

DOI: [10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).201709012](https://doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X(n).201709012)

# 咖啡豆在烘焙过程中挥发性物质的组成变化及抗氧化活性评价\*

任洪涛, 周 斌\*\*

(云南农业大学 香料研究所, 云南省芳香生物工程技术研究中心, 云南 昆明 650203)

**摘要:**【目的】研究咖啡豆在烘焙过程中挥发性物质的组成变化及抗氧化活性。【方法】采用同时蒸馏萃取法(SDE)富集不同烘焙阶段云南阿拉比卡咖啡豆的挥发性物质,并用气相色谱—质谱联用仪分析其化学组成,采用1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基和铁离子还原(FRAP)法评价不同烘焙阶段咖啡豆挥发性物质的抗氧化活性,分析抗氧化活性与主要成分含量的关系。【结果】咖啡豆在烘焙过程中杂环化合物的相对含量大幅增加;挥发性物质的DPPH自由基清除能力和FRAP抗氧化能力随烘焙程度的加深呈现显著上升趋势。【结论】咖啡豆挥发性物质的抗氧化能力与吡咯、吡嗪、呋喃和酚类化合物的相对含量具有显著正相关性。

**关键词:** 咖啡豆;挥发性成分;同时蒸馏萃取;气相色谱—质谱联用;抗氧化活性

中图分类号: TS 273

文献标识码: A

文章编号: 1004-390X(2018)06-1146-08

## The Compositions Change and Antioxidant Activity of Volatile Components Coffee Beans (*Coffea arabica* L.) during the Roasting Process

REN Hongtao, ZHOU Bin

(Aromatic Biotechnology Research Center of Yunnan, Institute of Flavor and Fragrance,  
Yunnan Agricultural University, Kunming 650203, China)

**Abstract:** [Purpose] In order to study the composition changes and antioxidant activities of volatile components in Yunnan Arabica coffee beans during baking. [Method] The change of volatile components in coffee beans during the roasting degree was determined by simultaneous-dist extraction and gas chromatography-mass spectrometry. The different volatile oils of coffee beans were evaluated by 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and ferric reducing power (FRAP) methods. The relationship between the antioxidant activity and the content of main volatile components were analyzed.

[Result] The contents of heterocyclic compounds increased distinctively during the roasting. Compared with the beginning of roast, the scavenging activities on DPPH and the antioxidant activity of FRAP were increased gradually. [Conclusion] The antioxidant activity was highly correlated with the content of pyrrole, pyrazine, furan and phenol compounds.

**Keywords:** coffee beans; volatile components; simultaneous distillation extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); antioxidant activity

收稿日期: 2017-09-05

修回日期: 2017-10-26

网络出版时间: 2018-11-17

\*基金项目: 云南省应用基础研究计划项目(2011FZ095)。

作者简介: 任洪涛(1974—),男,云南昆明人,学士,副研究员,主要从事天然香料研究开发。

E-mail: [1493636439@qq.com](mailto:1493636439@qq.com)

\*\*通信作者 Corresponding author: 周斌(1977—),男,云南大理人,硕士,副研究员,主要从事香料分析检测。

E-mail: [1392415802@qq.com](mailto:1392415802@qq.com)

网络出版地址: [http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).201709012](http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X(n).201709012)

咖啡是全世界最受欢迎的饮料之一,在中国云南省广泛种植。云南咖啡(*Coffea arabica* L.)属阿拉伯原种的变异种,由法国传教士引入云南宾川种植,后经过长期的栽培驯化而成,一般称为云南小粒种咖啡,已有一百多年的栽培历史<sup>[1-2]</sup>。云南小粒种咖啡多数植于海拔1 100 m左右的干热河谷地区,由于得天独厚的地理环境和气候条件,所以酸味适中,香气浓郁且口感醇和。

咖啡具有醒脑提神、抗忧郁、抗氧化、抗菌以及预防癌症等方面的生物活性,这与其含有的化学成分是密切相关的。自20世纪初以来,对于咖啡的化学成分,特别是对咖啡豆风味化学物质的研究已有很多报道,有将近1 000多种的挥发性化学物质已在咖啡豆提取物中被发现,其发现的化合物有近400种是杂环化合物,其中包括吡咯、呋喃、噻唑、恶唑、噻吩、咪唑和吡嗪类化合物<sup>[3-5]</sup>。

