

基于主要滋味成分指纹图谱和化学计量学鉴别海南不同地区咖啡豆

翟慧楠^{1,2}, 于菲^{1,2}, 唐玉妹^{2,4}, 董文江^{2,4,5*}, 李亚男^{3*}, 胡荣锁^{2,4,5}

1. 宁夏大学食品与葡萄酒学院, 宁夏银川 750021; 2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533; 3. 云南省农业科学院热带亚热带经济作物研究所, 云南保山 678000; 4. 海南省特色热带作物适宜性加工与品质控制重点实验室, 海南万宁 571533; 5. 国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南万宁 571533

摘要:本研究对海南不同产地 6 种咖啡豆即兴隆咖啡(XL)、福山咖啡(FS)、琼海咖啡(QH)、白沙陨石岭咖啡(YSL)、母山 1 号咖啡(MS1)、母山 2 号咖啡(MS2)的主要滋味特征成分进行研究, 比较不同产地咖啡烘焙豆间滋味特征成分组成和含量的差异性。基于主要滋味成分指纹图谱对海南 6 种咖啡豆的化学表征, 研究产地对咖啡滋味特征成分的影响, 并对 6 种咖啡进行区分。采用超高效液相色谱法测定 6 种咖啡豆中 8 种绿原酸、咖啡因、葫芦巴碱以及 8 种有机酸的含量; 采用离子交换色谱-脉冲安培法测定咖啡样品中单糖的组成及含量; 利用全自动氨基酸分析仪测定样品中氨基酸组成及含量。研究结果表明: 6 种咖啡的滋味成分含量差异显著, 咖啡因和葫芦巴碱含量均在母山 2 号(MS2)咖啡豆中最高, 在母山 1 号(MS1)中最低。氨基酸含量在琼海(QH)豆中最高, 绿原酸和单糖含量在琼海(QH)豆中最低。绿原酸在 6 种咖啡烘焙豆中的含量顺序依次为: 咖啡酰奎宁酸(CQAs) > 阿魏酰奎宁酸(FQAs) > 二咖啡酰奎宁酸(diCQAs)。6 种咖啡样品中只有 8 种单糖组分被检测到, 其中半乳糖含量最高。结合主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA)化学计量学分析, 成功将 6 种咖啡区分, 其中兴隆咖啡、白沙陨石岭咖啡和母山二号咖啡间具有较高的相似性, 表明基于主要滋味化学组分含量可用于鉴别海南不同产地咖啡。结果证明, 通过主要滋味成分指纹图谱能够对不同产地咖啡进行良好区分。该研究揭示了不同产地咖啡的化学组成及品质特征, 对咖啡风味品质提升及对优质产品的筛选和鉴别具有重要意义。

关键词: 咖啡豆; 产地溯源; 指纹图谱; 化学计量学

中图分类号: S571.2

文献标志码: A

Identification of Hainan Robusta Coffee Origins Based on Main Taste Component Fingerprints and Chemometrics

ZHAI Huinan^{1,2}, YU Fei^{1,2}, TANG Yumei^{2,4}, DONG Wenjiang^{2,4,5*}, LI Ya'nan^{3*}, HU Rongsuo^{2,4,5}

1. College of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China; 2. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning, Hainan 571533, China; 3. Institute of Tropical and Subtropical Cash Crops, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Baoshan, Yunnan 678000, China; 4. Key Laboratory of Suitability Processing and Quality Control of Characteristic Tropical Crops, Wanning, Hainan 571533, China; 5. National Center of Important Tropical Crops Engineering and Technology Research, Wanning, Hainan 571533, China

Abstract: The main taste components of six different coffee beans from various regions in Hainan, including Xinglong coffee beans (XL), Fushan coffee beans (FS), Qionghai coffee beans (QH), YSL coffee beans from Baisha Yushiling (YSL), MS1 coffee beans from Mushan No.1 (MS1), and MS2 coffee beans from Mushan No.2 (MS2) were studied.

收稿日期 2023-03-01; 修回日期 2023-04-02

基金项目 云南省重大科技专项计划项目 (No. 202302AE090004); 海南省重点研发计划项目 (No. ZDYF2021XDNY147); 海南省自然科学基金项目 (No. 320MS107)。

作者简介 翟慧楠 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全。*通信作者 (Corresponding author): 董文江 (DONG Wenjiang), E-mail: dongwenjiang.123@163.com; 李亚男 (LI Ya'nan), E-mail: liyanan55wangyi@163.com。

Differences in taste composition and component content of the roasted coffee beans from different regions were compared. Based on the chemical characterization of the beans using the fingerprinting of the main taste components, the influence of the origin on the taste characteristics components of coffee beans was investigated and the roasted beans were distinguished. The levels of eight chlorogenic acids, caffeine, trigonelline and eight organic acids in the roasted beans were measured using ultra-high performance liquid chromatography (UPLC), while the composition and content of monosaccharides in the coffee samples were determined using pulsed amperometry by ion exchange chromatography (HPAEC-PAD) and the composition and content of amino acids were determined using an automatic amino acid analyser. The results showed significant differences in the content of taste components among the roasted beans, with the highest content of caffeine and trigonelline found in MS2 beans and the lowest in MS1 beans. The highest content of amino acids was found in QH beans, while the lowest content of chlorogenic acids and monosaccharides was found in QH beans. The content of chlorogenic acids in the roasted beans was as follows: caffeoylquinic acids (CQAs)>feruloylquinic acids (FQAs)>dicafeoylquinic acids (diCQAs). Only eight monosaccharide components were detected in the six varieties, with the highest content of galactose. Based on principal component analysis (PCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA), the six coffees beans were successfully discriminated, with high similarity between the XL coffee beans, YSL and MS2 coffees beans, indicating that the major chemical taste components can be used to distinguish coffee beans from different regions of Hainan. The results show that the fingerprinting of key taste components can effectively distinguish coffee beans from different regions. This study would provide information on the chemical composition and quality characteristics of coffee beans from different regions and provide a theoretical basis for improving coffee flavour quality, which is important for the screening and differentiation of high-quality coffee samples.

Keywords: coffee beans; geographical origin; fingerprint; chemometrics

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.05.016

咖啡 (coffee) 是一种茜草科 (Rubiaceae) 的热带植物, 分布在 23°26'N 和 23°26'S 之间的地区, 有 60 多个国家种植。在中国, 咖啡主要生长于云南和海南, 小粒种和中粒种咖啡分别种植在这 2 个地区。咖啡是世界上最重要的贸易产品之一, 是广受全球消费者欢迎的饮料, 并用作许多其他饮料和食品的添加剂, 具有长供应链和高经济价值^[1]。据统计, 2021 年全国咖啡种植面积 9.39 万 hm^2 , 同比下降 4.58%; 总产量 10.91 万 t, 同比下降 17.85%; 农业总产值 26.51 亿元, 同比上涨 15.22%。海南省咖啡面积、产量和农业产值分别占全国的 1.12%、0.36% 和 0.30%^[2]。我国海南地区种植的咖啡品种主要为中粒种咖啡, 通常具有浓而不苦, 香而不烈的风味特征。咖啡中除了碳水化合物、脂质、蛋白质、氨基酸、维生素、矿物质等成分外, 还富含生物碱类 (咖啡因和葫芦巴碱)、绿原酸及二萜类等成分, 这些成分的存在使其具有抗菌、抗炎、抗氧化、降血糖血脂、神经保护、抗抑郁及保肝护肝等功能特性^[3]。

咖啡作为世界上最受欢迎的饮品之一, 同时也是世界上消费量最大的饮品, 与世界各地数十亿人的生活密切相关。咖啡含有多种生物活性成分, 包括生物碱 (咖啡因、可可碱、茶碱、葫芦

巴碱)、多酚 (绿原酸、类黄酮、香豆素、木脂素)、碳水化合物、氨基酸、蛋白质和脂类^[4]。咖啡活性成分也是咖啡风味的前体物质。随着全球对高品质咖啡的需求和对生产精品咖啡的兴趣不断增加, 探究不同咖啡产区对咖啡品质影响的研究已成为国内外学者研究的热点。FASSIO 等^[5]研究表明, 咖啡豆的质量受到不同产区的环境条件、作物管理、收获和收获后处理的显著影响。由海拔和纬度决定的环境因素与饮料质量密切相关, 环境作用极大地影响了最终产品的质量。因此, 区分不同产区咖啡化学成分的差异对于咖啡鉴定研究至关重要。

本研究对海南不同产地 6 种咖啡的滋味成分进行研究。通常能够被人们感知的咖啡基本滋味包括酸味、甜味、苦味和涩味。感官属性对于最终咖啡饮品的质量尤为重要, 主要由咖啡中部分水溶性滋味成分形成, 包括绿原酸、生物碱、有机酸、单糖、氨基酸等构成咖啡滋味品质的主要成分。这些物质在进入口腔后继续与各类受体结合相互作用, 进而形成的“味觉”图像, 即为滋味特征, 又因各组分间组成、含量及交互作用的影响而使咖啡表现出不同的风格。咖啡风味对咖啡质量至关重要, 其主要由挥发性风味组分和滋

味组分两部分组成，针对咖啡滋味组分化学组成，LANG 等^[6]研究表明，咖啡具有明显苦味，其中最重要的苦味成分为咖啡因，一种具有显著药理活性的甲基黄嘌呤生物碱，进入人体后反馈出强烈的苦味刺激，对抑郁症、心血管疾病和高血压等具有防护作用。CORDOBA 等^[7]报道指出，咖啡因、葫芦巴碱和绿原酸还与咖啡的涩味有关。虽然烘焙咖啡豆中的滋味成分变换已经得到了很好的研究，但关于产地对咖啡豆中滋味成分影响的信息尚缺乏。MIAO 等^[8]研究表明不同产区咖啡豆滋味成分含量显著不同，亚洲咖啡豆的类黄酮含量显著高于其他大洲的咖啡。南美和北美咖啡豆的还原糖含量显著高于大洋洲咖啡豆。MEHARII 等^[9]研究埃塞俄比亚 4 个地理区域的生咖啡豆中可溶性和细胞壁结合多酚的浓度，已发现生咖啡豆的多酚含量因地理来源而异。

