

咖啡中关键香气化合物的萃取动力学分析

杨习文, 陈茂深, 钟芳*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为探究萃取过程中各阶段咖啡液的香气化合物组成与质量分数的动态变化规律, 选用危地马拉咖啡豆, 连续恒压 900 kPa 萃取咖啡液, 并采用顶空固相微萃取-气质联用法测定咖啡液香气化合物的质量分数。结果表明, 挥发性关键香气化合物的恒压萃取进程符合幂定律方程, 极性是决定动态萃取速率的关键因素。萃取初期, 2-甲基吡嗪等强极性物质的萃取速率常数是弱极性物质 β -大马酮的 7~35 倍; 萃取末期, 弱极性物质的总质量分数由 20% 增加至 30%, 香气平衡改变。连续萃取过程中, 关键化合物的香气活度值在浅度和中度烘焙咖啡中的下降速率高于深度烘焙咖啡。基于实验数据并结合精品咖啡协会金杯萃取规则, 研究提出: 为获得滋味和香气平衡度更佳的咖啡萃取液, 浅度和中度烘焙咖啡可控制在每 17 g 咖啡粉萃取杯量为 30~40 g, 深焙咖啡则可以适当增加至每 17 g 咖啡粉萃取杯量 40~50 g。

关键词: 浓缩咖啡; 香气化合物; HS-SPME-GC-MS; 萃取动力学; 香气活度值; 烘焙程度

中图分类号: TS 273 文章编号: 1673-1689(2022)09-0020-10 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.09.003

Extraction Kinetics of Key Aroma Compounds in Coffee Brews

YANG Xiwen, CHEN Maoshen, ZHONG Fang*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: This research aimed to explore the dynamic changes of aroma compounds composition and mass fraction of coffee brews at different stages of extraction process. The roasted *Guatemalan* coffee beans were selected to prepare coffee brews under a continuous constant pressure 900 kPa extraction. The HS-SPME-GC/MS method was used to study the mass fraction of aroma compounds in coffee brews. The results showed that the constant pressure extraction process of key volatile aroma compounds conformed to the Power Law equation, and the polarity was the key factor that determined the dynamic extraction rate. In the initial stage of extraction, the extraction rate constant of strong polarity substances such as 2-methylpyrazine was 7 to 35 times that of β -damascone with weak polarity. At the end of extraction, the total mass fraction of weak polarity substances increased from 20% to 30%, and the aroma balance changed. During the continuous extraction process, the odor activity value of key compounds in light and medium roasted coffee decreased faster than that in dark roasted coffee. Based on the experimental data, combined with and concerned about the Golden cup extraction regulations formulated by the Specialty Coffee Association, the study proposed that in order to obtain a cup of coffee with a better balance of taste and aroma, the cup extraction could be

收稿日期: 2021-04-16

基金项目: 中央高校基本科研专项(JUSRP52029A)。

* 通信作者: 钟芳(1972—), 女, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品化学研究。E-mail: fzhong@jiangnan.edu.cn

controlled to 30~40 g of 17 g coffee powder for light and medium roasted coffee, and 40~50 g of 17 g coffee powder for dark roasted coffee.

Keywords: espresso coffee, aroma compounds, HS-SPME-GC-MS, extraction kinetics, odor activity value, roasting degree

一杯高品质咖啡需具有香气、滋味和口感之间的微妙平衡,从咖啡种子到咖啡液,咖啡豆品种、烘焙程度、研磨水平、萃取工艺中的任何一个环节均会影响成品咖啡液的感官品质。这一系列环节中,烘焙工艺一直被认为是香气形成最重要的环节^[1-3]。但烘焙主要是由咖啡师或生产工厂控制,而萃取则往往是消费者唯一能够自主控制的环节,因此也是确定咖啡液感官品质的最后一个可变环节。精品咖啡协会(SCA)定义金杯萃取率区间为18%~22%,即使用10 g粉进行萃取后有1.8~2.2 g可溶性固形物被转移到咖啡液内。通常认为金杯萃取区间所呈现的滋味、口感与香气最佳,然而,如果仅用可溶性固形物含量作为金杯萃取的指标,则会忽略香气对咖啡液品质的影响。

近年来,国内外学者就有关萃取工艺对咖啡香气的影响进行了一系列研究,考察的变量包括萃取方式^[4-5]、萃取水温^[6-8]、萃取水质^[9-10]和萃取水压^[8,11]等。李娜等使用顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)法研究了连续萃取与高压萃取法对两种咖啡萃取液香气的影响,发现采用连续萃取方式得到的香气成分更丰富^[12];Severini等使用电子鼻系统研究了研磨等级和萃取时间对意式浓缩咖啡液风味的影响,发现大部分有机酸、咖啡因和可溶性固形物在萃取的前8 s内被提取出来^[13];Gloess等使用HS-SPME-GC-MS法测定了不同萃取方式对咖啡液香气品质的影响,发现香气浓度排序为半自动咖啡机 Espresso>全自动咖啡机 Espresso>Bialetti三杯咖啡机 Espresso>Lunghi咖啡,且意式浓缩咖啡的香气浓度最高,但因为萃取水量的差异,美式咖啡获得的香气物质总量更多^[4]。上述研究中,测定对象均为萃取结束时所得的成品咖啡液,未对恒压900 kPa连续萃取过程中的香气化合物变化进行详细研究;同时缺乏对关键化合物在萃取过程中的变化规律及影响因素的进一步研究。

作者选择品质稳定、流通广泛的危地马拉咖啡豆,通过研究恒压连续萃取过程中咖啡液香气成分的变化,考察影响关键挥发性香气化合物萃取速率

的关键因素,并探讨不同杯量咖啡液的香气组成与相对含量的规律,以期对香气平衡、品质稳定的咖啡生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

咖啡生豆(危地马拉 SHB):熠果国际有限公司产品;1,2-二氯苯(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;正构烷烃(C₈~C₄₀标准品):上海创赛科技有限公司产品。