烘焙温度及烘焙时间决定了咖啡的烘焙程度,烘焙过程对咖啡风味物质的产生及变化有重要影响<sup>[6]</sup>。本研究对不同烘焙阶段咖啡豆挥发性物质的含量和化学组成进行分析,在成分分析中,采用保留指数与标准谱库检索相结合的方式,对咖啡豆挥发性成分进行定性分析,其分析结果比以往单独使用谱库检索的方式更加准确可靠。本研究通过对不同烘焙阶段咖啡豆挥发性物质的组成及抗氧化活性测定,分析抗氧化活性与主要化学成分的关系,为下一步在咖啡中寻找新的抗氧化剂,以及评估饮用咖啡的优势,提供一定的试验依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 不同烘焙时间咖啡豆挥发油样品的制备方法

分别称取云南普洱产小粒生咖啡豆(*Coffea arabica* L.)200 g,置于250℃带旋转烤笼的烘箱中烘焙3、6、9、12、15、18 min,将烘烤后的咖啡豆进行研磨。分别准确称取50.0 g未经烘焙的生豆粉、不同烘焙时间的咖啡豆粉和500 mL蒸馏水置于同时蒸馏萃取设备(上海化科实验器材有限公司)内,用二氯甲烷30 mL提取3 h。萃取液用无水硫酸钠干燥、过滤,35℃旋转蒸发挥干溶剂。将得到的挥发油称重,分别进行3次平行试验。挥发油用无水乙醇溶解成5.0 mg/mL

的待测液,待测液进行体外抗氧化活性测定,并用Agilent 7890/5975C GC-MS气质联用仪(美国安捷伦公司)进行成分检测。

### 1.2 挥发性成分分析

#### 1.2.1 色谱条件

色谱柱:Agilent HP-5 MS色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm);升温程序:50℃保持5 min,以5℃/min升至250℃,保持15 min;载气(He)流速1.2 mL/min,进样口温度250℃,进样量1 μL;分流比:30:1。

#### 1.2.2 质谱条件

电子轰击离子源;电子能量70 eV;传输线温度280℃;离子源温度230℃;*m/z*扫描范围40~400;溶剂延迟时间3 min。

#### 1.2.3 定性和定量方法

供试样品根据GC-MS分析得到的各色谱峰,通过计算机谱库检索(2011版NIST库),结合化合物保留指数进行定性,并根据挥发性成分的峰面积归一化定量。化合物保留指数(retention index, RI)按下式计算:

$$RI = 100n + 100 \times \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n}$$

式中:*n*为目标化合物流出前1个正构烷烃(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>,美国Sigma-Aldrich公司)所含碳原子的数目;*t*为目标化合物的保留时间;*t<sub>n</sub>*为目标化合物流出的前1个正构烷烃的保留时间;*t<sub>n+1</sub>*为目标化合物流出后1个正构烷烃的保留时间;*t<sub>n</sub>*<*t*<*t<sub>n+1</sub>*。

### 1.3 抗氧化活性测定

#### 1.3.1 DPPH 自由基清除试验

分别取0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL待测液,1.0 mL无水乙醇与2.0 mL(0.2 mmol/L)的DPPH(梯希爱化成工业发展有限公司)乙醇溶液混合,振摇均匀后放于暗处静置30 min,使用Shimadzu UV-260分光光度计(日本岛津公司)于517 nm处测定吸光度(*A*<sub>样品</sub>)。同时测定2.0 mL(0.2 mmol/L)的DPPH溶液与2.0 mL无水乙醇混合液的吸光度(*A*<sub>对照</sub>),以及1.0 mL待测液与3.0 mL无水乙醇混合液的吸光度(*A*<sub>空白</sub>)。DPPH自由基清除率=[1-(*A*<sub>样品</sub>-*A*<sub>空白</sub>)/*A*<sub>对照</sub>]×100%,每个样测定3次取平均值。绘制不同烘焙时间下样品的清除率曲线,求出清除率为50%时的质量浓度,即半抑制浓度(half maximal inhibitory concentration,

IC<sub>50</sub>), IC<sub>50</sub> 值越小, 表明样品对 DPPH 自由基的清除能力越强。

### 1.3.2 FRAP 测定总抗氧化能力

FeSO<sub>4</sub> 标准曲线的制作: 分别取不同质量浓度的 FeSO<sub>4</sub> 溶液 1.0 mL, 各加入 2.0 mL 配制好的 TPTZ (梯希爱化成工业发展有限公司) 工作液, 37 ℃ 水浴 30 min, 使用 Shimadzu UV-260 分光光度计测定 593 nm 处的吸光度。以吸光度为纵坐标, FeSO<sub>4</sub> 质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

样品总抗氧化能力的测定: 准确吸取样品溶液 200 μL, 加入 2.0 mL 配制好的 TPTZ 工作液, 37 ℃ 水浴 30 min, 测定 593 nm 处的吸光度。