咖啡受欢迎程度来自于咖啡对消费者的刺激效果，一方面因其具有潜在的健康效益，另一方面来自于咖啡独特的感官特性。因此，作为全球流行饮品和世界市场上价值最高的经济作物之一，影响其感官质量的物质基础一直备受关注。但对于海南不同产地咖啡烘焙豆主要滋味成分组成含量的差异性尚未得到很好的阐明。因此，本实验目的是表征海南 6 种咖啡烘焙豆的主要滋味成分，研究烘焙后 6 种咖啡豆滋味成分的差异。本研究主要采用超高效液相色谱法、离子交换色谱法以及氨基酸检测分析技术，对构成咖啡滋味品质的主要成分（生物碱类、酸类、单糖等）进行定性及定量分析，最后使用多元统计手段利用滋味特征成分的差异对海南 6 种咖啡豆加以区分。了解烘焙豆中主要滋味成分的化学组成参数以及品种间成分组成的变量值，将为优质咖啡品种筛选、品种区分及产地溯源提供理论支持，同时为咖啡饮品开发、进一步提高咖啡经济价值提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 材料与试剂 以海南 6 个地区咖啡鲜果为原料，选择红色成熟、无霉烂变质、无病虫害的果实，经过统一采收、热风干燥（40℃处理至水分含量为 10%~12%）、机械脱壳等过程，最后获取 6 种咖啡生豆，具体样品信息见表 1。将准备好的生豆在阴凉干燥避光环境下储藏备用。

表 1 6 种海南咖啡豆样品信息
Tab. 1 Information on six Hainan coffee bean samples

样品 Sample	咖啡品种 Coffee cultivar	产地 Origin
兴隆咖啡（XL）	中粒种咖啡	海南万宁
福山咖啡（FS）	中粒种咖啡	海南澄迈
琼海咖啡（QH）	中粒种咖啡	海南琼海
白沙陨石岭咖啡（YSL）	中粒种咖啡	海南白沙
母山 1 号咖啡（MS1）	中粒种咖啡	海南琼中
母山 2 号咖啡（MS2）	中粒种咖啡	海南琼中

8 种绿原酸标品：3-咖啡酰奎宁酸（3-CQA）、5-咖啡酰奎宁酸（5-CQA）、4-咖啡酰奎宁酸（4-CQA）、3,4-二咖啡酰奎宁酸（3,4-diCQA）、3,5-二咖啡酰奎宁酸（3,5-diCQA）、4,5-二咖啡酰奎宁酸（4,5-diCQA）、5-阿魏酰奎宁酸（5-FQA）、4-阿魏酰奎宁酸（4-FQA）、葫芦巴碱和咖啡因标准品，四川省维克奇生物科技有限公司；8 种有机酸标准品，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；18 种氨基酸混标、氨基酸分析仪试剂（缓冲液、再生液及茚三酮套装），北京赛卡姆科学仪器有限公司；单糖标准品，上海源叶生物科技有限公司。以上标准品均为 HPLC 级，纯度≥98%。其他试剂和耗材：三水合亚铁氰化钾（AR，99%），上海麦克林生化科技有限公司；冰乙酸（HPLC 级，≥98%）、二水合乙酸锌及三氟乙酸（AR，99%），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甲醇（HPLC 级，≥98%），美国默克公司；试验用水全部为娃哈哈纯净水；盐酸、磷酸氢二钠、磷酸（AR），广州化学试剂厂。

1.1.2 仪器与设备 1290 Infinity 型超高效液相色谱仪（UPLC），美国安捷伦公司；ICS-5000+ 型离子交换色谱，美国 Thermofisher 公司；S-433D 型全自动氨基酸分析仪，德国 Sykam 公司；LXJ-IIB 型离心机，上海安亭科学仪器厂；AL204 型电子天平，梅特勒托利多仪器有限公司；PROBATINO Typ 2SSH 型咖啡豆烘焙机，德国 Probat 仪器公司；VTA-6S3 型咖啡豆研磨机，德国 MAHLKONIG 仪器公司；SB-5200DT 型超声波清洗器，宁波新芝生物科技股份有限公司；Lighttells CM-100 咖啡烘焙色度仪，上海大正器具有限公司。

1.2 方法

1.2.1 烘焙样品制备 在滚筒式咖啡烘焙机中对每批次 500.0 g 的咖啡生豆进行烘焙处理。设置烘

焙初始入锅温度 180 ℃, 烘焙机燃气火力为 1.7, 烘焙时长 7.5~8.0 min, 最终出锅温度为 208~209 ℃, 得到中等烘烤度 (CM-100 得分#55.0~60.0)。烘焙前进行预热处理 (20~30 min), 保证后续烘焙过程炉温的稳定; 烘焙结束后, 采取冷风降温 3~5 min, 使烘焙豆温度快速冷却至室温, 豆内成分较快趋于稳定。试验前, 烘焙咖啡豆经研磨处理, 过 40 目筛 (425 μm) 后, 置于 4 ℃ 下真空贮存, 备用。

1.2.2 生物碱及绿原酸含量测定 采用 UPLC 法测定 6 种咖啡烘焙豆中生物碱 (咖啡因及葫芦巴碱)、绿原酸组成及含量, 单位 g/100 g。(1) 标准曲线绘制: 将咖啡因、葫芦巴碱和 8 种绿原酸类标准品 3-CQA (新绿原酸)、5-CQA (绿原酸)、4-CQA (隐绿原酸)、3,4-diCQA (异绿原酸 B)、3,5-diCQA (异绿原酸 A)、4,5-diCQA (异绿原酸 C)、5-FQA (5-阿魏酰奎宁酸) 和 4-FQA (4-阿魏酰奎宁酸) 用甲醇溶液配制成 1 mg/mL 的储备液。制备成 100、50、20、10、5、1、0.5 μg/mL 标准溶液, 进行 UPLC 检测。以标准液浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。(2) 样液制备: 参考 CLIFFORD 等^[10]的方法并适量修改。称取 0.5 g 咖啡粉, 加入 50 mL 70% 的甲醇溶液, 室温超声提取 30 min 后 25 ℃ 下 5000 r/min 离心 10 min。取 4 mL 上清液, 分别加入 250 mmol/L 三水合亚铁氰化钾溶液 (卡瑞试剂 I) 和 1 mmol/L 含 3% 冰乙酸的二水合乙酸锌溶液 (卡瑞试剂 II) 各 0.1 mL, 5000 r/min 离心 10 min 以沉淀和除去蛋白质。取上清液过 0.22 μm 滤膜, 经 UPLC 检测, 每种样品平行测定 3 次, 结果以平均值±标准偏差表示。(3) UPLC 测定条件: 色谱柱为 Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 (4.6 mm×100 mm, 3.5 μm)。流动相 A 为甲醇, B 为 0.1% 甲酸水。梯度洗脱程序为 0~20 min: 5%~30% A; 20~20.5 min: 30%~35% A; 20.5~45 min: 35%~45% A; 45~50 min: 45%~100% A; 50~55 min: 100% A; 运行时间 6 min。柱温 25 ℃; 流速 0.5 mL/min; 进样体积 2 μL; 生物碱及绿原酸类 DAD 检测波长分别为 254 nm 和 325 nm。

1.2.3 有机酸含量测定 采用 UPLC 法测定 6 种咖啡烘焙豆中 8 种有机酸 (草酸、酒石酸、奎尼酸、甲酸、苹果酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸) 的组成及含量, 单位 g/100 g。(1) 标准曲线绘制: 将 8 种有机酸标准品用甲醇溶液配制成 1 mg/mL

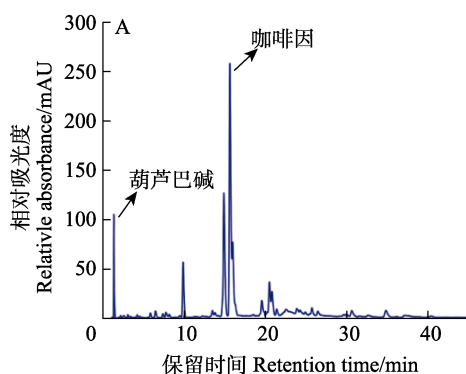
的储备液。逐级稀释, 制备成 100、50、20、10、5、1、0.5 μg/mL 标准溶液经 UPLC 检测。以标准液浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

(2) 样液制备: 取 5.0 g 咖啡样品于 100 mL 圆底烧瓶, 用 60 mL 纯净水 70 ℃ 水浴回流提取 2.5 h, 4000 r/min 下离心 10 min, 取上清液用超纯水定容置于 100 mL 容量瓶, 样液过 0.22 μm 水相滤膜后用于 UPLC 分析。(3) UPLC 测定条件: 色谱柱为 Zorbax SB-AQ 柱 (4.6 mm×250 mm, 5.0 μm), 柱温 30 ℃。流动相 A 为甲醇, B 为 0.01 mol/L NaH₂PO₄ 溶液 (用 0.5 mol/L 的磷酸将 pH 调至 2.0), 5% 甲醇等度洗脱, 流速为 0.5 mL/min, DAD 检测器波长为 210 nm, 进样量 10 μL。

