的指标。贮藏后咖啡豆与贮藏前咖啡豆相比,出现新香气物质糖醛、庚醛、(E,E)-2,4-壬二烯和苯乙醛,随着温度上升,不断失水,发生焦糖化反应,戊糖转化为糖醛,得到深色泽的咖啡豆,糖醛有甜香、焦香的气味,庚醛和(E,E)-2,4-壬二烯醛赋予咖啡豆腥味和油脂风味,是由亚油酸氧化降解产生的,是活性较高的不饱和醛^[22,23],在60 °C贮藏期间检测到。苯乙醛具有甜味、巧克力味,醛类升高造成咖啡豆产生酸败气味,由于醛类物质阈值较低,因此对生咖啡豆贮藏期风味劣变贡献较大。

2.2.3 酮类物质

酮类物质是由脂肪氧化产生,其阈值范围远高于同分异构体醛类,对整体风味贡献小于醛类^[21]。羟基丁酮具有酸腐气味,呈逐渐增加趋势($0.36 \pm 0.03 \mu\text{g/g DW}$ 增加至 $0.52 \pm 0.02 \mu\text{g/g DW}$),表明生咖啡豆随贮藏时间增加、贮藏温度升高,样品风味品质逐渐劣变。甲氧基丙酮产生豆腥味,在咖啡豆加速贮藏后期出现。苯乙酮具有稳定令人愉悦的香气,在40 °C和50 °C贮藏期样品中未检测到,仅在60 °C加速贮藏后期检测到,15 d时含量为 $0.92 \pm 0.03 \mu\text{g/g DW}$,上述现象可能是由于温度较高时促进了样品贮藏期的氧化速度,因此仅在60 °C加速贮藏期样品中检测到苯乙酮。

2.1.4 酸类物质

酸类化合物对咖啡豆的口感和风味会产生较大影响,大多呈现不愉快的脂味、腐臭味,过高的酸类物质影响咖啡豆品质。生咖啡豆中含有大量乙酸,其带有酸涩味,在加速贮藏过程中明显增加,最高值为 $2.95\pm 1.07\ \mu\text{g/g DW}$ ($t=40\ ^\circ\text{C}$)。己酸具有甜味且含量逐渐增加,可能是由于不饱和脂肪酸的氧化产物又进一步氧化产生的。庚酸具有发酵香、果香,在贮藏后期产生,加速氧化过程中形成的香味对生咖啡豆气味保持具有一定的作用。苯甲酸主要是由于脂肪氧化产生,在加速贮藏温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ 时,脂肪氧化程度加强导致其含量升高,最高值为 $1.57\pm 0.02\ \mu\text{g/g DW}$ 。

2.1.5 酯类物质

酯类物质挥发性高且阈值低,易被人类所感知,因此对食品风味组成起着极其重要的作用。酯类物质具有芳香风味,由于脂肪酸和其他酸类物质与乙醇的酯化产生的,水杨酸甲酯、十六酸甲酯略有脂肪气味, $60\ ^\circ\text{C}$ 下贮藏15 d后含量升高,可能是由于甘油三酯在脂肪酶的作用下,水解产生游离脂肪酸,进而与乙醇作用形成的,醇类物质含量减少,酯类物质含量增加^[24]。 γ -丁内酯具有焦糖风味,在加速贮藏15 d时含量最高为 $1.65\pm 0.49\ \mu\text{g/g DW}$,C1-C10的酯类具有水果甜

香,长链酯类大多具有油脂风味,由于短链脂肪酸风味阈值较低,所以短链酯类对咖啡豆风味贡献较大。

2.1.6 烯炔类物质

萜烯类是最主要的芳香化合物,右旋柠檬烯、柠檬烯、 γ -松油烯、 β -蒎烯和薷烯为主要香气化合物,上述物质提供了果香,花香等关键香气,它们已在坚果中被发现为贡献较大的芳香成分。大部分烯炔类物质呈先升高后降低的趋势,可能是由于不饱和烯炔类物质化学性质不稳定,在加速贮藏过程中容易氧化分解,分解为醇类、醛类及酮类等小分子物质,进而导致产品风味品质改变。

2.1.7 酚类物质

本研究中共检测到苯酚和4-乙炔基愈创木酚两种酚类物质,酚类物质有助于焦香的形成,愈创木酚衍生物能够赋予特有的香草风味,而酚类物质是咖啡呈现丁香味的主要物质。4-乙炔基愈创木酚主要是在咖啡豆贮藏过程中阿魏酸脱羧而得到的^[25],加速贮藏温度越高,4-乙炔基愈创木酚含量越高,且在加速贮藏温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ 时,随着贮藏时间增加其含量逐渐增高,贮藏期20 d时,含量为 $0.93\pm 0.02\ \mu\text{g/g DW}$ 。烷炔类化合物是杂环化合物的中间体,对咖啡豆风味具有基底作用,但其阈值较高,对样品风味贡献较小^[26]。

表2 生咖啡豆在 $40\ ^\circ\text{C}$ 加速贮藏时挥发性成分定性定量分析表

Table 2 Volatile compounds identified and quantified in green coffee beans under accelerated storage conditions at $40\ ^\circ\text{C}$

序号	化合物种类	化合物名称	保留时间/min	化学式	保留指数	40 $^\circ\text{C}$ 不同贮藏时间挥发性成分含量/ $(\mu\text{g/g})$				
						0 d	5 d	10 d	15 d	20 d
1	醇类	乙醇	15.55	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	224.74	1.98 ± 0.68	3.68 ± 0.08	6.05 ± 0.12	4.44 ± 1.41	2.68 ± 0.42
2		2,3-丁二醇	35.72	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	1490.23	0.60 ± 0.11	0.52 ± 0.01	0.60 ± 0.04	0.84 ± 0.41	0.37 ± 0.14
3		异丙醇	35.92	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	1865.41	0.70 ± 0.52	1.03 ± 0.40	0.20 ± 0.03	0.47 ± 0.08	1.10 ± 0.15
4		戊醇	15.01	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	508.18	ND	ND	0.13 ± 0.03	0.20 ± 0.13	0.54 ± 0.22
5		苯乙醇	60.49	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	867.74	0.11 ± 0.16	1.10 ± 0.23	1.94 ± 0.49	0.43 ± 0.02	0.22 ± 0.08
6		庚醇	19.02	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	1583.42	ND	ND	ND	ND	ND
7		1-辛烯-3-醇	29.39	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	809.57	0.12 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.01
8	烷炔类	环庚烷	12.41	C_7H_{14}	855.01	0.32 ± 0.04	0.37 ± 0.36	0.20 ± 0.03	0.68 ± 0.02	0.19 ± 0.02
9		邻异丙基苯甲烷	15.65	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1028.53	2.13 ± 0.12	ND	0.35 ± 0.16	1.25 ± 0.28	1.00 ± 0.38
10		对异丙基苯甲烷	15.75	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1032.25	ND	ND	0.53 ± 0.27	2.06 ± 0.43	2.04 ± 0.49
11		2-甲基-丁烷	24.36	C_5H_{12}	585.38	0.07 ± 0.01	ND	1.01 ± 0.05	ND	0.19 ± 0.01
12	醛类	正丁醛	6.52	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	520.72	0.40 ± 0.03	0.46 ± 0.29	0.24 ± 0.04	0.19 ± 0.02	ND
13		己醛	6.64	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	1120.03	ND	0.63 ± 0.20	0.66 ± 0.46	1.39 ± 0.88	0.58 ± 0.06
14		庚醛	49.95	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	1243.15	ND	ND	ND	ND	ND
15		糖醛	28.33	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	6790.49	ND	ND	ND	ND	ND
16		苯乙醛	41.16	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	870.43	ND	ND	ND	ND	ND
17		壬醛	24.38	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	986.46	2.13 ± 0.65	0.28 ± 0.06	0.26 ± 0.06	0.48 ± 0.02	ND
18		苯甲醛	32.37	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	799.00	0.78 ± 0.36	0.38 ± 0.05	0.21 ± 0.12	0.59 ± 0.26	0.71 ± 0.01