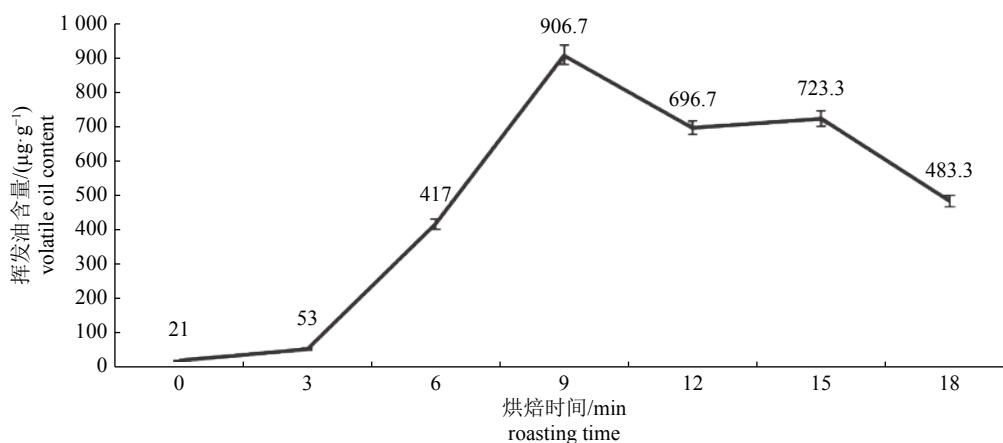


图 1 咖啡豆在烘焙过程中挥发油含量的变化

Fig. 1 Change of volatile oil content of Yunnan Arabica coffee beans during the roasting degree

### 2.1.2 咖啡在烘焙过程中挥发性物质的主要化学成分分析

咖啡的烘焙过程可分为高温脱水、高温反应和常温冷却 3 个阶段<sup>[7]</sup>。烘焙开始阶段主要是高温脱水阶段, 在这个阶段主要是咖啡豆中的水分散失, 随着高温反应的开始, 挥发油含量逐渐增加。咖啡在烘焙过程中, 芳香物质的组成和含量发生了显著的变化。不同烘焙阶段样品的挥发性成分 GC-MS 总离子质谱图见图 2, 主要挥发性香气物质相对百分含量的测定结果见表 1。

由表 1 可看出: 生咖啡豆中仅含有极少量的挥发性物质, 相对含量较高的化合物有 4-乙基愈创木酚和棕榈酸。烘焙 3 min 的咖啡豆, 基本处于脱水、反应开始阶段, 其含有的挥发性物质较少, 相对含量较高的化合物有 4-乙基愈创木酚、棕榈酸、糠醇、苯乙醛、2,5-二甲基吡嗪等, 其中 4-乙基愈创木酚的相对含量达到 27.64%。随烘焙时间的增加, 挥发性成分的含量和组成都发生了显著的变化, 产生了大量的杂环化合物,

### 1.4 数据分析

试验采用 SPSS 19.0 软件进行统计分析, 并进行相关性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 咖啡在烘焙过程中的挥发油分析

#### 2.1.1 咖啡在烘焙过程中的挥发油含量的变化

由图 1 可知: 随着烘焙时间的增加, 挥发油含量由生豆的 21 μg/g 大幅度增加到烘焙 9 min 的 906.7 μg/g, 增加了 43 倍。但烘焙时间超过 9 min 后, 样品挥发油含量又呈现下降趋势, 烘焙到 18 min 后, 挥发油的含量约最高含量的 1/2。

包括吡咯、呋喃、噻唑、吡嗪和酚类化合物等。其中相对含量变化较大的化合物有糠醇、糠醛、2-甲基吡嗪、5-甲基呋喃醛、苯酚、乙酸糠酯、2-乙酰基呋喃、愈创木酚、乙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚等。

烘焙 15 min 以上的咖啡豆属于过度烘焙, 产生了大量的酚类化合物, 有苯酚、愈创木酚和乙基愈创木酚等。其中烘焙 15 min 和 18 min, 苯酚的相对含量分别达到 13.34% 和 26.69%; 愈创木酚的相对含量分别达到 5.76% 和 5.21%; 乙基愈创木酚的相对含量分别达到 6.47% 和 6.55%, 相比烘焙 12 min, 3 种酚类化合物的相对含量都有大幅增加。