1.2.4 单糖含量测定 采用离子交换色谱-脉冲安培法测定 10 种单糖 (岩藻糖-Fuc、鼠李糖-Rha、阿拉伯糖-Ara、半乳糖-Gal、葡萄糖-Glc、木糖-Xyl、果糖-Fru、核糖-Rib、半乳糖醛酸-GalA、葡萄糖醛酸-GlcA) 的组成及含量。仪器配备安培检测器, 利用 Dionex CarboPac PA20 (150 mm×3 mm, 6.5 μm) 高效阴离子色谱柱进行分离, 配备 CarboPac PG20 保护柱 (30 mm×3 mm, 6.5 μm)。结果以 “g/100 g” 表示。(1) 标准曲线绘制: 分别取 10 种单糖标品配制 5 mg/mL 的单糖母液。逐级稀释母液, 配置成浓度范围在 0.0005~0.05 mg/mL 的单糖混标, 过 0.45 μm 滤膜后上机检测。(2) 样液制备: 在分析之前, 用 50 mL 石油醚 55 ℃ 水浴提取细磨的 2.0 g 烘焙咖啡粉 25 min, 提取 2 次以除去脂肪 (脱脂), 后用温和的 N₂ 流除去残留的石油醚得脱脂粉^[11]。称取 20 mg 脱脂后的咖啡粉, 加入 2.0 mL 2 mol/L 的三氟乙酸 (trifluoroacetic acid, TFA), 抽真空封管后置于 110 ℃ 烘箱水解 2 h。旋干三氟乙酸后加入 1.0 mL 甲醇洗涤旋干, 重复 3 次。加入 1.0 mL 纯净水溶解成 20 mg/mL 的母液, 最终稀释配制成 1.0 mg/mL 样品试液。(3) 仪器测定条件。流动相: A 相为去离子水; B 相为 200 mmol NaOH; C 相为 1 mol/L NaAc/25 mmol NaOH; 流速为 0.5 mL/min, 进样量为 25 μL。洗脱条件: 0~5 min: 9% B; 5.1~14 min: 4% B; 14.1~24 min: 4% B、5% C; 24~24.1 min: 4% B、20% C; 24.2~40 min: 100% B。

1.2.5 氨基酸组成及含量测定 使用全自动氨基酸分析仪进行茚三酮柱后衍生法同时测定 6 种咖啡烘焙豆中 18 种氨基酸的组成及含量, 最终结果

以“g/100 g”表示。使用 S-433D 氨基酸分析检测系统, 配备有电子恒温自动进样器 S5200、Sykam S2100 四元梯度泵及 DataApex U-PAD2 检测器, 用于测定样品中的氨基酸。100 mg 咖啡粉加入 10 mL 盐酸 (6 mol/L), 冰藏 5 min 取出, 抽真空后封管, 置于 110 °C 下水解 22 h, 取出冷却至室温。取水解液过滤置 10 mL 离心管, -4 °C 下贮存备用。取 0.2 mL 于 5 mL 试管中, 氮气吹干后加入 1 mL 专用样品稀释液, 过 0.22 μ m 滤膜后上机检测。通过比较氨基酸的保留时间与混合氨基酸标准品的保留时间来鉴定氨基酸。使用峰面积的外部标准校准与真实标准的浓度进行定量分析。数据分析软件 ClarityAmino 提供快捷准确的图谱数据分析。



1.3 数据处理

采用 SPSS 22.0 软件进行单因素方差分析 (ANOVA), Origin 2018 软件和 SIMCA 14.1 软件绘图。所有实验平行测定 3 次, 结果以用 $M \pm SD$ 表示。

2 结果与分析

2.1 6 种咖啡豆绿原酸、咖啡因及葫芦巴碱组成及含量变化分析

如图 1 咖啡烘焙样品生物碱和绿原酸分离色谱图所示, 利用 UPLC 法能够使咖啡样品中生物碱及绿原酸实现良好的分离效果, 进而测定 2 种生物碱 (葫芦巴碱、咖啡因) 和 8 种绿原酸组成及含量。

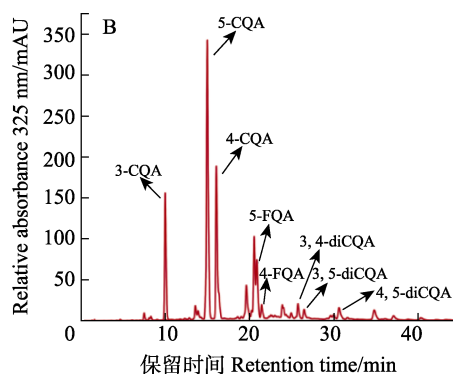


图 1 咖啡烘焙样品生物碱 (A) 和绿原酸 (B) 分离色谱图

Fig. 1 UPLC separation chromatograms of alkaloids (A) and chlorogenic acids (B) in six roasted coffee beans

GINZ 等^[12]研究表明咖啡的苦味来源于咖啡中所含的苦味物质, 咖啡因和葫芦巴碱被认为是咖啡苦味的主要贡献者。咖啡因和葫芦巴碱是咖啡中最主要的 2 种生物碱, 葫芦巴碱是一种吡啶生物碱, 来源于烟酸氮原子的甲基化, 故又被称为 N-甲基烟酸, 二者对咖啡饮品苦味和涩味影响较大。6 个产地烘焙咖啡豆中, 咖啡因含量范围为 1.389~1.644 g/100 g, 葫芦巴碱含量则分布在 0.399~0.560 g/100 g 之间, 如图 2A 所示, 咖啡因和葫芦巴碱均在 MS2 咖啡豆中存在最高含量, 相反, 在 MS1 中含量均最低。此外, 咖啡因含量 QH (1.633 g/100 g) > YSL (1.595 g/100 g) > XL (1.540 g/100 g) > FS (1.532 g/100 g), 葫芦巴碱含量 XL (0.514 g/100 g) > YSL (0.470 g/100 g) > FS (0.424 g/100 g) > QH (0.407 g/100 g)。

综上, 咖啡因和葫芦巴碱含量因咖啡产地不同而产生差异, 可能会影响最终咖啡感官品质。

就葫芦巴碱而言, MS2 咖啡比 MS1 咖啡含有较高水平的葫芦巴碱, 由于其不同的含量产生了 2 种咖啡风味特征。葫芦巴碱会伴随着烘焙过程发生热降解反应, 最终形成一系列不同挥发性化合物, 如吡啶和吡咯衍生物、烟酸、烟酸甲酯等, 这些化合物则会影响咖啡饮品的风味形成和香气产生^[13]。

绿原酸 (CGAs) 是咖啡中的主要酚类化合物, 在烘焙咖啡风味的形成中起着重要作用, 有助于最终的酸度, 并对确定咖啡杯的质量有显著影响。有文献指出, 低浓度 CGAs 会导致苦味, 而高浓度则会导致酸味^[14]。本研究测定 6 种咖啡豆中均含有 8 种 CGAs, 如图 1B 所示, 已按出峰时间依次分离为新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、5-阿魏酰奎宁酸、4-阿魏酰奎宁酸、异绿原酸 B、异绿原酸 A 和异绿原酸 C。CGAs 通常被分为 3 种, 包括咖啡酰奎宁酸 (CQAs)、二咖啡酰奎宁酸

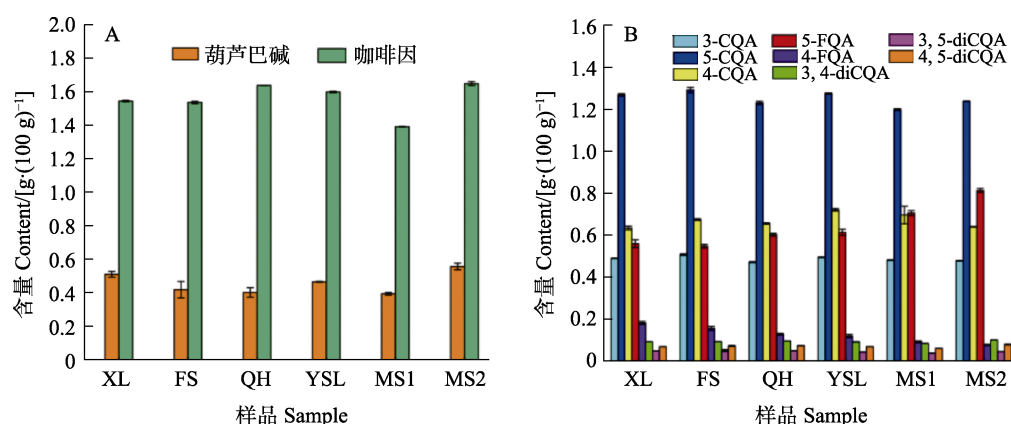


图 2 6 种咖啡烘焙豆生物碱 (A) 及绿原酸 (B) 含量柱状图

Fig. 2 Alkaloids (A) and chlorogenic acids (B) content of six different coffee samples

(diCQAs) 和阿魏酰奎宁酸 (FQA), 由于碳-碳共价键的热断裂, 导致它们在烘焙初期阶段发生异构化, 例如 CQAs 产生 3 种异构体即新绿原酸、绿原酸和隐绿原酸 (3-CQAs、5-CQAs、4-CQAs); 异绿原酸 B (3,4-diCQAs)、异绿原酸 A (3,5-diCQAs) 和异绿原酸 C (4,5-diCQAs) 则互为 diCQAs 异构体。在烘焙后期发生差向异构化、内酯化以及降解反应, 含量会有所损失, 其损失量 CQAs>diCQAs>FQAs^[15]。尽管 CGAs 不耐热, 但在咖啡中含量相对较高, 是咖啡功能特性的主要成分, 如除抗氧化能力和抗炎作用外, 还具有抗癌和抗突变特性^[16]。如图 2B 所示, 6 种咖啡豆中 8 种 CGAs 的含量分布各不相同。其中, 3-CQAs 含量 (0.473~0.509 g/100 g) 在 QH 豆中最低, FS 中最高; 5-CQAs 含量 (1.200~1.293 g/100 g) 在 MS1 豆中最低, FS 中最高; 4-CQAs (0.635~0.722 g/100 g) 在 XL 豆中最低, YSL 中最高。与 3-CQAs 和 5-CQAs 相反, FS 豆中 5-FQA 含量 (0.549~0.814 g/100 g) 最低, MS2 中最高; 而 MS2 咖啡豆中的 4-FQA 含量 (0.079~0.184 g/100 g) 最低, XL 中含量最高。结果与 ONAKPOYA 等^[17]研究结果一致, 咖啡中绿原酸类化合物主要以绿原酸、新绿原酸和隐绿原酸 3 种异构体为主, 含量十分丰富, 三者咖啡中占多酚总量的 80% 以上。就二咖啡酰奎宁酸而言, 3,4-diCQAs (0.086~0.102 g/100 g) 和 4,5-diCQAs (0.063~0.081 g/100 g) 含量均在 MS1 豆中最低, MS2 豆中最高; 3,5-diCQAs 含量 (0.040~0.052 g/100 g) 则在 MS1 豆中最低, FS 豆中含量最高。可以看出, CGAs 含量在不同咖啡品种中分布不同, 表明产地对咖啡中 CGAs 的含量有影响。整体看, CGAs 在 6