转下页

接上页

19	(E,E)-2,4-壬二烯醛	13.82	C ₉ H ₁₄ O	1505.03	ND	ND	ND	ND	ND
20	β -蒎烯	6.88	C ₁₀ H ₁₆	1052.34	0.22±0.13	0.21±0.12	0.08±0.01	0.06±0.01	0.18±0.01
21	薷烯	8.55	C ₁₀ H ₁₆	1218.82	0.06±0.01	0.08±0.04	0.07±0.03	0.87±0.05	0.60±0.06
22	右旋柠檬烯	11.72	C ₁₀ H ₁₆	1090.16	0.47±0.21	0.25±0.13	0.69±0.36	0.86±0.02	0.56±0.16
23	柠檬烯	11.76	C ₁₀ H ₁₆	1092.93	0.78±0.25	0.25±0.13	0.50±0.29	0.67±0.47	0.47±0.02
24	反丁烯	38.28	C ₄ H ₈	600.91	ND	0.50±0.02	0.36±0.02	0.18±0.02	ND
25	戊烯	12.47	C ₅ H ₁₀	662.67	0.11±0.04	0.52±0.12	0.39±0.04	0.05±0.01	ND
26	古巴烯	32.37	C ₁₀ H ₁₆	1099.00	2.15±0.10	0.51±0.01	1.08±0.75	0.37±0.22	0.23±0.06
27	γ -松油烯	12.03	C ₁₀ H ₁₆	1114.87	ND	0.04±0.01	1.06±0.79	2.81±0.98	ND
28	2-乙基环丁酮	12.48	C ₆ H ₁₀ O	764.22	1.29±0.07	0.73±0.36	ND	ND	ND
29	羟基丁酮	16.09	C ₄ H ₈ O ₂	446.73	ND	ND	ND	0.21±0.01	0.22±0.02
30	吡咯烷酮	65.97	C ₄ H ₇ NO	473.20	ND	ND	ND	ND	ND
31	苯乙酮	41.56	C ₄ H ₈ NO	497.83	ND	ND	ND	ND	ND
32	甲氧基丙酮	67.65	C ₄ H ₈ O ₂	448.40	ND	ND	ND	ND	ND
33	乙酸	28.50	C ₂ H ₄ O ₂	214.61	1.40±0.55	0.86±0.66	0.62±0.15	1.03±0.13	1.51±0.06
34	3-甲基-丁酸	44.86	C ₅ H ₁₀ O ₂	512.86	3.45±0.3	3.17±0.12	1.18±0.81	3.68±0.16	3.36±0.29
35	3-甲基-2-丁酸	52.76	C ₅ H ₁₀ O ₂	514.74	ND	1.38±0.57	0.11±0.01	0.61±0.41	0.73±0.03
36	己酸	57.25	C ₆ H ₁₂ O ₂	1051.83	0.40±0.18	0.52±0.17	0.16±0.06	1.20±0.15	0.28±0.04
37	庚酸	63.78	C ₇ H ₁₄ O ₂	734.76	ND	ND	ND	ND	ND
38	戊酸	57.28	C ₅ H ₁₀ O ₂	965.64	3.03±0.65	1.40±0.85	1.18±0.80	0.54±0.05	0.18±0.01
39	Z,Z-9, 12-十八碳二烯酸	82.01	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2048.96	0.48±0.22	0.80±0.27	0.11±0.09	0.46±0.31	0.25±0.01
40	十六烷酸	77.88	C ₁₆ H ₃₄	1598.93	0.26±0.13	0.25±0.16	0.23±0.04	0.17±0.04	0.13±0.02
41	苯甲酸	78.31	C ₇ H ₆ O ₂	832.09	0.37±0.26	0.43±0.10	ND	ND	ND
42	油酸	76.46	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1884.84	ND	ND	ND	ND	ND
43	丙酸	34.48	C ₃ H ₆ O ₂	627.19	ND	ND	ND	ND	0.16±0.02
44	十八烷酸	79.10	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1859.11	ND	ND	ND	ND	0.06±0.02
45	10-十八烯酸甲酯	79.55	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2040.87	0.24±0.02	0.50±0.02	0.27±0.02	0.26±0.03	0.32±0.04
46	丁内酯	39.32	C ₄ H ₆ O ₂	402.41	0.95±0.25	0.97±0.02	0.62±0.05	0.96±0.12	0.71±0.04
47	10,13-十八二烯酸甲酯	80.54	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1886.55	2.11±0.10	ND	0.10±0.02	0.71±0.03	0.31±0.01
48	十六烷酸甲酯	74.06	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1618.64	0.04±0.02	0.13±0.01	ND	0.27±0.06	0.31±0.01
49	水杨酸甲酯	50.41	C ₈ H ₈ O ₃	1773.11	ND	ND	ND	NDN	ND
50	9-十八烯酸(Z)-甲酯	79.78	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	2175.87	ND	ND	ND	0.24±0.02	0.24±0.02
51	9,12-十八二烯酸甲酯	80.77	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1896.53	ND	ND	ND	0.27±0.02	0.79±0.01
52	苯酚	66.56	C ₆ H ₅ OH	796.50	0.16±0.17	0.13±0.02	ND	ND	ND
53	4-乙烯基愈创木酚	73.21	C ₉ H ₁₀ O ₂	1006.57	ND	ND	ND	ND	ND
54	咖啡因	78.37	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	986.65	0.18±0.04	0.37±0.24	0.39±0.02	0.41±0.02	0.49±0.01
55	异丙烯基甲苯	27.06	C ₁₀ H ₁₂	1471.90	ND	ND	0.36±0.02	ND	ND

表3 生咖啡豆在50 °C加速贮藏时挥发性成分定性定量分析表

Table3 Volatile compounds identified and quantified in green coffee beans under accelerated storage conditions at 50 °C