### 2.2 咖啡豆在烘焙过程中挥发性物质的抗氧化活性分析

#### 2.2.1 咖啡豆在烘焙过程中挥发性物质 DPPH 自由基清除能力

由图 3 可知: 在烘焙 6 min 后, 挥发性物质的自由基清除能力随咖啡豆烘焙程度的加深呈现

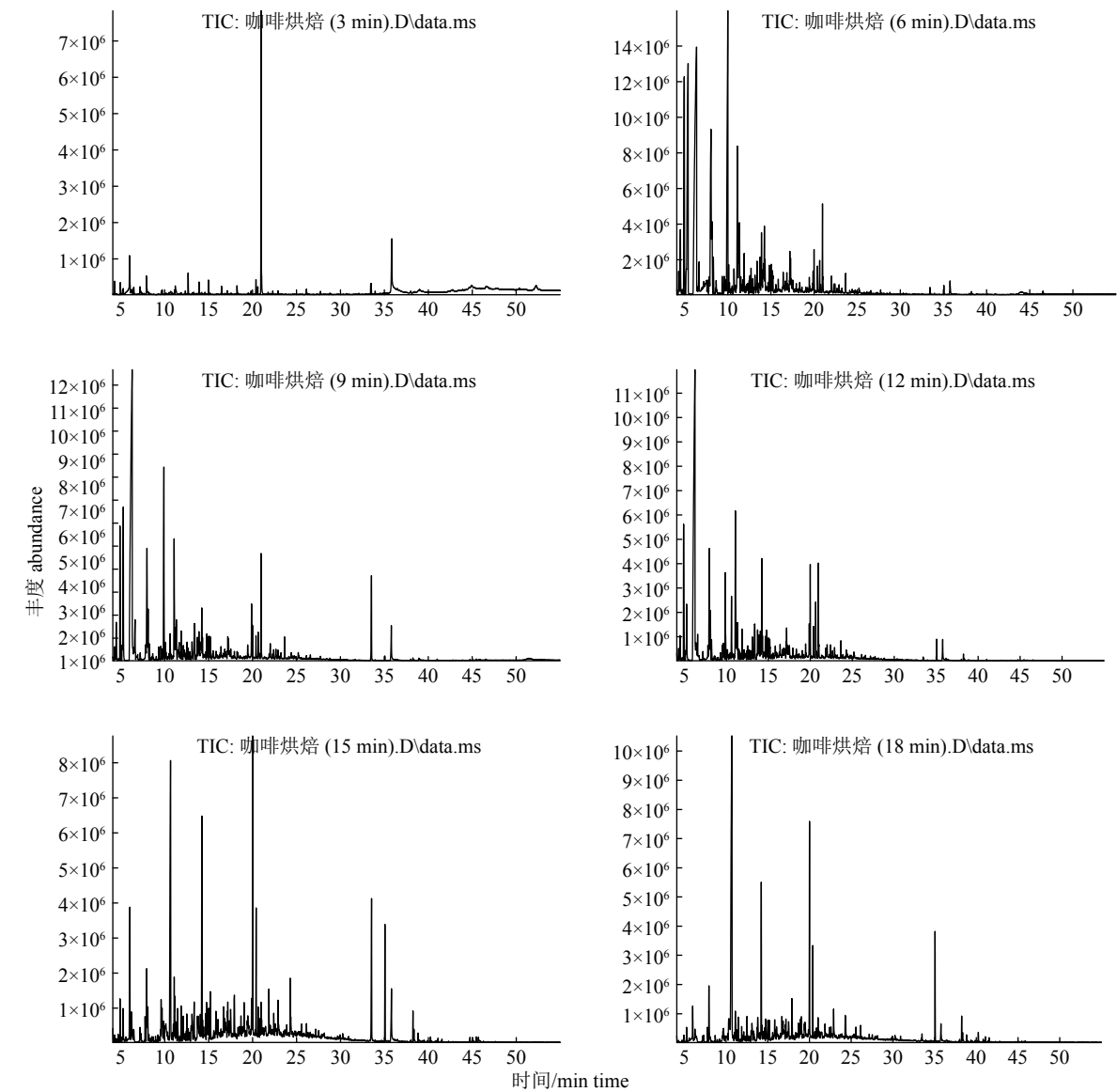


图 2 不同烘焙阶段咖啡豆挥发性成分 GC-MS 总离子质谱图

Fig. 2 GC-MS total ion chromatogram of Yunnan Arabica coffee beans during the roasting degree

表 1 不同烘焙阶段咖啡豆挥发性成分的相对含量 (%) 及其与抗氧化活性的相关系数 (*r*)