种咖啡烘焙豆中的含量为 CQAs>FQAs>diCQAs。这些酸与咖啡饮品的涩味、苦味和酸度有关, 但并非含量越高对咖啡的感官质量效益越好, 例如, 已经发现一些以高含量存在的物质, 如咖啡酰奎宁酸 CQAs 和阿魏酰奎宁酸 FQA, 与不良风味有关^[18]。CGAs 是在烘焙过程中产生的苯酚和儿茶酚前体, 可在冲泡过程中形成令人不快的感官味道^[19]。

2.2 6 种咖啡烘焙豆有机酸组成和含量分析

酸度与甜度、苦度和香味是评价咖啡饮品品质的重要因素之一, 咖啡的酸度主要与咖啡烘焙过程中产生的有机酸有关, 通常能够被感知到的酸度主要归因于咖啡中的水溶性羧酸, 如甲酸、乙酸、柠檬酸及苹果酸等, 因带有大量 H⁺, 是使冲泡咖啡呈现酸滋味的主要来源^[20]。因此考察不同产地咖啡烘焙豆中有机酸含量变化对冲泡咖啡口感影响极为重要。采用 UPLC 对咖啡烘焙豆中的有机酸进行测定, 由样品有机酸分离色谱图 (图 3) 所示, 8 种有机酸按保留时间长短依次分离为草酸 (5.612 min)、酒石酸 (6.076 min)、奎宁酸 (6.355 min)、甲酸 (6.661 min)、苹果酸 (7.089 min)、乙酸 (8.234 min)、柠檬酸 (9.757 min) 以及琥珀酸 (10.776 min)。如图 3B 可知, 8 种有机酸在 6 种咖啡烘焙豆中均有检出。

图 4 为 8 种有机酸在 6 种咖啡样品中的含量分布, 可看出不同咖啡有机酸含量存在一定差异。其中, 6 种咖啡豆中草酸含量范围为 0.130~0.335 g/100 g、酒石酸为 0.092~0.233 g/100 g、奎宁酸为 0.184~0.241 g/100 g、甲酸为 12.381~14.011 g/100 g、苹果酸为 1.901~2.085 g/100 g、乙酸为 0.204~1.246 g/100 g、柠檬酸为 0.321~0.425 g/100 g 以

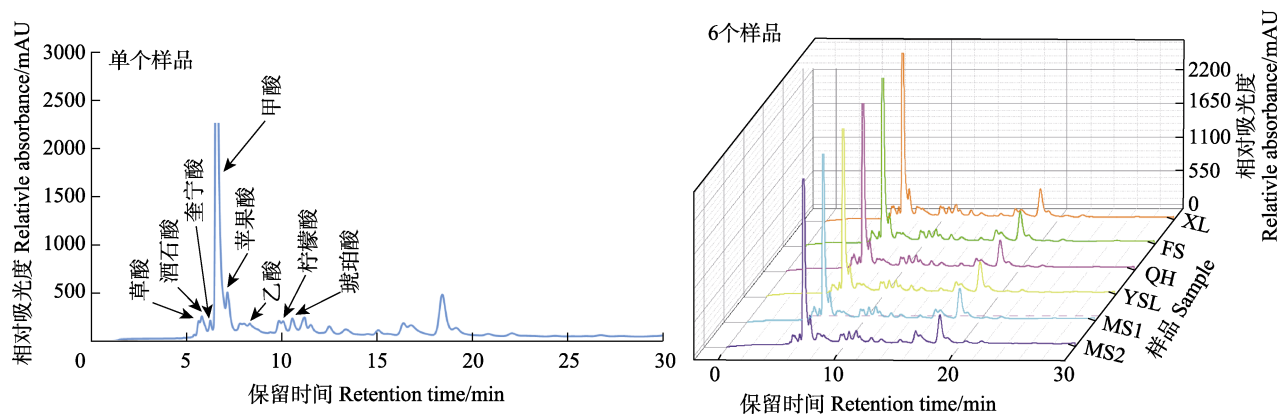
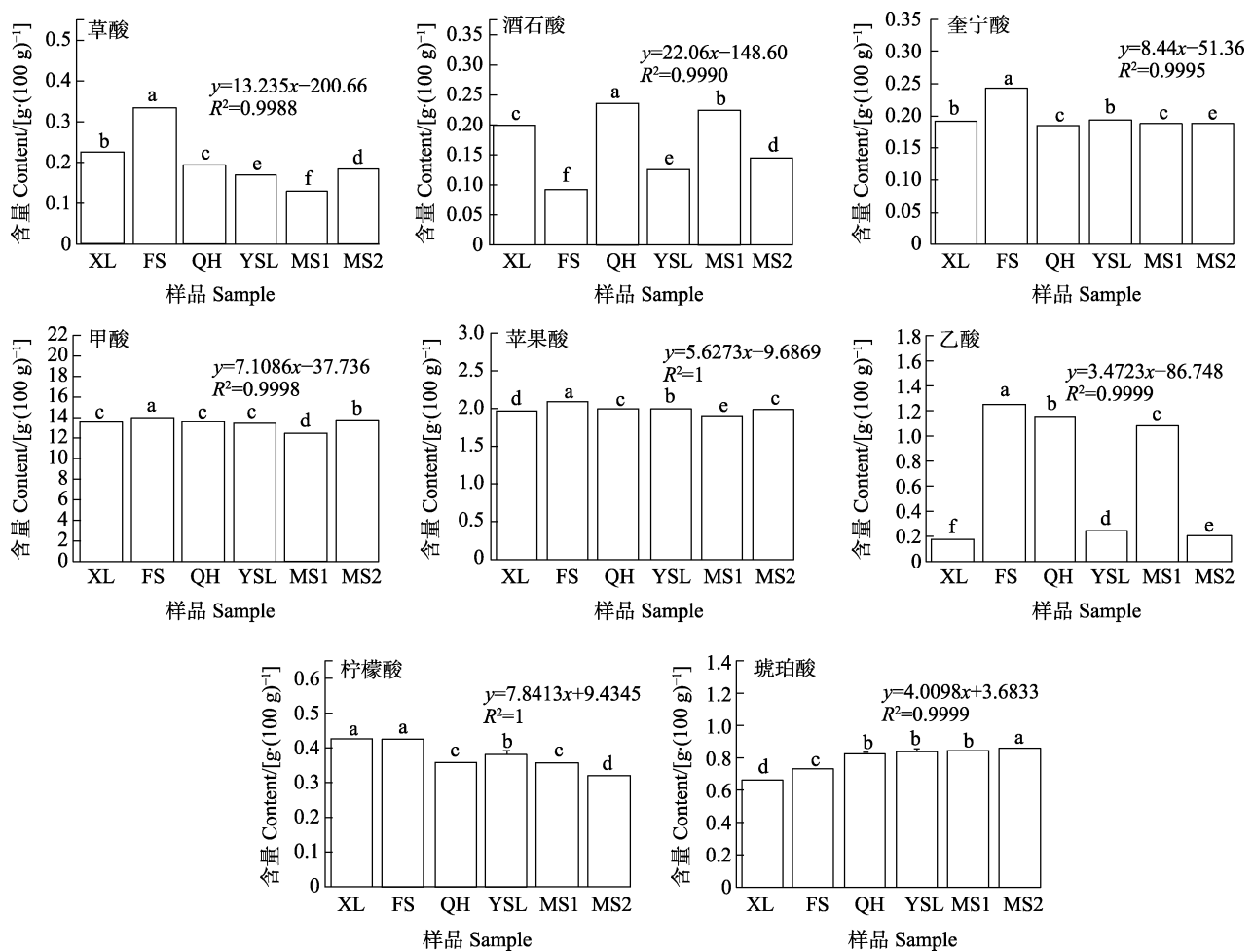


图 3 咖啡烘焙样品有机酸分离色谱图

Fig. 3 UPLC separation chromatograms of organic acid in roasted coffee beans



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。
Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P < 0.05$).