1.2 仪器与设备

Agilent model 6890 GC 型气相色谱-质谱联用仪、Agilent 5971A mass 型气相色谱-质谱联用仪:美国安捷伦公司产品;Heracles II 型快速气相色谱:法国 Alpha MOS S.A.有限公司产品;BD-01 WT 型咖啡烘焙机:广州市必德通用设备有限公司产品;CM-100 型咖啡烘焙色度仪:丰亿光电股份有限公司产品;Colorett 4 型 Probat 咖啡粉测色仪:孚达智造(上海)系统控制工程有限公司产品;Mazzer mini 型咖啡豆自动研磨机:意大利 Mazzer 公司产品;La Marzocco GS3 型半自动咖啡机:意大利 La Marzocco 公司产品;PUQpress Q2 型压粉机:荷兰 PUQ 公司产品;Atago PAL-1 型数显浓度计:日本爱拓公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备 1)咖啡豆的烘焙与研磨 使用咖啡烘焙机对咖啡生豆进行烘焙,每次烘焙生豆质量为1.0 kg,入豆温度200℃,火力1.5格,风门3.0~5.0,整个烘焙过程持续14~18 min,直至二爆为止。排豆温度为190~225℃,到达烘焙终点后迅速排豆,冷却至室温后贮藏于带有单向排气阀的专用咖啡袋中。使用自动研磨机将烘焙后的咖啡豆(水分质量分数<3%)研磨成粉($d_{50}=508.9\ \mu\text{m}$),样品信息见表1。

2)咖啡液萃取 称取17.00 g研磨后的咖啡粉于萃取手柄中($d=58\ \text{mm}$,17 g粉碗),并使用自动压粉机以100 N的压力夯实粉饼。夯实压力对萃取动力

表 1 不同烘焙程度咖啡样品基本信息

Table 1 Basic information of coffee samples with different roasting degrees

样品名称	艾格壮	L^*	a^*	b^*	烘焙时间/s	烘焙终点/℃
WL	85.1	30.75±0.07 ^a	13.16±0.06 ^a	22.75±0.08 ^a	880	194.5
WM	71.0	25.10±0.14 ^b	11.36±0.06 ^b	16.72±0.04 ^b	1 000	203.1
WD	62.1	24.32±0.13 ^b	11.05±0.03 ^c	15.35±0.05 ^c	1 060	208.2

注:W 为危地马拉咖啡;L 为浅度烘焙;M 为中度烘焙;D 为深度烘焙;同列不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

学基本无影响^[4],使用目的是为了减少手动操作的误差。萃取过程以热水(92±1)℃从咖啡机管道中流出开始计,恒定压力 900 kPa,分阶段收集咖啡萃取液(0~10、10~20、20~30、30~40、40~60、60~80、80~120、120~160 g),共获得 160 g 咖啡萃取液。

1.3.2 HS-SPME-GC-MS 分析 1)HS-SPME 条件根据文献[15]并修改。萃取结束后,立即准确称取 5.00 g 咖啡液于 20 mL 顶空进样瓶,孵化器内 60℃保温 20 min 进行吸附,转速 250 r/min。使用 CAR/DVB/PDMS 三合一萃取头进行萃取,吸附后,立即将萃取头插入进样口进行 10 min 的解吸。每个样品结束后,将萃取头于 230℃下保持 3 min 进行清理,每个样品重复 3 次。

2)GC 条件 根据文献 [8,15] 的方法并修改。DB-WAX 强极性柱(0.25 mm×30 m×0.25 μm, Agilent 122-7062,CA,美国);解析时间:10 min;进样口温度:260℃;35℃保持 10 min,以 5℃/min 升温至 172℃,以 15℃/min 升温至 230℃,保持 5 min,共计 46.3 min,不分流进样。

3)MS 条件 离子源为 EI 模式,离子源温度 250℃,电子能量 70 eV,扫描范围为 m/z 50~350。

4)定性 根据文献[16-17]的方法,通过与谱库(NIST 21.0)检索比较,选择匹配度>80 的物质;相同色谱条件下,用 $C_8\sim C_{40}$ 的正构烷烃对各化合物的保留指数(RI)进行计算,并与现有数据库数据比较。

$$RI=100\times\left[n+\frac{t'_r(X)-t'_r(C_n)}{t'_r(C_{n+1})-t'_r(C_n)}\right] \quad (1)$$

式中:RI 为保留指数; $t'_r(X)$ 为化合物 X 的调整保留时间,min; $t'_r(C_n)$ 为碳原子数为 n 的正构烷烃保留时间,min; $t'_r(C_{n+1})$ 为碳原子数为 $n+1$ 的正构烷烃保留时间,min; n 为碳原子数。

5)定量 每 5.00 g 咖啡液中用微量进样器加入 20 μL 质量浓度为 1.036×10^{-2} mg/mL 二氯苯作为内标(溶于甲醇),根据待测化合物和内标物相应的色谱峰面积之比计算被测组分含量。

1.3.3 快速气相电子鼻分析 准确称取 5.00 g 咖啡液于 20 mL 顶空瓶中,载气为干燥洁净空气,气体流量 150 mL/min;进样量:2 500 μL;孵化温度:80℃;孵化时间:300 s;注射器温度:90℃;搅拌速度:500 r/min;数据采集延迟时间:210 s;数据采集时间:90 s,每个样品重复 3 次。

1.3.4 关键香气化合物的萃取动力学分析 采用感官评估的方法。将品评员可以感知到的咖啡液整体香气轮廓极弱(若有若无,无法识别)时的萃取杯量作为萃取终点,并将到达萃取终点时咖啡萃取液中某一物质的累积总含量设为 1,作为分阶段萃取率的计算基础。对连续萃取过程中的数据点按公式(2)进行非线性拟合。

$$y=ax^b \quad (2)$$

式中: a 为萃取速率常数(即萃取杯量为 1 g 时萃取速率); b 为萃取速率变化(反映化合物萃取速率随杯量增加的变化情况)。

1.3.5 数据统计分析 使用 SPSS 19.0 软件,采用 Duncan 检验法进行差异显著性分析($P<0.05$)及 Pearson 相关性分析。采用 Origin 2018 Pro 软件绘图。采用 XLSTAT 2019 软件进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 萃取杯量对挥发性化合物组成与质量分数的影响

经 NIST 21.0 谱库检索及 RI 对比,最终获得 45 种挥发性香气化合物,包括吡嗪类 12 种、呋喃类 9 种、酚类 5 种、酮类 4 种、吡咯类 4 种、吡啶类 3 种、醛类 3 种和其他物质 5 种。12 个样品中各化合物的质量分数差异按照内标法进行半定量^[2]。结果表明,咖啡样品中的挥发性物质主要为呋喃类物质,质量分数为 40%~45%,吡咯类、吡嗪类和酚类物质质量分数为 10%以上。