Tab. 1 The correlation coefficients (*r*) between the antioxidant activity and the aromatic components and GC peak area (%) in coffee beans of different roasting degree

| 保留时间/min<br>retention time | 化合物 compounds                                   | 保留指数<br>retention index | 相对含量/% relative content |       |       |       |        |        |        |         | <i>r</i> |
|----------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|----------|
|                            |                                                 |                         | 0 min                   | 3 min | 6 min | 9 min | 12 min | 15 min | 18 min |         |          |
| 4.310                      | 己醛 hexanal                                      | 769                     | —                       | 1.10  | 0.68  | 0.43  | 0.37   | 0.24   | —      | −0.459  |          |
| 4.510                      | 2-甲基四氢呋喃-3-酮<br>dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone | 772                     | —                       | 0.03  | 1.58  | 1.08  | 0.72   | 0.05   | —      | −0.469  |          |
| 4.956                      | 2-甲基吡嗪<br>2-methylpyrazine                      | 825                     | —                       | 1.45  | 6.76  | 4.50  | 4.67   | 1.18   | 0.29   | −0.404  |          |
| 5.309                      | 糠醛 furfural                                     | 831                     | —                       | 0.68  | 9.74  | 4.61  | 1.86   | 0.76   | 0.54   | −0.463  |          |
| 5.998                      | 糠醇 furfuryl alcohol                             | 849                     | 1.51                    | 8.46  | 21.16 | 29.94 | 27.98  | 4.16   | 2.05   | −0.351  |          |
| 6.192                      | 3-甲基吡啶<br>pyridine, 3-methyl-                   | 852                     | —                       | 0.08  | 0.03  | —     | 0.05   | 1.32   | 0.86   | 0.936** |          |
| 6.490                      | 对二甲苯<br>p-xylene                                | 862                     | —                       | 1.23  | 0.10  | 0.48  | 0.45   | 0.53   | —      | −0.043  |          |

表 1 (续)