图 4 6 种咖啡烘焙豆有机酸含量柱状图

Fig. 4 Organic acid content of six different coffee samples

及琥珀酸 0.667~0.856 g/100 g；即样品中含量：甲酸>苹果酸>琥珀酸>柠檬酸>乙酸>奎宁酸>草酸>酒石酸。草酸、酒石酸和乙酸含量在 6 种咖啡样品间差异显著 ($P < 0.05$)，其中，草酸和乙酸含量

在 FS 咖啡豆中最高，而酒石酸含量在 FS 中最低；MS1 中草酸含量最低，其乙酸含量 (1.079 g/100 g) 和酒石酸含量 (0.223 g/100 g) 较高。奎宁酸是 CGAs 的主要降解产物，会随着烘焙时间和烘焙

程度的增长或增强而降解，形成儿茶酚、苯酚、苯甲酸和 2-呋喃基甲醇等物质^[21]。奎宁酸、柠檬酸和苹果酸有助于增加咖啡饮品的酸度^[22]。同样，FS 豆中奎宁酸、甲酸、苹果酸及柠檬酸含量最高，尤其奎宁酸含量（0.241 g/100 g）远超其他产地，而奎宁酸含量在 XL 和 YSL 豆（约 0.191 g/100 g）间无显著性差异，在 QH、MS1 和 MS2 豆（约 0.185 g/100 g）间差异不显著。另外，琥珀酸在 FS 咖啡豆中含量较低，为 0.731 g/100 g，在 XL 豆中含量最低，MS2 豆中含量最高，而在 QH、YSL 及 MS1 豆（0.830~0.840 g/100 g）之间差异不显著。奎宁酸和 CGAs 一样，属于酚酸类，高浓度时会使咖啡饮品呈现苦味和涩感；而酒石酸、甲酸、苹果酸以及柠檬酸等属于脂肪族酸，浓度高时会产生尖酸味^[23]。综上，烘焙咖啡中有机酸的含量受咖啡产地的影响，因产地不同导致

其有机酸含量的分布差异，进而可能会影响最终咖啡饮品的感官质量。

2.3 6 种咖啡豆单糖含量分析

除了酸度和苦味，甜度等感官属性对咖啡饮品的质量亦至关重要。离子色谱-脉冲安培法（HPAEC-PAD）是近年发展起来的一种糖类物质分析方法，其原理是单糖通过在安培检测器的金电极表面发生氧化反应，引起电流变化而被检测。本研究采用 HPAEC-PAD 法测定 6 种样品中 10 种单糖的组成及含量，如图 5 所示，6 种咖啡样品中只检测到 8 种单糖组分，其中果糖-Fru 和核糖-Rib 在样品中均未检测到。蔗糖是生咖啡豆中最丰富的糖，在烘焙过程中，被水解成影响咖啡甜度的葡萄糖和果糖^[24]。如表 2 所示，8 种单糖回归曲线相关系数 $R^2>0.990$ ，证明拟合度良好，能够准确测定烘焙咖啡豆中单糖组成含量。

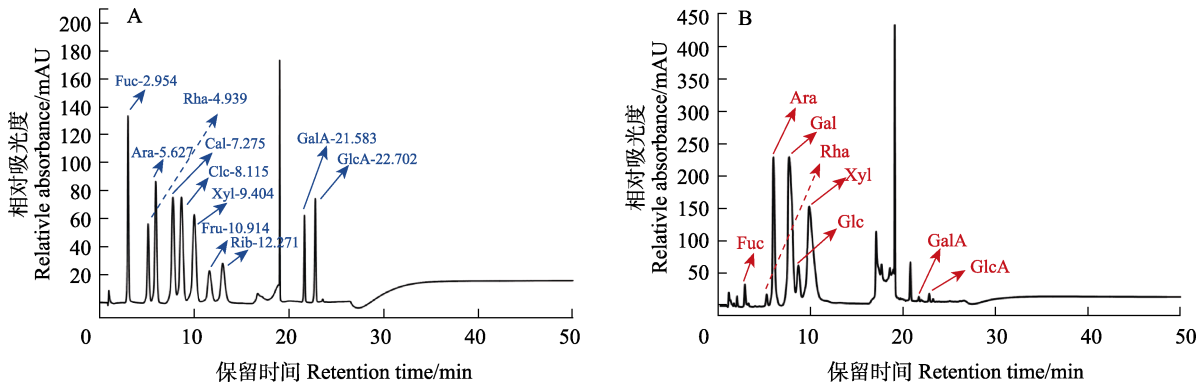


图 5 10 种标准单糖（A）和 6 种烘焙咖啡豆中单糖组分（B）的分离色谱图

Fig. 5 Typical chromatograms of 10 standard monosaccharides (A) and component monosaccharides (B) released from six roasted coffee beans polysaccharides

表 2 单糖标准曲线和相关系数

Tab. 2 Standard curve and correlation coefficient of monosaccharides

编号 No.	物质 Component	保留时间 Retention time/min	回归曲线 Regression curve	R^2
1	岩藻糖-Fuc	2.954	$y=2358.6x+0.5001$	0.9970
2	鼠李糖-Rha	4.939	$y=1626.9x-0.1396$	0.9938
3	阿拉伯糖-Ara	5.627	$y=2547.2x+0.9826$	0.9972
4	半乳糖-Gal	7.275	$y=2709.3x+2.2822$	0.9941
5	葡萄糖-Glc	8.115	$y=2413.6x+6.1824$	0.9963
6	木糖-Xyl	9.404	$y=2961.7x+1.0852$	0.9978
7	半乳糖醛酸-GalA	21.583	$y=856.63x+0.3925$	0.9971
8	葡萄糖醛酸-GlcA	22.702	$y=1420.9x-0.1266$	0.9961

如表 3 可知，8 种单糖在 6 个不同产地咖啡豆中的含量分布各不相同，其含量为 MS1

（11.386 g/100 g）>XL（10.241 g/100 g）>FS（9.936 g/100 g）>YSL（9.724 g/100 g）>MS2（9.368 g/100 g）>QH（8.297 g/100 g），其总含量在 QH 中含量最少，MS1 中含量最多（图 6）。除半乳糖醛酸外（FS 和 MS2 中含量分别为最低和最高），其他单糖含量均在 QH 中最低，而多数单糖均在 MS1 中含量最高。鼠李糖、阿拉伯糖、葡萄糖含量较高的样品在感官品质上会表现出明显的甜香，鼠李糖在 FS、YSL 和 MS2 豆中含量较高且差异较小；阿拉伯糖在 MS1 中含量最高，在 QH 中含量最低，与 XL、FS、YSL 和 MS2 咖啡豆相比差异显著（ $P<0.05$ ），而 XL、FS、YSL 和 MS2 咖啡豆间差异不显著；XL 和 MS1 中葡萄糖含量较高，QH 和 YSL 中含量较低。8 种单糖在 6 种咖啡豆中含量由高到低依次为：半乳糖>木糖>阿拉伯糖>

表 3 不同产地咖啡烘焙豆单糖组成及含量
Tab. 3 Monosaccharides composition and content from roasted coffee powder of different origins

单糖 Monosaccharide	含量 Content/[g·(100 g) ⁻¹]						分布范围 Distribution range
	XL	FS	QH	YSL	MS1	MS2	
岩藻糖	0.175±0.015 ^a	0.154±0.010 ^{ab}	0.141±0.011 ^b	0.158±0.009 ^{ab}	0.173±0.007 ^a	0.150±0.021 ^{ab}	0.141~0.175
鼠李糖	0.176±0.003 ^{bc}	0.217±0.005 ^a	0.157±0.013 ^c	0.225±0.009 ^a	0.181±0.008 ^b	0.221±0.026 ^a	0.157~0.225
阿拉伯糖	2.267±0.016 ^b	2.348±0.069 ^b	1.837±0.093 ^c	2.199±0.110 ^b	2.607±0.100 ^a	2.210±0.151 ^b	1.837~2.607
半乳糖	3.894±0.100 ^b	3.758±0.046 ^{bc}	3.332±0.079 ^d	3.810±0.154 ^b	4.336±0.070 ^a	3.538±0.242 ^{cd}	3.332~4.336
葡萄糖	0.307±0.013 ^a	0.275±0.006 ^{ab}	0.203±0.008 ^c	0.226±0.041 ^{bc}	0.310±0.012 ^a	0.262±0.057 ^{ab}	0.203~0.310
木糖	3.246±0.077 ^b	3.022±0.116 ^{bc}	2.520±0.180 ^d	2.973±0.151 ^{bc}	3.604±0.090 ^a	2.793±0.260 ^{cd}	2.520~3.604
半乳糖醛酸	0.041±0.004 ^b	0.028±0.003 ^c	0.020±0.005 ^{cd}	0.015±0.007 ^d	0.038±0.001 ^b	0.062±0.009 ^a	0.015~0.062
葡萄糖醛酸	0.136±0.008 ^a	0.134±0.008 ^a	0.086±0.005 ^b	0.118±0.013 ^a	0.136±0.011 ^a	0.131±0.023 ^a	0.086~0.136
总计	10.241±0.037	9.936±0.041	8.297±0.064	9.724±0.066	11.386±0.042	9.368±0.104	8.297~11.386

注：不同小写字母表示处理间差异显著（ $P<0.05$ ）。
Note: Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

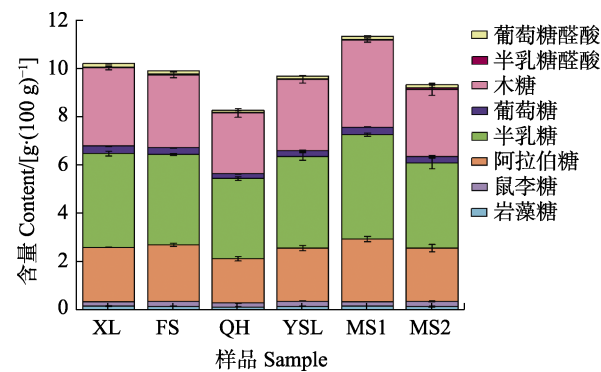


图 6 不同产地咖啡烘焙豆单糖含量

Fig. 6 Monosaccharides content of different origins roasted coffee beans

葡萄糖>鼠李糖>岩藻糖>葡萄糖醛酸>半乳糖醛酸。与 KIM 等^[25]的研究结果一致，半乳糖是咖啡豆中的主要单糖，其次是阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖和鼠李糖。因此，由于咖啡产地的多样性，单糖的含量出现了差异性。一般来说，较高的糖含量与更好的杯品质量有关^[19]。