序号	化合物种类	化合物名称	保留时间/min	化学式	保留指数	50 °C 不同贮藏时间挥发性成分含量/(μg/g)				
						0 d	5 d	10 d	15 d	20 d
1	醇类	乙醇	15.55	C ₂ H ₆ O	224.74	1.98±0.68	1.76±0.55	0.90±0.43	0.87±0.02	0.84±0.28
2		2,3-丁二醇	35.72	C ₄ H ₁₀ O ₂	1490.23	0.60±0.11	0.34±0.13	ND	ND	ND
3		异丙醇	35.92	C ₃ H ₈ O	1865.41	0.70±0.52	0.29±0.02	0.12±0.02	0.11±0.01	0.12±0.01
4		戊醇	15.01	C ₅ H ₁₂ O	508.18	ND	ND	ND	0.36±0.11	0.61±0.35
5		苯乙醇	60.49	C ₈ H ₁₀ O	867.74	0.11±0.16	ND	ND	ND	ND
6		庚醇	19.02	C ₇ H ₁₆ O	1583.42	ND	ND	ND	ND	ND
7		1-辛烯-3-醇	29.39	C ₈ H ₁₆ O	809.57	0.12±0.02	ND	ND	ND	0.23±0.02
8	烷烃类	环庚烷	12.41	C ₇ H ₁₄	855.01	0.32±0.04	0.21±0.10	0.17±0.02	0.18±0.01	0.19±0.01
9		邻异丙基苯甲烷	15.65	C ₁₀ H ₁₄	1028.53	2.13±0.12	0.80±0.02	ND	ND	0.22±0.02
10		对异丙基苯甲烷	15.75	C ₁₀ H ₁₄	1032.25	ND	0.51±0.34	0.98±0.61	0.10±0.03	0.87±0.54
11		2-甲基-丁烷	24.36	C ₅ H ₁₂	585.38	0.07±0.01	0.20±0.01	0.25±0.01	0.28±0.02	ND
12	醛类	正丁醛	6.52	C ₄ H ₈ O	520.72	0.40±0.03	ND	ND	ND	0.73±0.11
13		己醛	6.64	C ₆ H ₁₂ O	613.33	ND	0.25±0.05	2.27±0.30	2.40±0.72	2.01±0.40
14		庚醛	49.95	C ₇ H ₁₄ O	1243.15	ND	ND	ND	ND	ND
15		糖醛	28.33	C ₅ H ₄ O ₂	6790.49	ND	ND	ND	ND	0.35±0.02
16		苯乙醛	41.16	C ₈ H ₈ O	870.43	ND	0.03±0.01	0.05±0.02	1.29±0.13	2.10±0.08
17		壬醛	24.38	C ₉ H ₁₈ O	986.46	2.13±0.65	1.05±0.14	1.85±0.66	0.02±0.01	0.48±0.03
18		苯甲醛	32.37	C ₇ H ₆ O	799.00	0.78±0.36	0.15±0.09	0.73±0.35	0.35±0.05	1.42±0.59
19		(E,E)-2,4-壬二烯醛	13.82	C ₉ H ₁₄ O	1505.03	ND	ND	ND	ND	ND
20	烯烃类	β-蒎烯	6.88	C ₁₀ H ₁₆	1052.34	0.22±0.13	0.57±0.44	1.01±0.02	1.14±0.65	0.58±0.27
21		薐烯	8.55	C ₁₀ H ₁₆	1218.82	0.06±0.01	0.32±0.07	0.53±0.08	1.49±0.83	1.46±0.16
22		右旋柠檬烯	11.72	C ₁₀ H ₁₆	1090.16	0.47±0.21	2.36±0.33	1.41±0.02	0.86±0.07	0.60±0.06
23		柠檬烯	11.76	C ₁₀ H ₁₆	1092.93	0.78±0.25	2.36±0.33	1.25±0.06	1.00±0.01	0.53±0.02
24		反丁烯	38.28	C ₄ H ₈	600.91	ND	0.15±0.04	0.47±0.20	0.53±0.02	0.86±0.02
25		戊烯	12.47	C ₅ H ₁₀	662.67	0.11±0.04	ND	ND	ND	ND
26		古巴烯	32.37	C ₁₀ H ₁₆	1099.00	2.15±0.10	0.27±0.16	0.23±0.03	0.09±0.01	0.23±0.02
27		γ-松油烯	12.03	C ₁₀ H ₁₆	1114.87	ND	0.16±0.03	ND	0.39±0.01	0.46±0.17
28	酮类	2-乙基环丁酮	12.48	C ₆ H ₁₀ O	764.22	1.29±0.07	0.21±0.10	0.61±0.04	0.67±0.02	0.72±0.01
29		羟基丁酮	16.09	C ₄ H ₈ O ₂	446.73	ND	0.20±0.06	0.27±0.01	0.30±0.01	0.34±0.02
30		吡咯烷酮	65.97	C ₄ H ₇ NO	473.20	ND	ND	ND	ND	ND
31		苯乙酮	41.56	C ₄ H ₈ NO	497.83	ND	ND	ND	ND	ND
32		甲氧基丙酮	67.65	C ₄ H ₈ O ₂	448.40	ND	ND	ND	ND	ND
33	酸类	乙酸	28.50	C ₂ H ₄ O ₂	214.61	1.40±0.55	0.40±0.18	1.77±0.65	0.15±0.03	1.05±0.04
34		3-甲基-丁酸	44.86	C ₅ H ₁₀ O ₂	512.86	3.45±0.3	1.75±1.15	5.85±0.65	0.42±0.22	2.93±0.10
35		3-甲基-2-丁酸	52.76	C ₅ H ₁₀ O ₂	514.74	ND	0.34±0.18	2.38±1.16	0.02±0.01	0.49±0.02
36		己酸	57.25	C ₆ H ₁₂ O ₂	1051.83	0.40±0.18	0.22±0.08	1.47±0.61	0.19±0.12	0.28±0.04
37		庚酸	63.78	C ₇ H ₁₄ O ₂	734.76	ND	0.70±0.02	ND	ND	ND
38		戊酸	57.28	C ₅ H ₁₀ O ₂	965.64	3.03±0.65	0.36±0.03	0.46±0.18	0.55±0.02	0.59±0.02
39		Z, Z-9, 12-十八碳二烯酸	82.01	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2048.96	0.48±0.22	0.07±0.03	0.23±0.10	0.20±0.04	0.30±0.03