| 保留时间/min<br>retention time | 化合物 compounds                                                 | 保留指数<br>retention index | 相对含量/% relative content |       |       |       |        |        |        |         | r |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|---|
|                            |                                                               |                         | 0 min                   | 3 min | 6 min | 9 min | 12 min | 15 min | 18 min |         |   |
| 7.228                      | 苯乙烯 styrene                                                   | 870                     | 2.21                    | 0.74  | 0.28  | 0.14  | 0.19   | 0.33   | 0.20   | -0.393  |   |
| 8.058                      | 2-乙酰基呋喃<br>ethanone,1-(2-furanyl)-                            | 879                     | —                       | 2.50  | 6.65  | 4.30  | 4.26   | 2.12   | 2.04   | -0.281  |   |
| 8.184                      | 2-乙基吡嗪<br>2-ethylpyrazine                                     | 895                     | —                       | 0.44  | 2.24  | 1.77  | 1.65   | 1.26   | 0.26   | -0.103  |   |
| 8.332                      | 2,3-二甲基吡嗪<br>2,3-dimethylpyrazine                             | 899                     | —                       | 0.14  | 0.67  | 0.42  | 0.53   | 0.25   | —      | -0.254  |   |
| 9.734                      | 苯甲醛 benzaldehyde                                              | 928                     | —                       | 0.50  | 0.26  | 0.33  | 0.56   | 1.04   | 0.48   | 0.839*  |   |
| 10.003                     | 5-甲基呋喃醛<br>5-methyl-2-furancarboxaldehyde                     | 931                     | —                       | 0.07  | 10.19 | 6.26  | 2.65   | 0.53   | 0.07   | -0.470  |   |
| 10.387                     | 3-乙基吡啶<br>pyridine, 3-ethyl-                                  | 937                     | —                       | —     | 0.12  | 0.11  | 0.18   | 1.69   | 1.82   | 0.910** |   |
| 10.513                     | 异麦芽酚<br>isomaltol                                             | 945                     | —                       | —     | 0.18  | 0.25  | 0.29   | 0.18   | 0.55   | 0.526   |   |
| 10.724                     | 苯酚<br>phenol                                                  | 973                     | —                       | 0.07  | 0.63  | 0.74  | 2.08   | 13.34  | 26.69  | 0.774*  |   |
| 11.113                     | 乙酸糠酯 furfuryl acetate                                         | 976                     | —                       | —     | 2.95  | 3.90  | 4.98   | 1.48   | 0.99   | -0.018  |   |
| 11.148                     | 2-乙基-3-甲基吡嗪<br>2-ethyl-3-methylpyrazine                       | 977                     | —                       | 0.37  | 1.23  | 0.60  | 0.56   | 1.07   | 0.54   | 0.301   |   |
| 11.291                     | 2,3,5-三甲基吡嗪<br>trimethylpyrazine                              | 978                     | —                       | —     | 0.73  | 0.56  | 0.60   | 0.35   | 0.17   | -0.048  |   |
| 11.359                     | 1-甲基吡咯-2-甲醛<br>2-formyl-1-methylpyrrole                       | 981                     | —                       | —     | 1.53  | 1.16  | 1.13   | 0.99   | 0.83   | 0.195   |   |
| 11.514                     | 2-丙酰呋喃<br>2-propionylfuran                                    | 983                     | —                       | —     | 0.36  | 0.31  | 0.41   | —      | —      | -0.351  |   |
| 11.668                     | 2-吡咯甲醛<br>2-formylpyrrole                                     | 998                     | —                       | —     | 0.28  | 0.87  | 0.24   | —      | —      | -0.318  |   |
| 11.743                     | 2-乙基-6-甲基吡嗪<br>2-ethyl-6-methylpyrazine                       | 1 001                   | —                       | 0.16  | 0.26  | 0.22  | 0.26   | 0.15   | —      | -0.221  |   |
| 11.909                     | 乙酰基-4(H)-吡啶<br>4(H)-pyridine, N-acetyl-N-                     | 1 012                   | —                       | —     | 0.84  | 0.81  | 0.87   | 0.81   | 0.55   | 0.378   |   |
| 12.027                     | 甲基环戊烯醇酮<br>corylone                                           | 1 015                   | —                       | —     | 0.13  | 0.43  | 0.10   | 0.67   | 0.15   | 0.664   |   |
| 12.321                     | 2-乙酰基吡啶<br>ethanone, 1-(2-pyridinyl)-                         | 1 024                   | —                       | —     | 0.19  | 0.40  | 0.22   | 0.26   | 0.20   | 0.366   |   |
| 12.481                     | 5-甲基-2-乙酰基呋喃<br>2-acetyl-5-methylfuran                        | 1 025                   | —                       | —     | 0.2   | 0.16  | 0.17   | 0.18   | 0.20   | 0.488   |   |
| 12.567                     | 2,3-二甲基-2-环戊烯酮<br>2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-          | 1 032                   | —                       | —     | 0.45  | 0.52  | 0.55   | 0.74   | 0.88   | 0.753   |   |
| 12.704                     | 苯乙醛<br>benzeneacetaldehyde                                    | 1 048                   | 1.61                    | 2.01  | 0.51  | 0.29  | 0.26   | 0.27   | 0.17   | -0.555  |   |
| 13.150                     | 间甲酚<br>3-methyl-phenol                                        | 1 051                   | —                       | 0.14  | 0.43  | 0.61  | 0.90   | 1.03   | 0.98   | 0.839*  |   |
| 13.396                     | 2-乙酰基吡咯<br>ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-                      | 1 028                   | —                       | 0.27  | 0.87  | 1.47  | 1.77   | 1.20   | 0.43   | 0.283   |   |
| 13.745                     | 2-乙酰基-1-甲基吡咯<br>1-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-ethanone          | 1 050                   | —                       | —     | 0.75  | 0.63  | 0.86   | 0.69   | 0.39   | 0.330   |   |
| 13.837                     | 对甲苯酚<br>p-cresol                                              | 1 053                   | —                       | —     | 0.12  | 0.34  | 0.50   | 0.91   | 1.34   | 0.873*  |   |
| 13.911                     | 3-乙基-2,5-甲基吡嗪<br>3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine                | 1 056                   | —                       | 1.32  | 1.40  | 0.76  | 0.71   | 0.38   | 0.43   | -0.445  |   |
| 14.072                     | 2,a-呋喃基甲烷<br>2,2'-methylenebis-furan                          | 1 061                   | —                       | —     | 0.37  | 0.41  | 0.98   | 0.59   | 0.26   | 0.433   |   |
| 14.249                     | 愈创木酚<br>2-methoxy-phenol                                      | 1 059                   | —                       | 0.27  | 1.34  | 1.33  | 2.80   | 5.76   | 5.21   | 0.955** |   |
| 14.770                     | 1-甲基乙烯基吡嗪<br>pyrazine,(1-methylethenyl)-                      | 1 081                   | —                       | 0.05  | 0.58  | 0.64  | 0.88   | 1.17   | 1.11   | 0.829*  |   |
| 14.810                     | 麦芽酚<br>maltol                                                 | 1 083                   | —                       | 0.03  | 0.56  | 0.61  | 0.82   | 0.22   | —      | -0.150  |   |
| 14.890                     | 苯乙醇<br>phenylethyl alcohol                                    | 1 084                   | 5.61                    | 1.73  | 0.13  | 0.07  | 0.15   | —      | —      | -0.451  |   |
| 15.044                     | 2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)吡啶<br>pyridine, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)- | 1 093                   | —                       | —     | 0.77  | 0.67  | 0.95   | 0.92   | 0.89   | 0.612   |   |