2.4 6 种咖啡豆氨基酸组成及含量分析

氨基酸作为咖啡风味的前体物质，烘焙过程中会与糖类发生美拉德反应生成吡嗪类、吡咯类以及呋喃类化合物；也可发生斯特克降解反应生成醛类、酮类化合物，进而形成特有的咖啡风味、香气和滋味^[26]。本研究采用氨基酸柱后衍生法即茚三酮法，具有衍生反应迅速、产物稳定、重现性好、能检测多数氨基酸等优点，原理主要是茚三酮可以与一级氨基酸产生深蓝或蓝紫色衍生物，与二级氨基酸反应生成黄色衍生物^[27]。

如图 7 可知，对咖啡中 17 种氨基酸含量进行

了分析，分别为 7 种必需氨基酸：异亮氨酸 (Ile)、甲硫氨酸 (Met)、缬氨酸 (Val)、亮氨酸 (Leu)、苏氨酸 (Thr)、苯丙氨酸 (Phe) 以及赖氨酸 (Lys)；10 种非必需氨基酸：天冬氨酸 (Asp)、丝氨酸 (Ser)、谷氨酸 (Glu)、脯氨酸 (Pro)、甘氨酸 (Gly)、丙氨酸 (Ala)、半胱氨酸 (Cys)、酪氨酸 (Tyr)、组氨酸 (His) 以及精氨酸 (Arg)。烘焙咖啡豆中单个氨基酸含量略有不同，且 6 种咖啡中含量分布和占比也不同 (表 4)。XL 和 QH 咖啡豆中大多数氨基酸含量略高，相反，MS1 和 MS2 中多数氨基酸含量较低。氨基酸受热会降解生成其他化合物，例如，色氨酸 (Trp) 降解后会产生吲哚以及 3-甲基吲哚，6 种咖啡豆中未检测出 Trp，可能在烘焙过程中分解程度较剧烈，含量无法到达检出限，故未检测出。

因氨基酸受体不同，氨基酸可分为鲜味、甜味、苦味和无味氨基酸组分，天冬氨酸及谷氨酸等为主要的鲜味氨基酸，呈鲜甜口感；异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸和缬氨酸则为苦味氨基酸，呈现苦味；呈甜味氨基酸则包括丝氨酸、苏氨酸、甘氨酸以及丙氨酸^[28]。咖啡豆含有多种氨基酸，实际分布取决于许多变量，包括咖啡豆的产区。QH 中的 Asp 含量为 0.947 g/100 g，其含量显著高于其他产区 ($P<0.005$)，由图 8 可以看出，Asp 占 6 种咖啡豆总氨基酸含量的 11%，说明在不同产地间分布均匀且含量较高。同样，Thr 在 QH (0.302 g/100 g) 中含量仍为最高且较其他产地差异显著，然而整体含量与其他氨基酸相比较低，只占总氨基酸含量的 3%~4%。谷氨酸

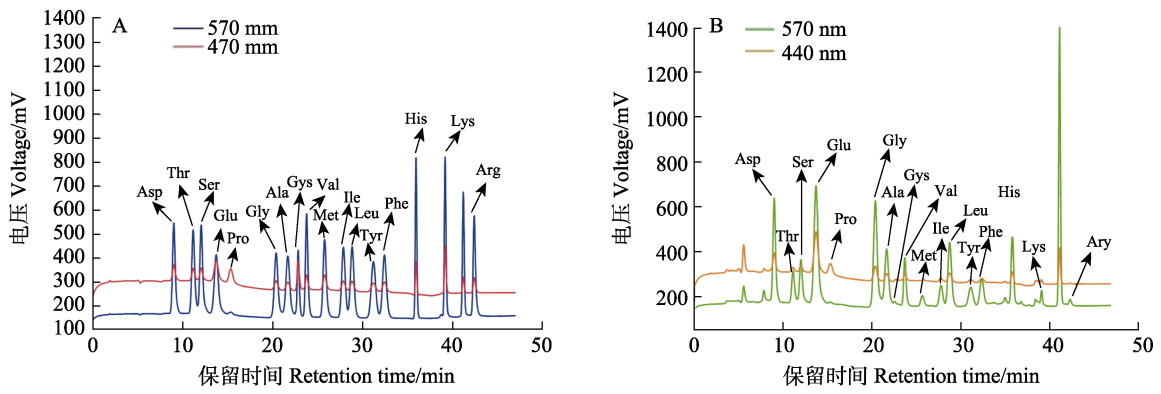


图 7 17 种标准氨基酸 (A) 和烘焙咖啡豆中氨基酸 (B) 组成分析图谱

Fig. 7 Diagram of 10 standard amino acid (A) and amino acid (B) composition analysis of roasted coffee beans

表 4 不同产地咖啡烘焙豆的氨基酸组成及含量比较

Tab. 4 Comparative analysis of content and composition of amino acids of roasted coffee beans of different origins

保留时间 Retention time/min	氨基酸 AA	氨基酸含量 AA content/[g·(100 g) ⁻¹]					
		XL	FS	QH	YSL	MS1	MS2
9.000	Asp	0.874±0.007 ^b	0.844±0.021 ^b	0.947±0.015 ^a	0.853±0.009 ^b	0.828±0.034 ^b	0.817±0.074 ^b
11.157	Thr	0.262±0.009 ^b	0.263±0.010 ^b	0.302±0.005 ^a	0.253±0.009 ^b	0.254±0.015 ^b	0.259±0.014 ^b
12.053	Ser	0.309±0.028 ^{bc}	0.322±0.007 ^b	0.360±0.009 ^a	0.282±0.024 ^c	0.290±0.022 ^{bc}	0.294±0.013 ^{bc}
13.733	Glu	1.758±0.093 ^b	1.738±0.016 ^b	1.956±0.031 ^a	1.697±0.103 ^b	1.671±0.110 ^b	1.497±0.056 ^c
15.355	Pro	0.432±0.014 ^b	0.418±0.001 ^b	0.469±0.009 ^a	0.438±0.004 ^{ab}	0.414±0.015 ^b	0.419±0.040 ^b
20.413	Gly	0.700±0.013 ^a	0.665±0.004 ^{ab}	0.707±0.010 ^a	0.667±0.003 ^{ab}	0.668±0.026 ^{ab}	0.638±0.068 ^b
21.720	Ala	0.498±0.054 ^a	0.443±0.004 ^b	0.494±0.008 ^a	0.458±0.002 ^{ab}	0.441±0.017 ^b	0.431±0.048 ^b
22.877	Cys	0.138±0.001 ^a	0.116±0.004 ^b	0.113±0.005 ^{bc}	0.110±0.002 ^{bc}	0.100±0.005 ^{cd}	0.093±0.017 ^d
23.816	Val	0.328±0.004 ^{ab}	0.300±0.002 ^c	0.346±0.004 ^a	0.325±0.004 ^{abc}	0.316±0.009 ^{bc}	0.303±0.033 ^{bc}
25.787	Met	0.142±0.015 ^{ab}	0.139±0.005 ^{abc}	0.143±0.007 ^a	0.135±0.006 ^{abc}	0.126±0.000 ^c	0.127±0.005 ^{bc}
27.880	Ile	0.227±0.006 ^{ab}	0.204±0.001 ^c	0.245±0.003 ^a	0.222±0.004 ^{bc}	0.213±0.007 ^{bc}	0.208±0.024 ^{bc}
28.856	Leu	0.701±0.016 ^{ab}	0.643±0.002 ^{bc}	0.743±0.010 ^a	0.689±0.006 ^{ab}	0.652±0.021 ^{bc}	0.617±0.071 ^c
31.229	Tyr	0.362±0.009 ^{ab}	0.335±0.005 ^b	0.374±0.005 ^a	0.347±0.003 ^{ab}	0.347±0.014 ^{ab}	0.335±0.038 ^b
32.461	Phe	0.489±0.008 ^{ab}	0.444±0.004 ^c	0.517±0.017 ^a	0.458±0.002 ^{bc}	0.422±0.015 ^{cd}	0.407±0.044 ^d
35.984	His	0.637±0.053 ^a	0.577±0.004 ^{ab}	0.615±0.012 ^{ab}	0.591±0.019 ^{ab}	0.558±0.017 ^b	0.545±0.076 ^b
39.229	Lys	0.146±0.055 ^a	0.093±0.007 ^b	0.106±0.002 ^{ab}	0.093±0.001 ^b	0.093±0.003 ^b	0.089±0.011 ^b
42.440	Arg	0.083±0.005 ^b	0.076±0.000 ^c	0.098±0.002 ^a	0.072±0.003 ^{cd}	0.070±0.003 ^d	0.074±0.004 ^{cd}
总计		8.085	7.620	8.535	7.691	7.464	7.154

注：同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters after the same column of data indicate significant difference ($P<0.05$).