转下页

接上页

40	十六烷酸	77.88	C ₁₆ H ₃₄	1598.93	0.26±0.13	0.35±0.06	0.69±0.18	0.08±0.01	0.04±0.01
41	苯甲酸	78.31	C ₇ H ₆ O ₂	832.09	0.37±0.26	0.25±0.01	0.09±0.01	0.11±0.03	0.24±0.10
42	油酸	76.46	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1884.84	ND	ND	0.60±0.02	ND	ND
43	丙酸	34.48	C ₃ H ₆ O ₂	627.19	ND	0.10±0.03	ND	ND	ND
44	十八烷酸	79.10	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1859.11	ND	ND	ND	ND	0.16±0.03
45	10-十八烯酸甲酯	79.55	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2040.87	0.24±0.02	ND	0.36±0.02	ND	ND
46	丁内酯	39.32	C ₄ H ₆ O ₂	402.41	0.95±0.25	0.42±0.23	0.89±0.07	0.99±0.01	0.77±0.07
47	酯类 10,13-十八二烯酸甲酯	80.54	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1886.55	2.11±0.10	ND	ND	ND	ND
48	十六烷酸甲酯	74.06	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1618.64	0.04±0.02	ND	0.07±0.01	0.44±0.02	ND
49	水杨酸甲酯	50.41	C ₈ H ₈ O ₃	1773.11	ND	ND	ND	ND	ND
50	9-十八烯酸(Z)-甲酯	79.78	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	2175.87	ND	ND	0.26±0.03	0.21±0.04	0.35±0.01
51	9,12-十八二烯酸甲酯	80.77	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1896.53	ND	0.09±0.01	1.59±0.01	1.64±0.07	1.62±0.02
52	酚类 苯酚	66.56	C ₆ H ₅ OH	796.50	0.16±0.17	0.11±0.01	ND	ND	ND
53	4-乙烯基愈创木酚	73.21	C ₉ H ₁₀ O ₂	1006.57	ND	0.06±0.01	ND	ND	ND
54	其他类 咖啡因	78.37	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	986.65	0.18±0.04	0.40±0.01	0.41±0.29	0.54±0.02	0.89±0.35
55	异丙烯基甲苯	27.06	C ₁₀ H ₁₂	1471.90	ND	0.47±0.24	0.13±0.07	0.20±0.01	0.22±0.02

表4 生咖啡豆在60 °C加速贮藏时挥发性成分定性定量分析表

Table 4 Volatile compounds identified and quantified in green coffee beans under accelerated storage conditions at 60 °C

序号	化合物种类	化合物名称	保留时间/min	化学式	保留指数	60 °C 不同贮藏时间挥发性成分含量/(μg/g)				
						0 d	5 d	10 d	15 d	20 d
1	醇类	乙醇	15.55	C ₂ H ₆ O	224.74	1.98±0.68	0.57±0.17	0.54±0.02	0.47±0.02	0.32±0.03
2		2,3-丁二醇	35.72	C ₄ H ₁₀ O ₂	1490.23	0.60±0.11	0.69±0.12	ND	ND	ND
3		异丙醇	35.92	C ₃ H ₈ O	1865.41	0.70±0.52	0.24±0.07	0.19±0.01	0.07±0.01	0.13±0.02
4		戊醇	15.01	C ₅ H ₁₂ O	508.18	ND	0.31±0.01	0.46±0.02	0.55±0.02	0.64±0.04
5		苯乙醇	60.49	C ₈ H ₁₀ O	867.74	0.11±0.16	0.06±0.01	ND	ND	ND
6		庚醇	19.02	C ₇ H ₁₆ O	1583.42	ND	ND	ND	0.71±0.02	ND
7		1-辛烯-3-醇	29.39	C ₈ H ₁₆ O	809.57	0.12±0.02	0.06±0.01	ND	ND	ND
8	烷烃类	环庚烷	12.41	C ₇ H ₁₄	855.01	0.32±0.04	0.31±0.04	0.10±0.01	0.18±0.01	0.19±0.01
9		邻异丙基苯甲烷	15.65	C ₁₀ H ₁₄	1028.53	2.13±0.12	0.53±0.28	0.54±0.19	0.20±0.01	0.85±0.49
10		对异丙基苯甲烷	15.75	C ₁₀ H ₁₄	1032.25	ND	0.79±0.10	0.56±0.05	ND	0.67±0.15
11		2-甲基-丁烷	24.36	C ₅ H ₁₂	585.38	0.07±0.01	ND	0.37±0.03	0.45±0.02	0.51±0.01
12	醛类	正丁醛	6.52	C ₄ H ₈ O	520.72	0.40±0.03	ND	ND	0.03±0.01	0.51±0.04
13		己醛	6.64	C ₆ H ₁₂ O	613.33	ND	0.70±0.12	3.43±0.45	4.37±0.17	4.18±0.09
14		庚醛	49.95	C ₇ H ₁₄ O	1243.15	ND	ND	0.28±0.01	ND	0.11±0.02
15		糖醛	28.33	C ₅ H ₄ O ₂	6790.49	ND	ND	0.32±0.09	0.46±0.02	0.52±0.20
16		苯乙醛	41.16	C ₈ H ₈ O	870.43	ND	0.05±0.01	1.33±0.42	0.25±0.03	1.16±0.13
17		壬醛	24.38	C ₉ H ₁₈ O	986.46	2.13±0.65	0.24±0.04	0.22±0.02	0.13±0.02	0.12±0.02
18		苯甲醛	32.37	C ₇ H ₆ O	799.00	0.78±0.36	0.37±0.04	1.08±0.45	1.24±0.59	1.90±0.51
19		(E,E)-2,4-壬二烯醛	13.82	C ₉ H ₁₄ O	1505.03	ND	ND	ND	ND	0.12±0.01