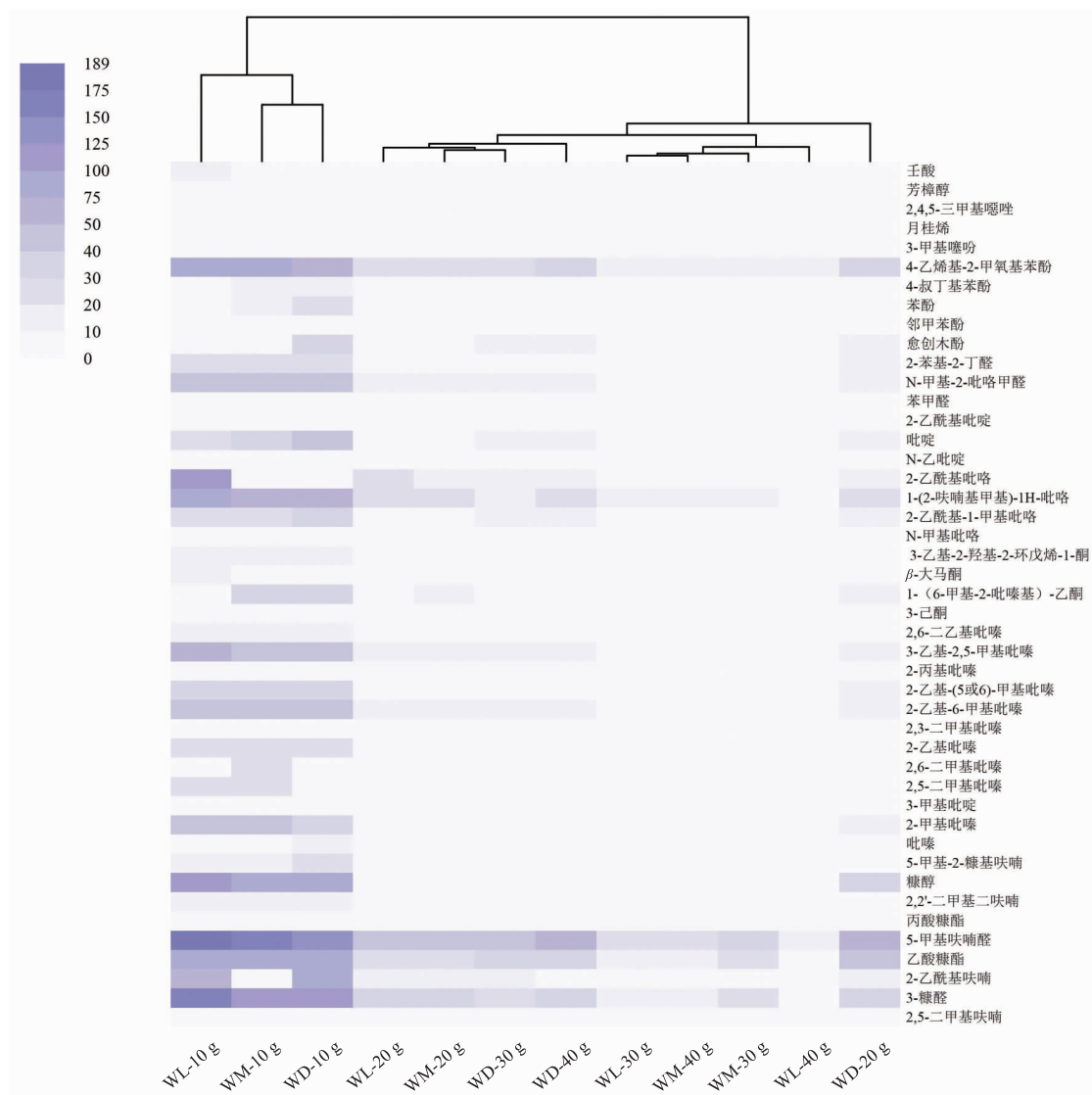
由图 1 可知,整体上咖啡液按香气浓度被分为两类:萃取杯量为 0~10 g 的咖啡液和其他萃取杯量

(10~20、20~30、30~40 g)的咖啡液,两个聚类的主要区别可简单归纳为 0~10 g 咖啡萃取液中各挥发性风味物质更多。此外,第一大类中,又可根据咖啡豆的烘焙程度区分为两个亚类:浅度烘焙为一类,中度和深度烘焙为一类。

咖啡液中大多数香气成分的质量分数 $<50 \mu\text{g/g}$,虽然检出物质种类与数量繁多,但并非每一种物质都对咖啡香气有重要贡献。各类物质中,呋喃类占比较高,其中最重要的是 5-甲基呋喃醛,在浅度烘焙咖啡的前 10 g 萃取液中,高达 $188.25 \mu\text{g/g}$;此外,呋喃中的糠醛、糠醇和乙酸糠酯的质量分数也较高。总的来说,呋喃类物质在萃取杯量较低(0~

10 g)时最高,并随萃取杯量的增加逐渐被稀释。吡嗪类物质的变化规律与之相似,质量分数较高的为 3-乙基-2,5-甲基吡嗪(杏仁味、坚果香、可可味^[12])和 2-乙基-6-甲基吡嗪,均在深度烘焙时最高,分别为 20.75 、 $23.69 \mu\text{g/g}$ 。酚类物质中 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚较高,而被报道^[18]为咖啡主要风味物质的愈创木酚仅在深度烘焙中被检出($19.84 \mu\text{g/g}$)。

根据文献对咖啡关键风味化合物^[8,19-23]归纳汇总,结合危地马拉咖啡萃取液中各挥发性气味物质的实际检出情况,可筛选出 10 种具有代表性的关键香气化合物,其相关基本信息见表 2。物质的极性由 $\lg P$ 表示,值越大,表示物质的极性越强。



W 为危地马拉咖啡;L 为浅度烘焙;M 为中度烘焙;D 为深度烘焙。

图 1 连续萃取过程中咖啡液挥发性化合物组成与质量分数

Fig. 1 Composition and mass fraction of volatile compounds in coffee brews during continuous extraction

表 2 咖啡液中 10 种关键香气化合物的基本信息

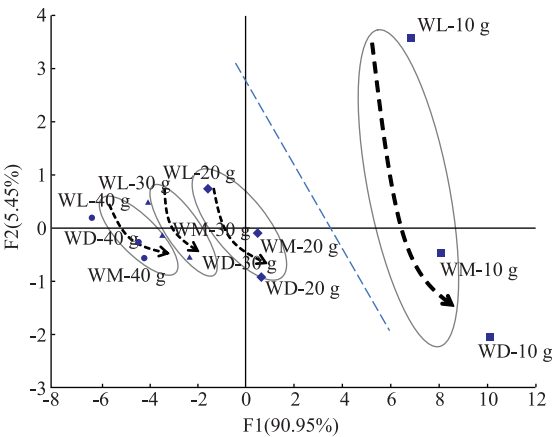
Table 2 Basic information of 10 key aroma compounds in coffee brews