在 QH 和 MS2 中分别占据最高和最低含量，且含量与其他产地豆间差异显著 ($P<0.05$)；Val 在 6 种咖啡豆中差异性较小，占总氨基酸含量的 4%，在 FS 中发现最低含量为 0.300 g/100 g。6 种咖啡豆 17 种氨基酸总含量为 7.154~8.535 g/100 g，QH 咖啡豆中含量最高，MS2 中最低，最终含量分布为 QH>XL>YSL>FS>MS1>MS2。不同产区对咖啡豆氨基酸含量影响较大，对咖啡滋味造成影响。17 种氨基酸在烘焙咖啡豆中含量分布不同，其中

谷氨酸含量最高 (1.497~1.956 g/100 g；占比 21%~23%)；Asp (0.817~0.947 g/100 g) 含量较高、Arg (0.070~0.098 g/100 g) 其中含量最低，占比 1%。

2.5 多元统计分析对 6 种咖啡豆样品滋味特征成分差异性研究

多元分析技术，如主成分分析 (PCA) 可进行样品整体品质差异的区分检验，该技术允许从大数据矩阵中减少数据，而不损失重要信息，可用于获得整体质量和化学成分之间的关联，将变

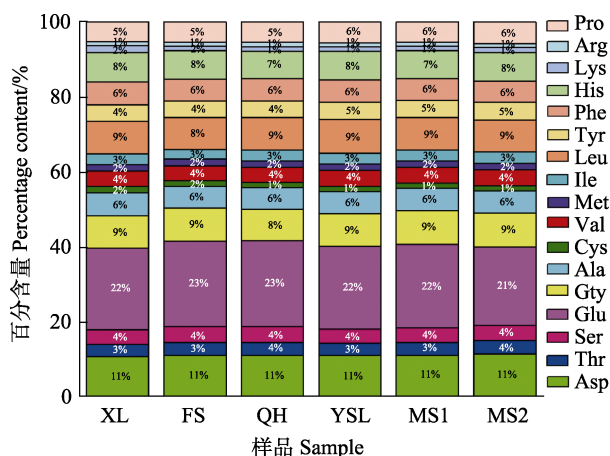


图 8 不同产地咖啡烘焙豆氨基酸含量百分比

Fig. 8 Percentage of amino acids of different roasted coffee beans

量关联为样本，并且还可识别主成分形成中变量之间的关系。PLS-DA 分析可用于原产地保护产品以及品牌产品真伪辨识。PLS 为多因变量对多自变量的回归建模方法，适于多自变量个数多于观测样本数或变量之间高度相关的数据分析，具

有 PCA 和多元线性回归分析的优点^[29]。为更好地了解 6 种咖啡中主要滋味成分的变化，应用 PCA 和 PLS-DA 统计分析方法获得了不同咖啡样品中滋味特征成分的差异概况。

PCA 二维得分投影图如图 9A 所示，前 2 个主成分 PC1 和 PC2 方差贡献率分别为 38.7% 和 20.2%。整体来看，6 个品种均处于各自的集中分布区，其中 XL、YSL 和 MS2 咖啡豆较密切地聚集，与产地 FS、QH 和 MS1 距离较远，说明这 3 个产地咖啡在主要滋味成分上与其他品种差异较大，且结合载荷图（图 9B）可以看出，3 个产地咖啡与隐绿原酸和乙酸相关性最高；此外，QH 与氨基酸相关性较高，琥珀酸和 5-阿魏奎宁酸同 MS1 相关性较高，而新绿原酸和奎宁酸与 FS 咖啡相关性较高。PCA 基础上采用 PLS-DA 分析（图 9C）产地间差异，所得分析结果和 PCA 分析结果一致，证实了分析方法的稳定性和重现性^[30]。以滋味特征成分为 X 变量，对应的咖啡产地做 Y 变量建立偏最小二乘分析模型，进一步探讨不同产

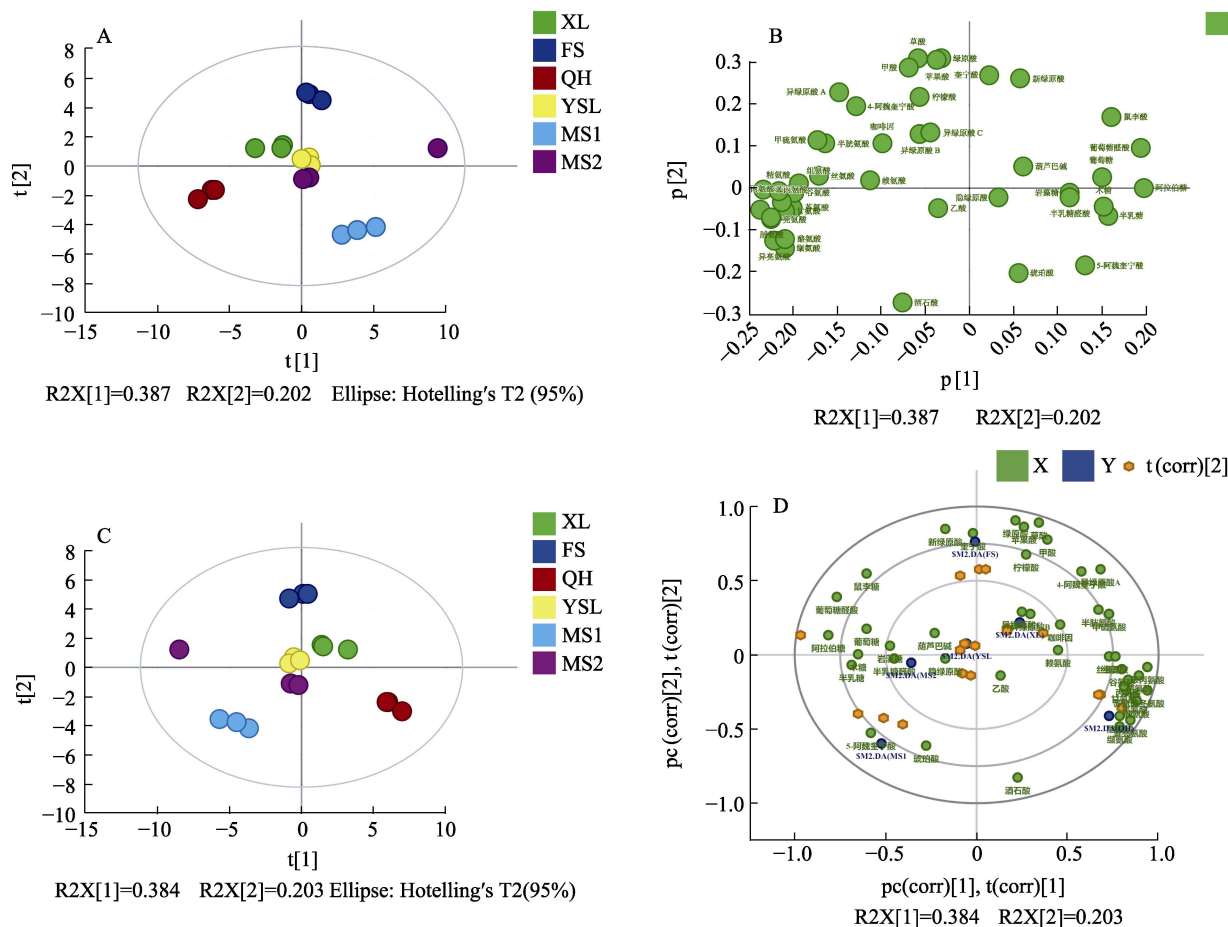


图 9 6 个不同产地咖啡豆多元统计分析

Fig. 9 Multivariate statistical analyses of six different origins coffee samples

地咖啡样品与滋味化学组分之间的关系。PLS 模型中包含的 2 个潜在变量 (PC1 和 PC2) 代表了 X 矩阵方差的 38.4% 和 Y 矩阵方差的 20.3%。图 9D 显示 XL 和 QH 样品同时位于 PC1 的正维度中, 其中 XL 中绿原酸和异绿原酸含量较突出, QH 则与氨基酸含量呈正相关。另外, FS 和 YSL 接近 PC1 中心轴线, MS1 和 MS2 则位于 PC1 的负维度中, 因滋味成分含量不同呈现明显区分, 且相关性结果与 PCA 分析结果一致。综上表明主要滋味化学组分可用于鉴别海南不同产地咖啡, 结合多种化学计量学方法分析, 成功将 6 种咖啡区分, 其中 XL、YSL 和 MS2 间具有较高的相似性。

3 讨论

目前, 咖啡化学成分以及滋味特征成分的研究较普遍, 例如比较不同品种和不同初加工预处理方式、不同烘焙方式以及不同的萃取冲泡方式等对咖啡滋味成分的影响^[31]; 而针对海南目前不同产地咖啡对滋味特征成分表征分析研究尚未见报道。GLOESS 等^[32]研究来自不同物种和地理来源的小粒种和中粒种咖啡结果表明, 在相同烘焙条件下滋味成分绿原酸含量在中粒种咖啡种中高于小粒种咖啡。CIARAMELLI 等^[33]通过核磁共振波谱研究来自 10 个不同产区的中度烘焙咖啡豆的代谢物结果表明, 来自肯尼亚的中粒种咖啡提取物中的绿原酸和咖啡因的含量较高, 可能与其种植地理环境有关。本研究结果表明, 8 种绿原酸总含量在 6 种不同产区的中粒种咖啡豆中分布为 MS2 (3.483 g/100 g) > YSL (3.439 g/100 g) > FS (3.403 g/100 g) > MS1 (3.368 g/100 g) > XL (3.356 g/100 g) > QH (3.318 g/100 g)。6 种咖啡豆中检测出咖啡因含量范围为 1.532~1.633 g/100 g, 而葫芦巴碱含量为 0.407~0.514 g/100 g, 在 XL 中含量最高, QH 中含量最低; 即不同产区咖啡豆滋味成分含量不同与其地理环境密切相关。8 种有机酸在不同咖啡样品中的含量不同, 其中草酸 (0.130~0.335 g/100 g)、酒石酸 (0.092~0.233 g/100 g) 和乙酸 (0.204~1.246 g/100 g) 含量在 6 种咖啡样品之间差异最为显著。6 种咖啡中 8 种单糖的总含量在 8.297~11.386 g/100 g 之间, 在 QH 中含量最少, MS1 中含量最多。6 种咖啡豆 17 种氨基酸总含量为 7.154~8.535 g/100 g, QH 咖啡豆中含量最高, MS2 豆中最低, 最终含量分布为 QH>XL>YSL>FS>MS1>MS2; 且在烘焙

咖啡豆中含量分布不同, 其中谷氨酸含量最高 (1.497~1.956 g/100 g; 占比 21%~23%), 精氨酸 (0.070~0.098 g/100 g) 含量最低, 占比 1%。PEREZ 等^[34]论述了基于咖啡豆的化学成分用于追踪咖啡地理起源的技术, 该方法可以在大陆或更局部的层面上区分咖啡种植区。本研究的 PCA 和 PLS-DA 结果显示, 主要滋味化学组分含量可用于鉴别海南不同产地咖啡, 并通过多种化学计量学分析方法, 成功将 6 种咖啡区分, 其中 XL、YSL 和 MS2 间具有较高的相似性。结果证明, 通过主要滋味成分指纹图谱, 能够对海南 6 个产地咖啡进行良好区分。综上所述, 6 种咖啡豆在滋味特征方面呈现不同, 并体现在豆间化学组分含量的差异性上。了解不同化学组成参数对海南咖啡风味的调控及影响, 将为海南咖啡烘焙工艺改进及品质提升提供参考, 为冲泡和影响饮品感官特性的化学成分之间的联系提供有价值的见解, 将为优质咖啡品种筛选、品种区分及产地溯源提供理论支持。