转下页

接上页

20	β -蒎烯	6.88	C ₁₀ H ₁₆	1052.34	0.22±0.13	0.51±0.04	0.20±0.02	0.48±0.03	0.53±0.02
21	萜烯	8.55	C ₁₀ H ₁₆	1218.82	0.06±0.01	0.45±0.16	0.59±0.12	1.89±0.78	0.74±0.10
22	右旋柠檬烯	11.72	C ₁₀ H ₁₆	1090.16	0.47±0.21	0.76±0.03	0.97±0.12	0.45±0.02	1.30±0.09
23	柠檬烯	11.76	C ₁₀ H ₁₆	1092.93	0.78±0.25	0.68±0.02	0.69±0.01	0.72±0.03	2.81±0.15
24	反丁烯	38.28	C ₄ H ₈	600.91	ND	0.15±0.02	ND	0.44±0.08	0.34±0.03
25	戊烯	12.47	C ₅ H ₁₀	662.67	0.11±0.04	ND	ND	ND	ND
26	古巴烯	32.37	C ₁₀ H ₁₆	1099.00	2.15±0.10	0.28±0.01	0.30±0.02	0.69±0.08	0.57±0.01
27	γ -松油烯	12.03	C ₁₀ H ₁₆	1114.87	ND	0.61±0.02	0.48±0.02	0.45±0.03	0.27±0.04
28	2-乙基环丁酮	12.48	C ₆ H ₁₀ O	764.22	1.29±0.07	0.31±0.04	0.38±0.01	0.92±0.04	1.00±0.02
29	羟基丁酮	16.09	C ₄ H ₈ O ₂	446.73	ND	0.36±0.03	0.44±0.03	0.48±0.03	0.52±0.02
30	吡咯烷酮	65.97	C ₄ H ₇ NO	473.20	ND	ND	ND	ND	0.17±0.02
31	苯乙酮	41.56	C ₄ H ₈ NO	497.83	ND	ND	ND	0.92±0.03	0.18±0.01
32	甲氧基丙酮	67.65	C ₄ H ₈ O ₂	448.40	ND	ND	ND	0.06±0.02	0.08±0.02
33	乙酸	28.50	C ₂ H ₄ O ₂	214.61	1.40±0.55	0.54±0.04	2.95±1.07	1.93±0.59	1.46±0.82
34	3-甲基-丁酸	44.86	C ₅ H ₁₀ O ₂	512.86	3.45±0.3	2.68±0.81	0.85±0.06	0.24±0.16	2.04±0.13
35	3-甲基-2-丁酸	52.76	C ₅ H ₁₀ O ₂	514.74	ND	0.54±0.13	1.33±0.65	1.22±0.19	0.37±0.02
36	己酸	57.25	C ₆ H ₁₂ O ₂	1051.83	0.40±0.18	0.40±0.25	0.96±0.67	1.01±0.52	2.09±0.06
37	庚酸	63.78	C ₇ H ₁₄ O ₂	734.76	ND	ND	0.16±0.02	ND	0.45±0.02
38	戊酸	57.28	C ₅ H ₁₀ O ₂	965.64	3.03±0.65	0.32±0.01	0.30±0.07	0.26±0.05	0.20±0.01
39	Z, Z-9, 12-十八碳二烯酸	82.01	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2048.96	0.48±0.22	0.05±0.02	1.28±0.04	0.41±0.05	0.47±0.01
40	十六烷酸	77.88	C ₁₆ H ₃₄	1598.93	0.26±0.13	0.30±0.02	0.24±0.05	0.18±0.02	0.12±0.01
41	苯甲酸	78.31	C ₇ H ₆ O ₂	832.09	0.37±0.26	0.28±0.01	1.43±0.42	1.48±0.03	1.57±0.02
42	油酸	76.46	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1884.84	ND	ND	0.53±0.03	0.05±0.01	0.24±0.02
43	丙酸	34.48	C ₃ H ₆ O ₂	627.19	ND	ND	ND	ND	0.11±0.01
44	十八烷酸	79.10	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1859.11	ND	ND	ND	ND	ND
45	10-十八烯酸甲酯	79.55	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2040.87	0.24±0.02	ND	ND	ND	ND
46	丁内酯	39.32	C ₄ H ₆ O ₂	402.41	0.95±0.25	0.55±0.10	1.30±0.06	1.65±0.49	0.76±0.03
47	10,13-十八二烯酸甲酯	80.54	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1886.55	2.11±0.10	ND	ND	ND	ND
48	十六烷酸甲酯	74.06	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1618.64	0.04±0.02	0.24±0.02	0.26±0.01	0.35±0.02	0.41±0.02
49	水杨酸甲酯	50.41	C ₈ H ₈ O ₃	1773.11	ND	ND	ND	ND	0.97±0.02
50	9-十八烯酸(Z)-甲酯	79.78	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	2175.87	ND	ND	1.08±0.74	1.80±0.03	1.90±0.02
51	9,12-十八二烯酸甲酯	80.77	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1896.53	ND	ND	1.82±0.04	2.03±0.02	2.04±0.05
52	苯酚	66.56	C ₆ H ₅ OH	796.50	0.16±0.17	0.07±0.01	0.09±0.01	0.24±0.09	0.31±0.02
53	4-乙基愈创木酚	73.21	C ₉ H ₁₀ O ₂	1006.57	ND	0.04±0.01	0.23±0.02	0.36±0.01	0.93±0.02
54	咖啡因	78.37	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	986.65	0.18±0.04	0.20±0.01	1.84±0.61	1.88±0.02	1.96±0.06
55	异丙烯基甲苯	27.06	C ₁₀ H ₁₂	1471.90	ND	ND	0.88±0.02	0.56±0.03	0.47±0.02

2.1.8 各类挥发性化合物含量变化规律分析

图2a~c所示为不同贮藏条件下样品中主要挥发性化合物的含量对比图,依次为醇类、烷烃类、醛类、烯烃类、酮类、酸类、酯类、酚类及其他类物质。从图中可看出,酸类物质受加速贮藏温度和时间影响较大,随着贮藏时间的延长,酸类物质含量呈现先增加后减少的趋势,贮藏温度越多,酸类物质含量增加速率越快,最大值为13.55 $\mu\text{g/g DW}$ ($t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$,贮藏时

间10 d); 醛类物质呈先减小后增大的趋势,贮藏温度越高,增加速率越快,60 $^{\circ}\text{C}$ 贮藏20 d时醛类物质含量最高为8.21 $\mu\text{g/g DW}$;在贮藏温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 时,酮类物质含量变化幅度较大,由1.88 $\mu\text{g/g DW}$ 下降到0.72 $\mu\text{g/g DW}$,而在贮藏温度为40 $^{\circ}\text{C}$ 和60 $^{\circ}\text{C}$ 时变化不明显。生咖啡豆贮藏过程中由于脂质氧化,会形成小分子醛类、酮类及酸类物质,进而使其产生酸败异味,影响产品感官风味品质。在贮藏过程中酸类、醛类物

质变化显著,尤以己醛、苯乙醛、苯甲醛、糠醛、乙酸、己酸、苯甲酸变化最为显著,初步推测其可能为咖啡豆产生酸败气味的诱因。不同的贮藏条件所得样品中挥发性物质的种类和含量不同,酯类物质整体上呈逐渐增加趋势,贮藏温度越高,增加速率越快,50℃贮藏15 d时酯类物质含量最高为0.81 μg/g DW。酚类物质如绿原酸受热分解形成阿魏酸,又进一步脱羧形成酚类物质,贮藏温度为60℃时其含量逐渐增加。赵泽伟等^[20]探讨薏仁饮料在37℃贮藏35 d,其中醇、醛、酮、酸类对薏仁饮料贮藏期间风味劣变影响较大,氧化过程产生的醛、酮和酸等挥发性化合物加剧风味品质劣变,本文中生咖啡豆贮藏期醛、酮类化合物变化亦为导致其风味劣变的主要原因。综上,本文初步探明了生咖啡豆贮藏过程中挥发性物质的变化规律,下一步将采用电子鼻技术对其气味组成进行分析。