保留时间/min	CAS	RI	RI [*]	物质	lg P	感官属性	OW/(μg/L)
24.70	110-86-1	1 177	1 177	吡啶	1.08	苦味 ^[24] 、泥土味 ^[25]	500 ^[26]
27.50	109-08-0	1 256	1 264	2-甲基吡嗪	0.78	焙烤香、坚果味 ^[27] 、巧克力味 ^[24]	60 ^[28]
29.69	13925-00-3	1 331	1 343	2-乙基吡嗪	1.04	坚果味、焙烤味 ^[29]	4 000 ^[30]
31.24	13925-03-6	1 385	1 393	2-乙基-6-甲基吡嗪	1.35	煮熟的土豆味 ^[27] 、坚果味、甜味、焙烤香 ^[12]	40 ^[31]
32.20	18138-03-9	1 419	1 425	2-丙基吡嗪	1.43	青菜味 ^[29]	300 ^[30]
33.14	498-60-2	1 454	1 467	糠醛	1.09	烤面包味 ^[27]	3 000 ^[32]
33.40	13067-27-1	1 464	1 458	2,6-二乙基吡嗪	1.60	榛仁味 ^[29]	6 ^[33]
36.16	620-02-0	1 571	1 571	5-甲基呋喃醛	1.40	焦糖味、甜味 ^[27, 34-35]	500 ^[36-37]
41.11	23726-93-4	1 831	1 841	β-大马酮	3.43	煮熟的苹果味 ^[38]	0.002 ^[39]
46.10	7786-61-0	2 195	2 172	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	2.04	木质味、花生味、丁香味 ^[24]	3 ^[40]

注:RI^{*}为从 NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) 查询获得(基于 DB-Wax 色谱柱);lg P 为网站 <https://scifinder.cas.org> 中查询;OW 为化合物在水中的阈值。

2.2 电子鼻响应与主成分分析

由图 2 可知,前两个主成分解释了总变异量的 96.41%(F1 为 90.95%,F2 为 5.45%),解释性高,表明区分度良好。一般区分指数达到 70%表示能够有效区分^[41-42]。0~10 g 咖啡液样品主要分布在第一、第四象限,与 F1 呈正相关,随着烘焙程度的加深,其与 F2 的关系由正相关逐渐变成负相关;10~20、20~30、30~40 g 咖啡液样品主要分布在 F2 负半轴附近,随着萃取杯量的增加,这种负相关性逐渐增强。不同烘焙程度的咖啡豆萃取杯量为 0~10 g 的咖啡液与其他萃取杯量的咖啡液分布距离较远,差异较大;而分布在 F1 正半轴的 0~10 g 咖啡液中,浅度烘焙咖啡液位于右上角,而中度和深度烘焙咖啡液位于右下角且距离较近,与聚类分析结果一致。不同萃取杯量的咖啡液挥发性成分主要由第一主成分区分,不同烘焙程度的咖啡液主要由第二主成分区分,说明萃取杯量对咖啡香气的影响大于烘焙程度;且随着萃取杯量的增加,不同烘焙程度的咖啡液样品之间的距离变小,说明不同烘焙程度咖啡豆的萃取液在萃取初期差异最为明显,随着萃取杯量的增加,差异逐渐减弱。综上,烘焙程度会导致不同的风味,但将香气化合物萃取到杯中所使用的水量决定所得咖啡液的香气浓度,故探究连续萃取过程中香气化合物的香气活度值、萃取率及萃取速率对最终咖啡品质的控制至关重要。



W 为危地马拉咖啡;L 为浅度烘焙;M 为中度烘焙;D 为深度烘焙。

图 2 不同烘焙程度咖啡液电子鼻主成分分析

Fig. 2 Principal component analysis of electronic nose for coffee brews with different roasting degrees

2.3 10 种关键香气化合物的萃取动力学分析

感官测试确定的萃取终点为萃取杯量 160 g,与前人的研究结果^[38]接近。10 种关键香气化合物的萃取动力学曲线见图 3。连续萃取过程中的非线性拟合参数见表 3。由表 3 可知,除深度烘焙样品中的 β-大马酮外,其余化合物在 3 种烘焙程度下的 b 值均<1,即萃取速率随杯量的上升呈下降趋势,b 值越小,下降速率越快。