表 1 (续)

| 保留时间/min<br>retention time | 化合物 compounds                                                                         | 保留指数<br>retention index | 相对含量/% relative content |       |       |       |        |        |        |         | <i>r</i> |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|----------|
|                            |                                                                                       |                         | 0 min                   | 3 min | 6 min | 9 min | 12 min | 15 min | 18 min |         |          |
| 15.188                     | 3-乙基-2-羟基-2-环戊烯酮<br>3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one                             | 1 100                   | —                       | 0.22  | 0.41  | 0.91  | 0.83   | 1.32   | 0.87   | 0.831*  |          |
| 15.857                     | 5H-5-甲基-6,7-二氢环戊并吡嗪<br>5H-5-methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine                      | 1 109                   | —                       | —     | 0.24  | 0.19  | 0.57   | 0.88   | 0.79   | 0.931** |          |
| 16.360                     | 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪<br>2,3-diethyl-5-methyl-pyrazine                                       | 1 125                   | —                       | —     | 0.15  | 0.17  | 0.23   | 0.44   | 0.44   | 0.904** |          |
| 16.423                     | 4-甲基氨基苯酚<br>4-(methylanino)-phenol                                                    | 1 127                   | —                       | 0.11  | 0.40  | 0.36  | 0.52   | 0.40   | 0.28   | 0.391   |          |
| 16.698                     | 4-乙基苯酚<br>4-ethyl-phenol                                                              | 1 136                   | —                       | —     | —     | 0.18  | 0.43   | 0.92   | 0.97   | 0.963** |          |
| 17.150                     | 5-甲基-2-糠基呋喃<br>2-(2-furanylmethyl)-5-methyl-furan                                     | 1 148                   | —                       | 0.33  | 0.14  | 0.12  | 0.30   | 0.49   | 0.41   | 0.837*  |          |
| 17.196                     | 1-糠基吡咯<br>1-(2-furanylmethyl)-1H-pyrrole                                              | 1 151                   | —                       | —     | 0.69  | 0.49  | 1.12   | 0.75   | 0.63   | 0.490   |          |
| 17.533                     | 对烯丙基苯酚<br>phenol, 4-(2-propenyl)-                                                     | 1 223                   | —                       | —     | 0.33  | 0.29  | 0.53   | 1.06   | 1.03   | 0.923** |          |
| 17.934                     | 环己烷并吡嗪<br>5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline                                               | 1 230                   | —                       | —     | 0.07  | 0.16  | 1.01   | 1.53   | 1.76   | 0.935** |          |
| 18.346                     | 戊酸糠酯<br>furfuryl pentanoate                                                           | 1 239                   | —                       | —     | 0.24  | 0.21  | 0.36   | 0.25   | —      | 0.188   |          |
| 19.891                     | 二羟基苯乙酮<br>resorcinol, 2-acetyl-2,6-                                                   | 1 241                   | —                       | —     | 0.38  | 1.31  | 0.96   | 0.78   | 0.37   | 0.307   |          |
| 20.005                     | 乙基愈创木酚<br>4-ethyl-2-methoxy-phenol                                                    | 1 243                   | —                       | —     | 0.72  | 0.77  | 2.28   | 6.47   | 6.55   | 0.952** |          |
| 20.400                     | 吲哚<br>indole                                                                          | 1 265                   | —                       | 1.80  | 0.49  | 0.62  | 0.95   | 2.76   | 2.91   | 0.834*  |          |
| 20.658                     | 二糠基醚<br>2,2'-difurfuryl ether                                                         | 1 305                   | —                       | —     | 0.49  | 0.59  | 1.29   | 0.56   | 0.21   | 0.244   |          |
| 20.841                     | 3-丁基-2-羟基-2-环戊烯酮<br>3-butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one                             | 1 296                   | —                       | —     | —     | 0.32  | 0.12   | 0.41   | 0.37   | 0.830*  |          |
| 20.984                     | 4-乙烯基愈创木酚<br>2-methoxy-4-vinylphenol                                                  | 1 272                   | 26.43                   | 27.64 | 1.42  | 2.46  | 2.49   | 0.71   | 0.23   | −0.521  |          |
| 21.035                     | 反式-2,4-癸二烯醛<br>2,4-decadienal                                                         | 1 288                   | —                       | —     | 0.21  | —     | 0.07   | 0.39   | 0.70   | 0.714   |          |
| 21.851                     | 2-羟基-4-甲基喹啉<br>2(1H)-quinolinone, 4-methyl-                                           | 1 300                   | —                       | 0.16  | 0.33  | 0.52  | 0.55   | 1.33   | 0.35   | 0.799*  |          |
| 22.414                     | 二甲氧基苯乙烯 4-<br>ethenyl-1,2-dimethoxy-benzene 3,4-                                      | 1 362                   | —                       | —     | 0.14  | 0.20  | 0.33   | 0.71   | —      | 0.677   |          |
| 22.901                     | 大马士酮<br>damascenone                                                                   | 1 365                   | —                       | 0.35  | 0.12  | 0.24  | 0.36   | 0.41   | —      | 0.307   |          |
| 22.906                     | 甲基吲哚<br>1h-indole, -3-methyl-3                                                        | 1 400                   | —                       | —     | 0.12  | 0.24  | 0.31   | 1.44   | 0.96   | 0.970** |          |
| 23.656                     | $\alpha$ -呋喃亚甲基- $\alpha$ -氨基呋喃<br>$\alpha$ -furfuryliden- $\alpha$ -furylmethylamine | 1 479                   | —                       | —     | 0.32  | 0.47  | 0.45   | 0.24   | 0.16   | 0.109   |          |
| 26.128                     | 二叔丁基对甲基苯酚<br>butylated Hydroxytoluene 2,6-                                            | 1 488                   | —                       | 0.52  | —     | 0.09  | 0.12   | 0.27   | 0.43   | 0.413   |          |
| 27.724                     | 巨豆三烯酮<br>megastigmatrienone                                                           | 1 473                   | —                       | 0.30  | 0.07  | 0.08  | 0.09   | 0.05   | —      | −0.318  |          |
| 33.440                     | 植酮<br>phytone                                                                         | 1 758                   | 2.83                    | 0.87  | 0.17  | —     | 0.04   | —      | 0.05   | −0.460  |          |
| 33.492                     | 咖啡因<br>caffeine                                                                       | 1 760                   | 3.14                    | 1.11  | 0.08  | 2.24  | 0.03   | 3.85   | 0.22   | 0.271   |          |
| 35.054                     | 棕榈酸甲酯<br>hexadecanoic acid, methyl ester                                              | 1 908                   | —                       | 0.18  | 0.13  | 0.09  | 0.46   | 2.22   | 2.85   | 0.891** |          |
| 35.769                     | 棕榈酸<br>n-hexadecanoic acid                                                            | 1 942                   | 34.91                   | 17.51 | 0.37  | 1.22  | 0.76   | 1.74   | 0.87   | −0.446  |          |
| 总计/% total                 |                                                                                       |                         | 78.25                   | 74.94 | 86.48 | 87.67 | 87.72  | 81.20  | 75.98  |         |          |