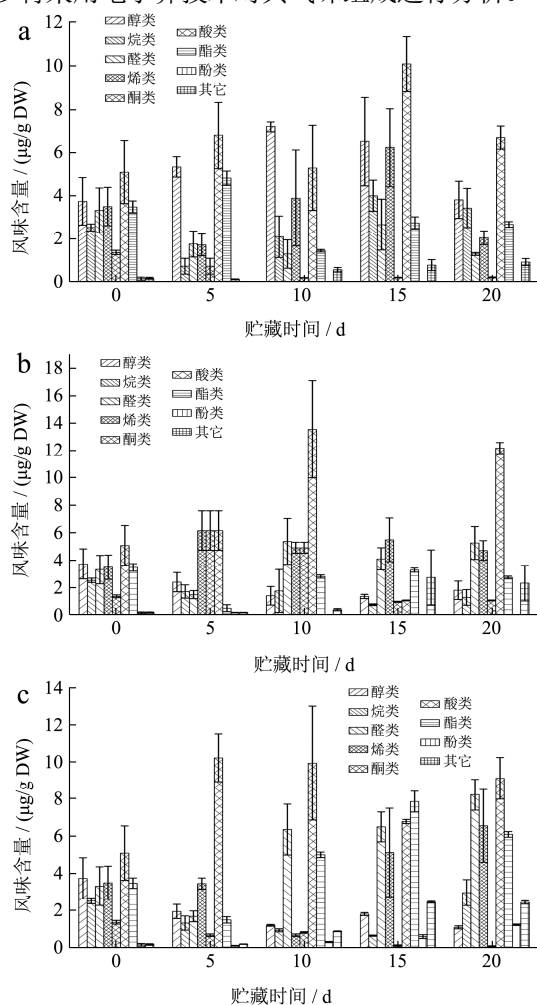


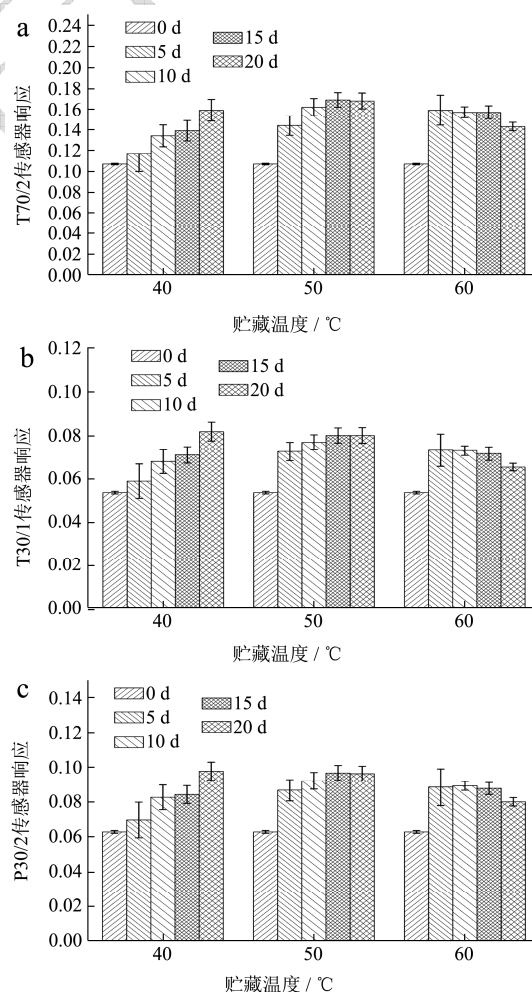
图2 生咖啡豆在不同加速贮藏温度下各类挥发性物质含量变化柱状图

Fig.2 Changes of volatile components content of green coffee beans under different storage temperatures

注: a: 40℃; b: 50℃; c: 60℃。

2.2 电子鼻分析

电子鼻技术具有操作简单、速度快、样品前处理少及成本低等优点,已被广泛用于食品的快速检测及质量控制中^[27,28]。如图3a~f所示为不同贮藏条件下生咖啡豆样品对电子鼻传感器的特征响应值,六个传感器分别为T70/2、T30/1、P30/2、PA/2、LY2/gCT和LY2/AA,由于传感器敏感材料与不同气体发生作用,导致不同传感器对不同贮藏时期的咖啡豆响应值有明显的差异,从图中可看出,在加速贮藏温度为40℃时,随着贮藏时间(0 d~20 d)的增加,传感器响应值逐渐增大,这一结果与气质联用分析结果相一致,即加速贮藏过程中脂质氧化诱导产生的小分子醛类、酮类含量逐渐增加;在加速贮藏温度为50℃时,传感器响应值变化趋势与贮藏温度40℃时相一致,呈逐渐增加的趋势后趋于平衡;在贮藏温度为60℃,贮藏时间0 d~10 d时,各传感器响应值均逐渐增加,从10 d~20 d时,传感器响应值逐渐减小,与气质联用结果相一致,可能是由于在加速贮藏温度偏高时,酸类化合物含量先增大后减小,其对传感器响应较敏感所致。



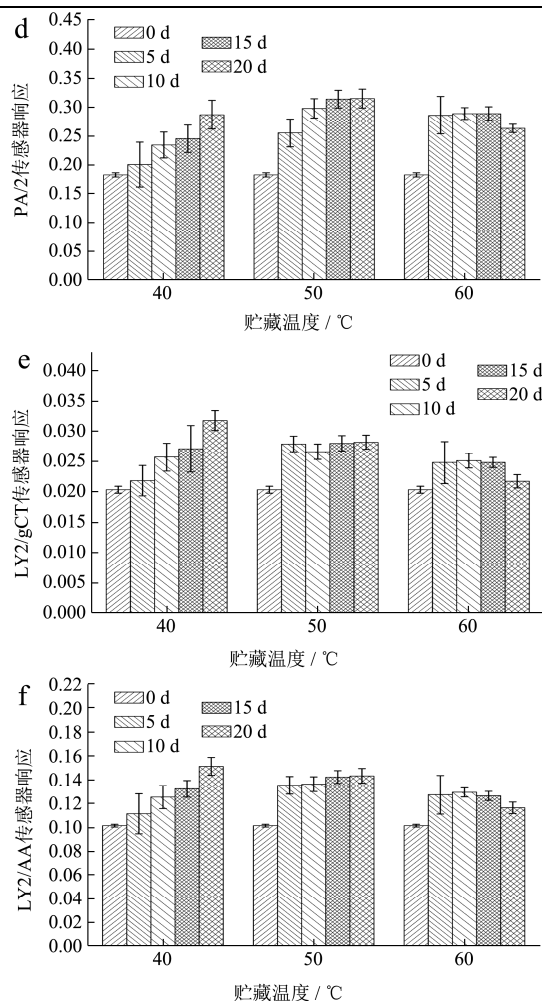


图3 电子鼻传感器对不同贮藏期间生咖啡豆的特征响应值

Fig.3 Response values of six sensors from electronic nose for green coffee beans under different storage conditions