以浅度烘焙咖啡为例,2-甲基吡嗪的 a 值(0.312 1)最高,b 值(0.231 6)最低,表示其初期萃取

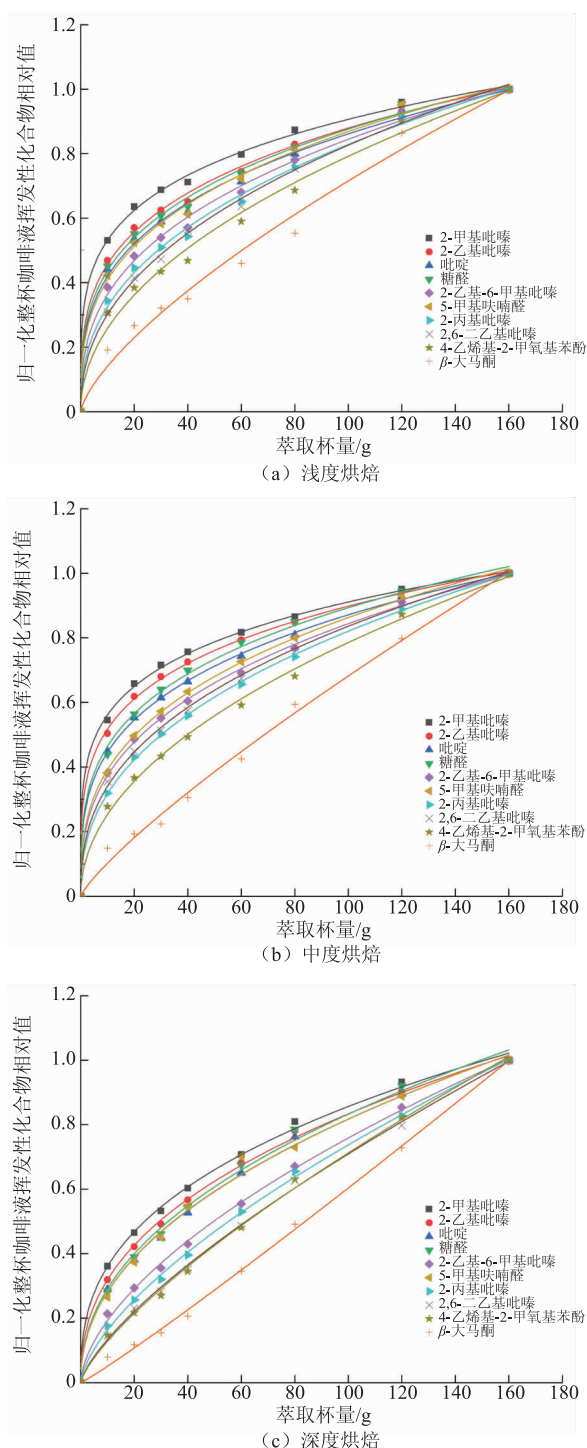


图3 10种关键挥发性化合物的萃取动力学曲线

Fig. 3 Extraction kinetic curves of 10 key volatile compounds

速率最高,而随着萃取杯量的增加,萃取速率快速下降; β -大马酮的 a 值(0.027 8)最低, b 值(0.705 6)最高,表示虽然其初期萃取速率不高,但在连续萃取过程中,其萃取速率下降缓慢。比较二者接近萃

取终点时所需杯量发现,同样达到90%的萃取率,2-甲基吡嗪所需杯量比 β -大马酮少40 g左右。

对不同烘焙程度同一物质的 a 、 b 值进行分析, a 值整体表现为中度烘焙 $\approx$ 浅度烘焙 $>$ 深度烘焙,而 b 值与之相反。以2-乙基-6-甲基吡嗪为例,其 a 值在浅度、中度和深度烘焙咖啡中分别为0.156 4、0.165 6、0.049 0,浅度和中度烘焙咖啡中化合物的初期萃取率远高于深度烘焙咖啡;而其 b 值在浅度和中度烘焙中分别为0.366 2、0.353 6,相差较小,但均小于深度烘焙(0.595 2)。综上, a 值越大, b 值越小,相同杯量下的萃取率越高,而各化合物的 a 、 b 值可能与其极性有关。

2.4 关键香气化合物的萃取动力学与化合物极性的相关性

对萃取动力学分析时,发现极性较强的香气化合物具有较高的 a 值,弱极性化合物则具有较高的 b 值。将萃取动力学拟合参数与各化合物极性的对数 $\lg P$ 进行相关性分析发现(见表4),萃取速率与物质极性显著相关($P<0.01$)。连续萃取初期, $\lg P$ 与物质萃取速率呈显著负相关($P<0.01$),即 $\lg P$ 越大,物质极性越弱,则萃取速率越小;随着萃取杯量的上升, $\lg P$ 与物质萃取速率的下降速率呈显著正相关($P<0.01$),即物质极性越强,萃取速率下降越快。据此推论,在意式浓缩咖啡恒压连续萃取进程中,物质极性的强弱可能是影响咖啡香气化合物萃取速率的重要因素之一。实验采用的是恒定压力萃取,当萃取物理参数发生变化时,具体的萃取动力学参数也可能发生改变。

由图4可知,连续萃取过程中,随着萃取杯量的增加,强极性物质质量分数降低,而弱极性物质则更多地被萃取出来,咖啡液的香气平衡呈动态变化,与Mestdagh等的结论一致^[38]。当萃取杯量为10 g时,萃取液内中强极性的物质质量分数较高,约为80%,且在不同烘焙程度中呈现的规律一致;随着萃取杯量增加至160 g时,弱极性物质质量分数由20%增加至30%左右。

2.5 咖啡液香气平衡的动态变化

由关键香气化合物的绝对量在萃取过程中的动态变化规律可知,不同化合物对咖啡整体香气的贡献并非正向,其绝对量更多地取决于其香气活度值(ROAV),即该化合物在样品中的浓度与阈值的比值,只有当 $ROAV \geq 1$ 时,该化合物才会对整体风

表 3 10 种关键香气化合物拟合萃取曲线参数

Table 3 Fit extraction curve parameters of 10 key aroma compounds

物质	WL			WM			WD		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
2-甲基吡嗪	0.312 1± 0.010 2	0.23 16± 0.007 7	0.992 9	0.345 9± 0.007 2	0.210 3± 0.005 0	0.996 5	0.152 0± 0.007 0	0.375 5± 0.010 5	0.995 5
2-乙基吡嗪	0.238 0± 0.010 8	0.283 8± 0.010 6	0.991 4	0.298 2± 0.005 7	0.239 4± 0.004 5	0.997 8	0.122 3± 0.004 9	0.416 7± 0.009 1	0.997 3
吡啶	0.204 7± 0.011 5	0.312 1± 0.013 0	0.989 3	0.228 4± 0.004 2	0.290 7± 0.004 2	0.998 7	0.096 8± 0.005 3	0.463 3± 0.012 3	0.996 2
糠醛	0.218 6± 0.011 6	0.301 5± 0.012 2	0.989 9	0.241 5± 0.010 0	0.284 1± 0.009 6	0.993 0	0.102 0± 0.008 0	0.456 0± 0.017 5	0.992 0
2-乙基-6-甲基吡嗪	0.156 4± 0.010 4	0.366 2± 0.015 2	0.989 7	0.165 6± 0.004 9	0.353 6± 0.006 8	0.997 8	0.049 0± 0.002 6	0.595 2± 0.011 7	0.998 0
5-甲基呋喃醛	0.192 3± 0.011 1	0.327 4± 0.013 3	0.990 0	0.177 7± 0.004 6	0.343 2± 0.006 0	0.998 2	0.097 3± 0.009 2	0.462 2± 0.021 1	0.988 7
2-丙基吡嗪	0.128 0± 0.008 2	0.405 5± 0.014 4	0.992 7	0.122 8± 0.002 6	0.412 5± 0.004 7	0.999 2	0.036 2± 0.002 0	0.654 5± 0.011 8	0.998 4
2,6-二乙基吡嗪	0.110 1± 0.006 9	0.437 7± 0.014 1	0.994 1	0.138 6± 0.004 8	0.390 2± 0.007 8	0.997 7	0.025 3± 0.001 9	0.724 0± 0.016 3	0.997 7
4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.084 2± 0.010 7	0.486 8± 0.028 3	0.981 1	0.081 7± 0.005 5	0.491 5± 0.015 1	0.994 8	0.023 1± 0.002 2	0.744 4± 0.020 6	0.996 5
β-大马酮	0.027 8± 0.006 4	0.705 6± 0.049 9	0.975 8	0.015 4± 0.002 6	0.822 9± 0.035 3	0.992 0	0.004 3± 0.000 6	1.071 6± 0.029 0	0.997 3