参考文献

- [1] VERHAGE F Y F, ANTEN N P R, SENTELHAS P C. Carbon dioxide fertilization offsets negative impacts of climate change on Arabica coffee yield in Brazil[J]. Climatic Change, 2017, 144: 671-685.
- [2] 高聂叶子, 娄志超, 杨世龙, 莫雪香. 世界咖啡产业竞争力评价及中国的对策[J]. 南方农村, 2023, 39(1): 15-23, 31. GAO-NIE Y Z, LOU Z C, YANG S L, MO X X. Evaluation of competitiveness of world coffee industry and countermeasures of China[J]. Southern Rural, 2023, 39(1): 15-23, 31. (in Chinese)
- [3] 朱晓, 方海琴, 张立实, 刘爱东. 咖啡的健康效应研究进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2019, 1(31): 93-98. ZHU X, FANG H Q, ZHANG L S, LIU A D. Research progress on the health effects of coffee[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2019, 1(31): 93-98. (in Chinese)
- [4] PEREZ-MIGUEZ R, CASTRO-PUYANA M, SANCHEZ-LOPEZ E, PLAZA M, MARINA M L. Untargeted HILIC-MS-based metabolomics approach to evaluate coffee roasting process: contributing to an integrated metabolomics multiplatform[J]. Molecules, 2020, 25(4): 887.
- [5] FASSIO L D O F, MALTA M R, CARVALHO G R, LISKA G R, LIMA P M D, PIMENTA C J. Sensory description of cultivars (*Coffea arabica* L.) resistant to rust and its correlation with caffeine, trigonelline, and chlorogenic acid compounds[J]. Beverages, 2016, 2(1): 1.

- [6] LANG T, LANG R, DI PIZIO A, TATJANA L, MITTERMEIER V K, SCHLAGBAUER V, HOFMANN T, BEHRENS M. Numerous compounds orchestrate coffee's bitterness[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(24): 6692-6700.
- [7] CORDOBA N, FERNANDEZ-ALDUENDA M, MORENO F L, RUIZ Y. Coffee extraction: a review of parameters and their influence on the physicochemical characteristics and flavour of coffee brews[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 96: 45-60.
- [8] MIAO Y, ZOU Q F, WANG Q P, GONG J S, TAN C, PENG C P, ZHAO C Y, LI Z L. Evaluation of the physicochemical and metabolite of different region coffee beans by using UHPLC-QE-MS untargeted-metabonomics approaches[J]. *Food Bioscience*, 2022, 46: 101561.
- [9] MEHARII B, CHANDRAVANSHII B S, REDI-ABSHIRO M, COMBRINCKB S, MCCRINDLE R, ATLABACHEW M. Polyphenol contents of green coffee beans from different regions of Ethiopia[J]. *International Journal of Food Properties*, 2021, 24(1): 17-27.
- [10] CLIFFORD M N, JOHNSTON K L, KNIGHT S, KUHNERT N. Hierarchical scheme for LC-MSn identification of chlorogenic acids[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(10): 2900-2911.
- [11] KULAPICHITR F, BOROMPICHAICHARTKUL C, SUPPAVORASATIT I, CADWALLADER K R. Impact of drying process on chemical composition and key aroma components of Arabica coffee[J]. *Food Chemistry*, 2019, 291: 49-58.
- [12] GINZ M, ENGELHARDT U H. Identification of proline-based diketopiperazines in roasted coffee[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(8): 3528-3532.
- [13] DE MARIA C A B, TRUGO L C, NETO F R A, MOREIRA R F A, ALVIANO C S. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting[J]. *Food Chemistry*, 1996, 55(3): 203-207.
- [14] TRIPETCH P, BOROMPICHAICHARTKUL C. Effect of packaging materials and storage time on changes of colour, phenolic content, chlorogenic acid and antioxidant activity in arabica green coffee beans (*Coffea arabica* L. cv. Catimor)[J]. *Journal of Stored Products Research*, 2019, 84: 101510.
- [15] SITTIPOD S, SCHWARTZ E, PARAVISINI L, PETERSON D G. Identification of flavor modulating compounds that positively impact coffee quality[J]. *Food Chemistry*, 2019, 301: 125250.
- [16] LUDWIG I A, CLIFFORD M N, LEAN M E J, ASHIHARAD H, CROZIER A. Coffee: biochemistry and potential impact on health[J]. *Food & Function*, 2014, 5(8): 1695-1717.
- [17] ONAKPOYA I, TERRY R, ERNST E. The use of green coffee extract as a weight loss supplement: a systematic review and meta-analysis of randomised clinical trials[J]. *Gastroenterology Research and Practice*, 2011: 382852.
- [18] ANGELONI G, GUERRINI L, MASELLA P, BELLUMORI M, DALUIO S, PARENTI A, INNOCENTI M. What kind of coffee do you drink? An investigation on effects of eight different extraction methods[J]. *Food Research International*, 2019, 116: 1327-1335.
- [19] SUNARHARUM W B, WILLIAMS D J, SMYTH H E. Complexity of coffee flavor: a compositional and sensory perspective[J]. *Food Research International*, 2014, 62: 315-325.
- [20] SANTOS J R, LOPO M, RANGEL A O S S, LOPES J A. Exploiting near infrared spectroscopy as an analytical tool for on-line monitoring of acidity during coffee roasting[J]. *Food Control*, 2016, 60: 408-415.
- [21] MOON J K, SHIBAMOTO T. Formation of volatile chemicals from thermal degradation of less volatile coffee components: quinic acid, caffeic acid, and chlorogenic acid[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9): 5465-5470.
- [22] KOSHIRO Y, JACKSON M C, NAGAI C, ASHIHARA H. Changes in the content of sugars and organic acids during ripening of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* fruits[J]. *European Chemical Bulletin*, 2015, 4(8): 378-383.
- [23] 武瑞瑞, 李贵平, 黄健, 李亚男, 杨阳, 黄家雄. HPLC 法同时测定 4 种焙炒咖啡豆中 6 种有机酸方法初探[J]. *江西农业学报*, 2018, 30(3): 112-115.
- WU R R, LI G P, HUANG J, LI Y N, YANG Y, HUANG J X. A primary research on simultaneous determination of six organic acids in four kinds of roasted coffee beans by HPLC[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2018, 30(3): 112-115. (in Chinese)
- [24] GOH L J, OTHMAN M Y, MAT S, RUSLAN H, SOPIAN K. Review of heat pump systems for drying application[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(9): 4788-4796.
- [25] KIM Y J, CHOI J, LEE G, KWANG-GEUN L. Analysis of furan and monosaccharides in various coffee beans[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 58: 862-869.
- [26] 程可, 董文江, 胡荣锁, 初众, 宗迎, 赵建平. 微波真空干燥对咖啡豆风味成分的影响研究[J]. *热带作物学报*, 2018, 39(2): 380-391.
- CHENG K, DONG W J, HU R S, CHU Z, ZONG Y, ZHAO J P. Effect of microwave vacuum drying on flavor compo-

- nents of coffee beans[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2018, 39(2): 380-391. (in Chinese)
- [27] 胡荣锁, 董文江, 宗迎, 王海茹, 赵建平. 5 个产区咖啡果皮成分分析与营养评价[J]. 热带作物学报, 2018, 39(5): 987-992.
- HU R S, DONG W J, ZONG Y, WANG H R, ZHAO J P. Analysis and evaluation of nutritional components of coffee peel from five different regions[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2018, 39(5): 987-992. (in Chinese)
- [28] TSENG Y H, LEE Y L, LI R C, MAU J L. Non-volatile flavour components of *Ganoderma tsugae*[J]. Food Chemistry, 2005, 90(3): 409-415.
- [29] 翟晓娜, 杨凯舟, 柴智, 冷小京. 电子鼻电子舌在咖啡风味研究中的应用[J]. 食品工业科技, 2016, 37(5): 365-370.
- ZHAI X N, YANG K Z, CHAI Z, LENG X J. Application of electronic nose and electronic tongue in the research of coffee flavor[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(5): 365-370. (in Chinese)
- [30] LI Q, JIN Y, JIANG R, XU Y Q, ZHANG Y Y, LUO Y, HUANG J N, WANG K B, LIU Z H. Dynamic changes in the metabolite profile and taste characteristics of Fu brick tea during the manufacturing process[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128576.
- [31] WANG X Y, WANG Y B, HU G L, HONG D F, GUO T Y, LI J H, LI Z R, QIU M H. Review on factors coffee volatiles: from seed to cup[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(4): 1341-1352.
- [32] GLOESS A N, VIETRI A, WIELAND F, SMRKE S, SCHONBACHLER B, LOPEZ J A S, PETROZZI S, BONGERS S, KOZIOROWSKI T, YERETZIAN C. Evidence of different flavour formation dynamics by roasting coffee from different origins: On-line analysis with PTR-ToF-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2014, 365: 324-337.
- [33] CIARAMELLI C, PALMIOLI A, AIROLDI C. Coffee variety, origin and extraction procedure: Implications for coffee beneficial effects on human health[J]. Food Chemistry, 2019, 278: 47-55.
- [34] PEREZ M, DOMÍNGUEZ-LÓPEZ I, LÓPEZ-YERENA A, QUERALT A V. Current strategies to guarantee the authenticity of coffee[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(4): 539-554.