注: a: T70/2; b: T30/1; c: P30/2; d: PA/2; e: LY2/gCT; f: LY2/AA。

为进一步解析生咖啡豆样品在贮藏过程中挥发物化合物对电子鼻传感器的响应规律,阐明样品在二维空间的分布特征,本研究采用PCA对样品在贮藏过程中电子鼻响应值进行降维处理,数据矩阵为15个样品×6个传感器,如图4a~c所示为样品在加速贮藏温度分布为40 °C、50 °C和60 °C时的PCA得分投影图,从图中可看出,PC1的得分贡献率均超过99.0%以上,表明主成分分析降维处理基本上提取了原始数据的全部信息,在PC1方向上,从右向左依次为加速贮藏处理0 d、5 d、10 d、15 d和20 d的样品,在贮藏温度为40 °C和50 °C时,大多数的处理0 d和5 d样品在PC1正方向上,处理10 d、15 d和20 d样品在PC1负方向上,结合PC2方向投影分析,样品能够较好的区分且各自聚为一类。当贮藏温度为60 °C时,不同贮藏时间样品亦各自聚为一类,与在40 °C和50 °C处理样品相比更为紧密,初始样品位于第四象限,处理5 d样品位于第三象限,处

理10 d、15 d和20 d样品位于第二象限。不同贮藏温度下样品电子鼻数据的PCA分布结果有差异,表明其在挥发性成分上与其他样品有差异,贮藏时间与温度可改变样品的挥发性物质组成方式,电子鼻的主成分分析可很好地区分其气味变化,这一结果和HS-SPME-GC/MS分析挥发性成分结果一致。王朝阳等^[29]利用电子鼻技术区分罐头的贮藏时间,贮藏时间越长罐头挥发性风味物质变化越大,距离其他样品越远,电子鼻可直观比较不同贮藏时间样品品质的差异。

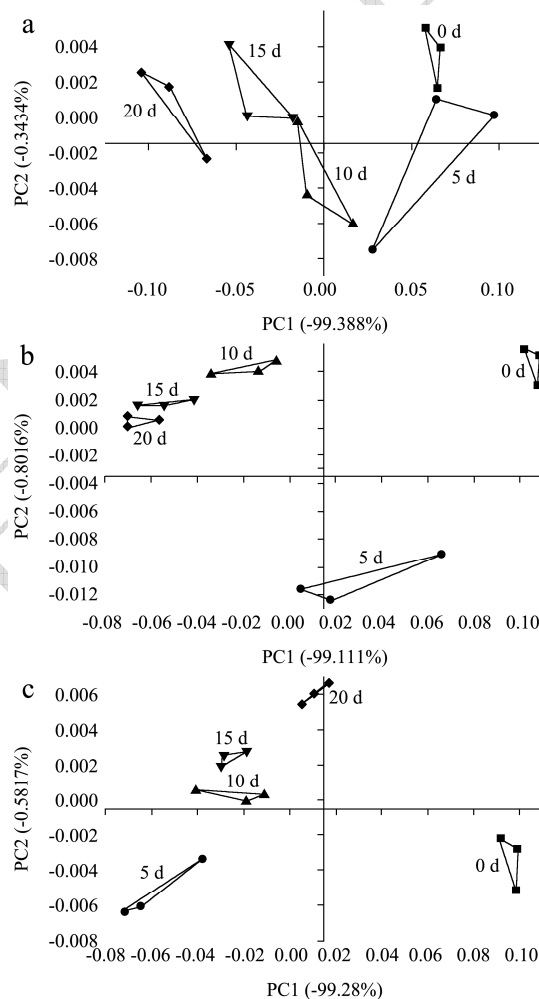


图4 不同贮藏条件下生咖啡豆样品电子鼻数据矩阵的主成分分析图

Fig. 4 PCA analysis of green coffee beans using electronic nose data matrix as input variables under different storage conditions

注: a: 40 °C; b: 50 °C; c: 60 °C。

3 结论

通过烘箱加速氧化法对生咖啡豆样品进行加速贮藏处理(温度分别为40 °C、50 °C和60 °C),采用HS-SPME/GC-MS和电子鼻技术结合主成分分析对贮藏过程中挥发性成分含量、组成及变化规律进行分析,

研究发现:生咖啡豆贮藏过程不同阶段样品中共检测到56种挥发性化合物,主要为醇类、醛类、酸类、酮类、酯类、烯烃类及酚类等,总离子流色谱图表明60℃加速贮藏20 d样品中挥发性物质色谱峰强度大于40℃和50℃处理样品。加速贮藏过程中脂质氧化诱导产生小分子醛、酮及酸类化合物,贮藏温度越高,挥发性物质含量增加速率越快,且酸类、醛类物质变化显著,咖啡豆贮藏前到60℃贮藏结束后,酸、酮类化合物变化范围分别为21.06%~26.52%和13.72%~25.46%,其中己醛、苯乙醛、糠醛、己酸、苯甲酸变化最为显著,初步推测其可能是生咖啡豆贮藏期产生酸败气味的主要原因。电子鼻分析结果表明在贮藏温度为40℃和50℃时,传感器响应值呈现逐渐增大后趋于平缓的趋势,而在60℃时先增大后减小,推测可能由于加速贮藏温度偏高时,酸类化合物含量先增大后减小,产生具有刺激性气味的酸,其对传感器响应较敏感所致。电子鼻传感器数据矩阵结合主成分分析可将贮藏期不同阶段样品在二维得分投影图上区分开,各自聚为一类,且60℃处理下样品聚集更为紧密,与HS-SPME-GC/MS中挥发性成分含量变化结果相一致。因此,本研究可为咖啡豆贮藏加工工艺的改进及产品质量控制提供理论基础,亦为后期咖啡豆产品的品质提升提供理论依据。