注:W 为危地马拉咖啡;L 为浅度烘焙;M 为中度烘焙;D 为深度烘焙。

表 4 拟合萃取曲线参数与 lg *P* 的相关性

Table 4 Correlation coefficient between fitting extraction curve parameters and lg *P*

参数	WL		WM		WD	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
lg <i>P</i>	-0.871**	0.983**	-0.867**	0.992**	-0.776**	0.954**

注:** 表示在 0.01 水平上显著相关;W 为危地马拉咖啡;L 为浅度烘焙;M 为中度烘焙;D 为深度烘焙。

味有一定程度的贡献^[43]。就咖啡液中的香气化合物而言,弱极性物质 4-乙基-2-甲氧基苯酚和 β-大马酮虽然萃取初期因萃取速率较低而导致含量不高,但因其阈值极低,导致 ROAV 远高于强极性关键香气化合物,故无需增大萃取杯量即可获得弱极性物质对整体香气的足够贡献。

其余 8 种强极性和中等极性的关键香气化合物的 ROAV 随萃取杯量的动态变化趋势见图 5。8 种化合物的 ROAV 均>1,其中 ROAV 最高的 4 种化合物次序为 2,6-二乙基吡嗪>2-乙基-6-甲基吡嗪>2-甲基吡嗪>5-甲基呋喃醛。虽然呋喃类物质在香气物质总量中占比较高,但在对关键化合物的 ROAV 分析中发现吡嗪类物质的贡献更大。且对不

同烘焙程度的关键化合物 ROAV 分析可知,中度烘焙可获得最丰富的香气,与 Schenker 等的结论一致^[2]。8 种关键化合物的 ROAV 均在萃取杯量为 10 g 时最高,此时萃取液香气浓度最大;随着萃取杯量增加,虽然更多的香气物质被萃取出来,但因为杯量增加而带来的稀释作用导致 ROAV 逐渐下降。以 2,6-二乙基吡嗪为例,萃取杯量由 10 g 增加至 20 g 的过程中,ROAV 降低幅度最大;当萃取杯量为 30~40 g 时,浅度和中度烘焙的 ROAV 分别下降了 24.63%和 21.93%,远高于萃取杯量为 20~30 g 时的 10.71%和 16.08%;而深度烘焙咖啡液的 ROAV 下降幅度不如浅度和中度明显,20~30、30~40 g 的 ROAV 仅分别下降了 6.72%和 8.02%。综上,

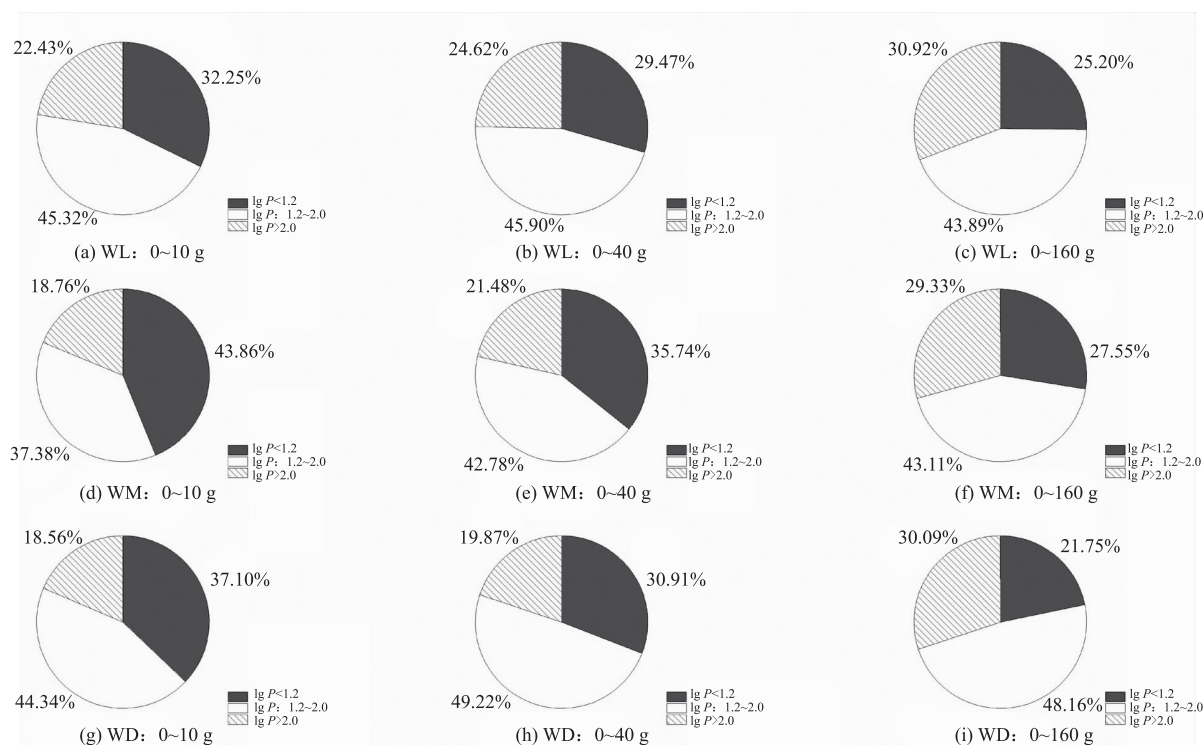


图 4 咖啡萃取过程中不同极性香气化合物组成的变化

Fig. 4 Changes in the composition of aroma compounds with different polarities during coffee extraction

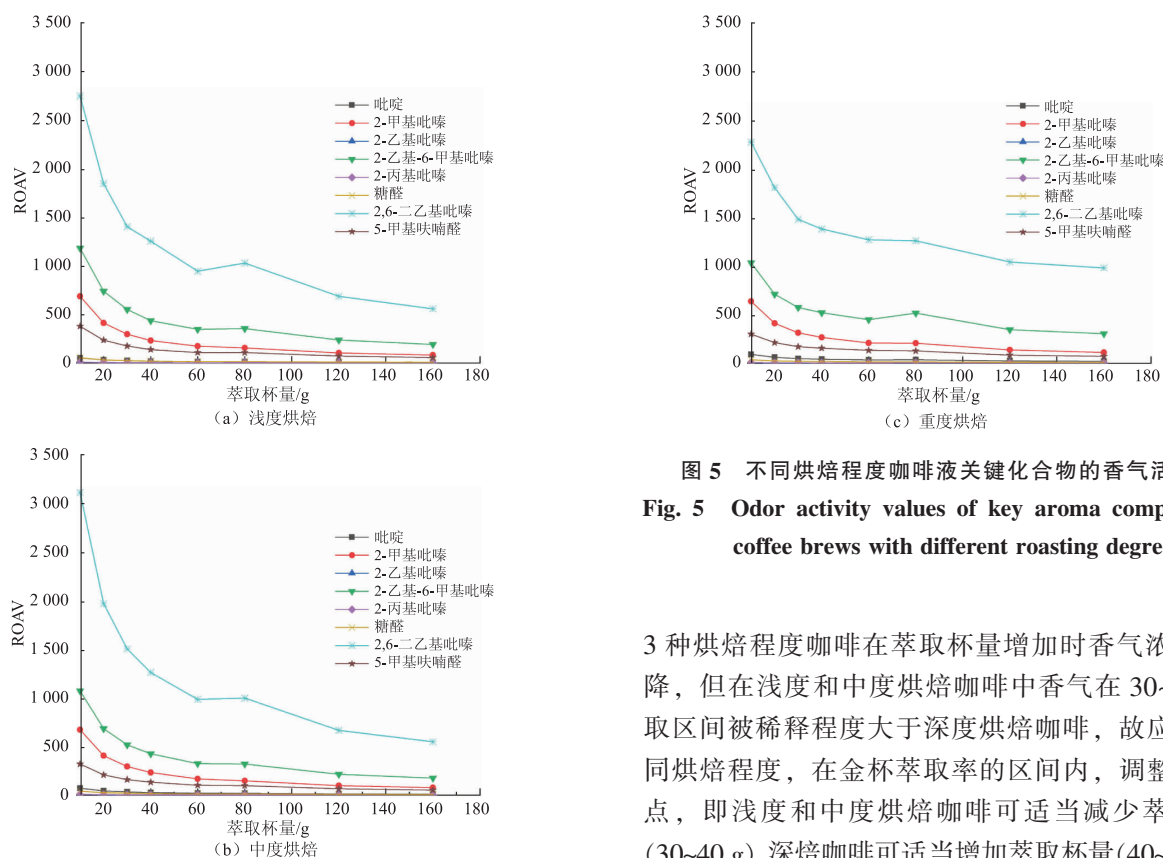


图 5 不同烘焙程度咖啡液关键化合物的香气活度值

Fig. 5 Odor activity values of key aroma compounds in coffee brews with different roasting degrees

3 种烘焙程度咖啡在萃取杯量增加时香气浓度均下降,但在浅度和中度烘焙咖啡中香气在 30~40 g 萃取区间被稀释程度大于深度烘焙咖啡,故应根据不同烘焙程度,在金杯萃取率的区间内,调整萃取终点,即浅度和中度烘焙咖啡可适当减少萃取杯量(30~40 g),深焙咖啡可适当增加萃取杯量(40~50 g)。

3 结 语

以危地马拉咖啡豆为对象,采用顶空固相微萃取-气质联用法结合电子鼻研究了咖啡液的香气在连续萃取过程中的变化规律。结果显示,咖啡中香气化合物萃取速率的动态变化规律与特定化合物的极性显著相关($P<0.01$),强极性化合物具有更高的初期萃取速率;而弱极性化合物的萃取进程更近似于线性。连续萃取过程中关键化合物的 ROAV 变化规律表明,浅度和中度烘焙咖啡中关键化合物的

ROAV 在萃取杯量达 30~40 g 后显著下降,而深度烘焙咖啡的 ROAV 在 0~60 g 萃取过程中下降幅度均小于浅度、中度烘焙咖啡。故在金杯萃取区间内针对不同烘焙程度的咖啡提出推荐的萃取杯量:浅度和中度烘焙 30~40 g,深度烘焙 40~50 g。该研究系统分析了恒温恒压下不同极性气味化合物的萃取动力学,可进一步结合萃取过程中滋味化合物的萃取动力学及感官分析,为制备风格差异化的高品质咖啡提供更全面的理论指导。

参考文献:

- [1] BOLKA M, EMIRE S A, et al. Effects of coffee roasting technologies on cup quality and bioactive compounds of specialty coffee beans[J]. **Food Science and Nutrition**, 2020, 8(10): 1-11.
- [2] SCHENKER S, HEINEMANN C, HUBER M, et al. Impact of roasting conditions on the formation of aroma compounds in coffee beans[J]. **Journal of Food Science**, 2010, 67(1): 60-66.
- [3] 张付杰, 王璐, 杨薇, 等. 小粒咖啡微波烘焙工艺优化及破裂力分析[J]. **食品与机械**, 2019, 35(6): 182-187, 221.
- [4] GLOESS A N, SCHNBCHLER B, KLOPPROGGE B, et al. Comparison of nine common coffee extraction methods: instrumental and sensory analysis[J]. **European Food Research and Technology**, 2013, 236(4): 607-627.
- [5] PARENTI A, GUERRINI L, MASELLA P, et al. Comparison of espresso coffee brewing techniques[J]. **Journal of Food Engineering**, 2014, 121: 112-117.
- [6] ANDUEZA S, MAEZTU L, PASCUAL L, et al. Influence of extraction temperature on the final quality of espresso coffee[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2003, 83(3): 240-248.
- [7] ALBANESE D, MATTEO M D, POIANA M, et al. Espresso coffee (EC) by POD: study of thermal profile during extraction process and influence of water temperature on chemical-physical and sensorial properties[J]. **Food Research International**, 2009, 42(5): 727-732.
- [8] CAPRIOLI G, CORTESE M, CRISTALLI G, et al. Optimization of espresso machine parameters through the analysis of coffee odorants by HS-SPME-GC/MS[J]. **Food Chemistry**, 2012, 135(3): 1127-1133.
- [9] NAVARINI L, RIVETTI D. Water quality for espresso coffee[J]. **Food Chemistry**, 2010, 122(2): 424-428.
- [10] HENDON C H, COLONNA-DASHWOOD L, COLONNA-DASHWOOD M. The role of dissolved cations in coffee extraction[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2014, 62(21): 4947-4950.
- [11] ANDUEZA S, MAEZTU L, DEAN B, et al. Influence of water pressure on the final quality of arabica espresso coffee. Application of multivariate analysis[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2002, 50(25): 7426-7431.
- [12] 李娜, 张富县, 李妙清, 等. 两种萃取方式与两品种咖啡豆对咖啡萃取液香气的影响[J]. **食品科技**, 2015, 40(10): 51-56.
- [13] SEVERINI C, RICCI I, MARONE M, et al. Changes in the aromatic profile of espresso coffee as a function of the grinding grade and extraction time: a study by the electronic nose system[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2015, 63(8): 2321-2327.
- [14] KUHN M, LANG S, BEZOLD F, et al. Time-resolved extraction of caffeine and trigonelline from finely-ground espresso coffee with varying particle sizes and tamping pressures[J]. **Journal of Food Engineering**, 2017, 206: 37-47.
- [15] KHAMITOVA G, ANGELONI S, BORSETTA G, et al. Optimization of espresso coffee extraction through variation of particle sizes, perforated disk height and filter basket aimed at lowering the amount of ground coffee used[J]. **Food Chemistry**, 2020, 314: 1-8.
- [16] 李福香, 明建, 敖森, 等. 柑橘花不同部位香气成分的测定及主成分分析[J]. **食品与机械**, 2018, 34(10): 31-34, 85.
- [17] 代晨曦, 张旺, 张丹丹, 等. 赤霞珠葡萄酒苹果酸-乳酸发酵过程中香气成分动态变化[J]. **食品与生物技术学报**, 2020, 245(8): 105-111.