参考文献

- [1] Cheng B, Furtado A, Smyth H E, et al. Influence of genotype and environment on coffee quality [J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 57: 20-30
- [2] Narita Y, Inouye K. Review on utilization and composition of coffee silver skin [J]. Food Research International, 2014, 61: 16-22
- [3] Dong W J, Tan L H, Zhao J P. Characterization of fatty acid, amino acid and volatile compositions and bioactive components of seven coffee (*Coffea robusta*) cultivars grown in Hainan province, China [J]. Molecules, 2015, 20: 16687-16708
- [4] Lee L W, Cheong M W, Curran P, et al. Coffee fermentation and flavor: an intricate and delicate relationship [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 182-191
- [5] Esquivel P, Jiménez V M. Functional properties of coffee and coffee by-products [J]. Food Research International, 2012, 46: 488-495
- [6] Yang W J, Yu J, Pei F, et al. Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME-GC-MS and electronic nose [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 860-866
- [7] Dong W J, Zhao J P, Hu R S, et al. Differentiation of Chinese Robusta coffees according to species, using a combined electronic nose and tongue, with the aid of chemometrics [J]. Food Chemistry, 2017, 229: 743-751
- [8] 董文江,杨静园,陆敏泉,等.热泵干燥对生咖啡豆活性物质和挥发性成分的影响研究[J].现代食品科技,2016,32:141-149
- [9] DONG Wen-jiang, YANG Jing-yuan, LU Min-quan, et al. Effect of heat pump drying on the bioactive components and volatile compounds in green coffee beans [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32: 141-149
- [9] 董文江,张丰,赵建平,等.云南地区烘焙咖啡豆的风味指纹图谱研究[J].热带作物学报,2015,36:1903-1911
- [9] DONG Wen-jiang, ZHANG Feng, ZHAO Jian-ping, et al. Application of electronic nose system coupled with HS-SPME-GC/MS for characterization of aroma fingerprint of roasted coffee beans from different cultivation regions in Yunnan province [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2015, 36: 1903-1911
- [10] 杜萍,陈振佳,杨芳,等.基于顶空气相色谱-离子迁移谱技术的生咖啡豆快速鉴别方法[J].食品科学,2019,40:228-233
- [10] DU Ping, CHEN Zhen-jia, YANG Fang, et al. A rapid method for the discrimination of different varieties of green coffee beans by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Food Science, 2019, 40: 228-233
- [11] 弘子姗,谭超,苗玥,等.基于顶空气相色谱-离子迁移谱的不同产地咖啡挥发性有机物指纹图谱分析[J].食品科学,1-14[2020-03-30]
- [11] HONG Zi-shan, TAN Chao, MIAO Yue, et al. Analysis of volatile organic compounds (VOCs) fingerprint of coffee from different origins based on headspace-gas-chromatography ion-mobility spectrometry (HS-GC-IMS) [J]. Food Science, 1-14[2020-03-30]
- [12] Rendón M Y, De Jesus Garcia Salva T, Bragagnolo N. Impact of chemical changes on the sensory characteristics of coffee beans during storage [J]. Food Chemistry, 2014, 147: 279-286
- [13] Bröhan M, Huybrighs T, Wouters C, et al. Influence of storage conditions on aroma compounds in coffee pads using static headspace GC-MS [J]. Food Chemistry, 2009, 116: 480-483
- [14] Toci A T, Neto V J M F, Torres A G, et al. Changes in triacylglycerols and free fatty acids composition during storage of roasted coffee [J]. LWT-Food Science and

- Technology, 2013, 50: 581-590
- [15] Kebede B T, Grauwet T, Magpusao J, et al. Chemical changes of thermally sterilized broccoli puree during shelf-life: Investigation of the volatile fraction by fingerprint-kinetics [J]. Food Research International, 2015, 67: 264-271
- [16] Franklin L M, Chapman D M, King E S, et al. Chemical and sensory characterization of oxidative changes in roasted almonds undergoing accelerated shelf life [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65: 2549-2563
- [17] Dong W J, Hu L S, Long Y Z, et al. Comparative evaluation of the volatile profiles and taste properties of roasted coffee beans as affected by drying method and detected by electronic nose, electronic tongue, and HS-SPME-GC-MS [J]. Food Chemistry, 2019, 272: 723-731
- [18] Lee L W, Tay G Y, Cheong M W, et al. Modulation of the volatile and non-volatile profiles of coffee fermented with *Rarrowia lipolytica*: I. Green coffee [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 77: 225-232
- [19] Yang N, Liu C J, Liu X K, et al. Determination of volatile marker compounds of common coffee roast defects [J]. Food Chemistry, 2016, 211: 206-214
- [20] 赵泽伟,丁筑红,许培振,等.基于 SPME-GC-MS 和电子鼻分析方法分析薏仁饮料贮藏过程风味化合物变化[J].食品科学,2018,39(14):276-281
- ZHAO Ze-wei, DING Zhu-hong, XU Pei-zhen, et al. Change of flavor compounds in coix seed beverage during storage analyzed by SPME-GC-MS and electronic noses [J]. Food Science, 2019, 39(14): 276-281
- [21] 孙莹,苗榕芯,江连洲.电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析贮存条件对马铃薯面包挥发性成分的影响[J].食品科学,2019,40:222-228
- SUN Ying, MIAO Rong-xin, JIANG Lian-zhou. Analysis of volatile components of potato bread under different storage conditions by electronic nose combined with HS-SPME-GC-MS [J]. Food Science, 2019, 40: 222-228
- [22] Caporaso N, Whitworth M B, Cui C H, et al. Variability of single bean coffee volatile compounds of Arabica and robusta roasted coffees analysed by SPME-GC-MS [J]. Food Research International, 2018, 108: 628-640
- [23] 李会晓,梁晋维,宋莹蕾,等.控制热氧化冷榨芝麻油的脂肪酸组成及挥发性成分分析[J].现代食品科技,2016,32:276-282
- LI Hui-xiao, LIANG Jin-wei, SONG Ying-lei, et al. Analysis of fatty acid composition and volatile components in cold-pressed sesame oil after controlled thermal oxidation [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32: 276-282
- [24] 郭豪宁,赵玉华,常学东.超高压对峰甘板栗风味物质及理化性状的影响[J].食品安全质量检测学报,2016,7:3692-3702
- GUO Hao-ning, ZAO Yu-hua, CHANG Xue-dong. Effect of ultra high pressure on flavor compounds and physicochemical properties of peak sweet chestnut [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7: 3692-3702
- [25] 莫新良,徐岩,范文来.黄酒储存期间 4-乙炔基愈创木酚和香草醛的变化及影响因素[J].食品与发酵工业,2016,42:29-34
- MO Xin-liang, XU Yan, FAN Wen-lai. Evolution of 4-vinylguaiacol and vanillin as well as factors affected its change during the storage of Chinese rice wines [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42: 29-34
- [26] 王勇勤,郭新,黄笠原,等.基于电子鼻和气相色谱-质谱联用技术分析不同贮藏时间羊肉火腿香气成分[J].食品科学,2019,40:215-221
- WANG Yong-qin, GUO Xin, HUANG Li-yuan, et al. Analysis of volatile compounds of mutton ham with different storage times based on electronic nose and gas chromatography-mass spectroscopy [J]. Food Science, 2019, 40: 215-221
- [27] Ghasemi-Varnamkhasti M, Apetrei C, Lozano J, et al. Potential use of electronic noses, electronic tongues and biosensors as multisensor systems for spoilage examination in foods [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 80: 71-92
- [28] 唐红梅,李玉斌,王浩文,等.基于电子鼻与 GC-MS 对不同格瓦斯挥发性风味成分差异分析[J].食品科学,2019,40:287-292
- TANG Hong-mei, LI Yu-bin, WANG Hao-wen, et al. Comparative analysis of volatile flavor components in different brands of Kvass by electronic nose and gas chromatography-mass spectroscopy [J]. Food Science, 2019, 40: 287-292
- [29] 王朝阳,王祖忠,李晔,等.油浸鲑鱼罐头贮藏过程中挥发性成分的变化规律研究[J].食品工业科技,2017,38(8):316-321
- WANG Zhao-yang, WANG Zu-zhong, LI Ye, et al. Research on the detection of the volatile substances changes of canned oil skipjack during storage [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(8): 316-321