- [18] HOLSCHER W, STEINHART H. Formation pathways for primary roasted coffee aroma compounds[J]. **Cheminform**, 1994, 25(14): 206-217.
- [19] BAGGENSTOSS J, POISSON L, KAEGLI R, et al. Coffee roasting and aroma formation: application of different time-temperature conditions[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2008, 56(14): 5836-5846.
- [20] LUETHI R, BAGGENSTOSS J, POISSON L, et al. Influence of water quench cooling on degassing and aroma stability of roasted coffee[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2007, 55(16): 6685-6691.
- [21] MAJCHER M A, KLENSPORF-PAWLIK D, DZIADAS M, et al. Identification of aroma active compounds of cereal coffee brew and its roasted ingredients[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2013, 61(11): 2648-2654.
- [22] 曾凡達, 欧仕益. 咖啡风味化学[M]. 广州: 暨南大学出版社, 2014: 154-179.
- [23] 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.
- [24] CAI J S, ZHU Y Y, MA R H, et al. Effects of roasting level on physicochemical, sensory, and volatile profiles of soybeans using electronic nose and HS-SPME-GC-MS[J]. **Food Chemistry**, 2020, 340: 1-11.
- [25] 李淑荣, 王丽, 张春红, 等. 烘烤花生中关键香味化合物的研究[J]. **中国农业科学**, 2010, 43(15): 3199-3203.
- [26] MONCRIEFF R W. Olfactory adaptation and odor-Intensity[J]. **American Journal of Psychology**, 1957, 70(1): 1-20.
- [27] WANG X J, GUO M Y, SONG H L, et al. Characterization of key odor-active compounds in commercial high-salt liquid-state soy sauce by switchable GC/GC × GC-olfactometry-MS and sensory evaluation[J]. **Food Chemistry**, 2020, 342(3): 1-10.
- [28] BUTTERY R G, TURNBAUGH J G, LING L C. Contribution of volatiles to rice aroma[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1988, 36(5): 1006-1009.
- [29] DAVIDE B, ERICA L, IRMA C, et al. Chemometric modeling of coffee sensory notes through their chemical signatures: potential and limits in defining an analytical tool for quality control[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2018, 66(27): 7096-7109.
- [30] MASUDA H, MIHARA S. Olfactive properties of alkylpyrazines and 3-substituted 2-alkylpyrazines[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1988, 36(3): 584-587.
- [31] MIHARA S, MASUDA H. Structure-odor relationships for disubstituted pyrazines [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1988, 36(6): 1242-1247.
- [32] BELITZ H D, GROSCH W, SCHIEBERLE P. Food Chemistry[M]. Heidelberg: Springer, 2004: 938-970.
- [33] GUADAGNI D G, BUTTERY R G, TURNBAUGH J G. Odour thresholds and similarity ratings of some potato chip components [J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2010, 23(12): 1435-1444.
- [34] BRESSANELLO D, LIBERTO E, CORDERO C, et al. Coffee aroma: chemometric comparison of the chemical information provided by three different samplings combined with GC-MS to describe the sensory properties in cup[J]. **Food Chemistry**, 2017, 214: 218-226.
- [35] 魏永义. 镇江香醋香气检测及其香气指纹图谱的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2007.
- [36] BUTTERY R G, ORTS W J, TAKEOKA G R, et al. Volatile flavor components of rice cakes[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1999, 47(10): 4353-4356.
- [37] BUTTERY R G, LING L C, STERN D J. Studies on popcorn aroma and flavor volatiles[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1997, 45(3): 837-843.
- [38] MESTDAGH F, DAVIDEK T, CHAUMONTEUIL M, et al. The kinetics of coffee aroma extraction[J]. **Food Research International**, 2014, 63: 271-274.
- [39] BUTTERY R G, TERANISHI R, FLATH R A, et al. Fresh tomato volatiles: composition and sensory studies[J]. **Flavor Chemistry**, 1989, 388: 213-222.
- [40] TAKEOKA G R, GÜNTERT M, ENGEL K H. Volatile constituents of asafetida[J]. **ACS Symposium**, 2001, 794: 33-44.
- [41] LARRIGAUDIÈRE C, LENTHERIC I, PUY J, et al. Biochemical characterisation of core browning and brown heart disorders in pear by multivariate analysis[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2004, 31(1): 29-39.
- [42] DOĞAN M, ASLAN D, et al. Powder caking and cohesion behaviours of coffee powders as affected by roasting and particle sizes: principal component analyses (PCA) for flow and bioactive properties[J]. **Powder Technology**, 2019, 344: 222-232.
- [43] 肖作兵, 周璇, 牛云蔚, 等. GC-O 结合 OAV 分析樱桃酒的特征香气成分[J]. **中国食品学报**, 2017(17): 251-259.