注: “\*”在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关; “\*\*”在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; “—”表示未检出。  
Note: “\*” significant correlation at the 0.05 probability level; “\*\*”. significant correlation at the 0.01 probability level; “—”. No detected.

显著上升趋势, 在烘焙 15 min 的时候达到最高, 咖啡豆和烘焙 3 min 的咖啡豆, 挥发性物质的 IC<sub>50</sub> 值为 0.373 mg/mL, 之后略有下降。而生咖 值分别为 0.612 mg/mL 和 0.576 mg/mL, 由于挥

发油中所含 4-乙基愈创木酚的相对含量分别达到 26.43% 和 27.64%，所以应该是其抗氧化能力相对较高的主要原因。

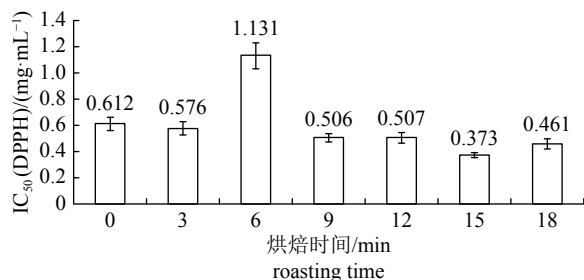


图 3 不同烘焙程度咖啡豆挥发油的 DPPH 自由基清除能力比较

Fig. 3 IC<sub>50</sub> of the volatile oil of Yunnan Arabica coffee beans at the roasting degrees

## 2.2.2 咖啡豆在烘焙过程中挥发性物质 FRAP 值

由图 4 可知：在烘焙 6 min 后，挥发性物质的总抗氧化能力随烘焙程度的加深呈现显著上升趋势，在 15 min 时候达到最高，FRAP 值为 0.219 mmol/L，之后略有下降，挥发性物质的总抗氧化能力与 DPPH 自由基清除能力的变化趋势基本一致。

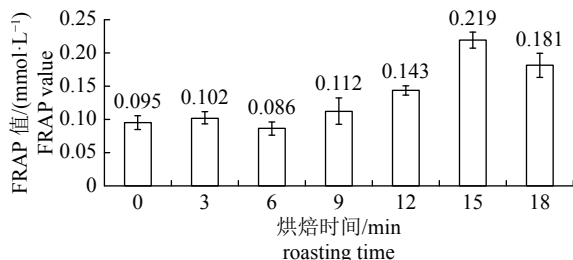


图 4 咖啡在烘焙过程中挥发性成分的 FRAP 值变化

Fig. 4 FRAP value of the volatile oil of Yunnan Arabica coffee beans at the roasting degrees

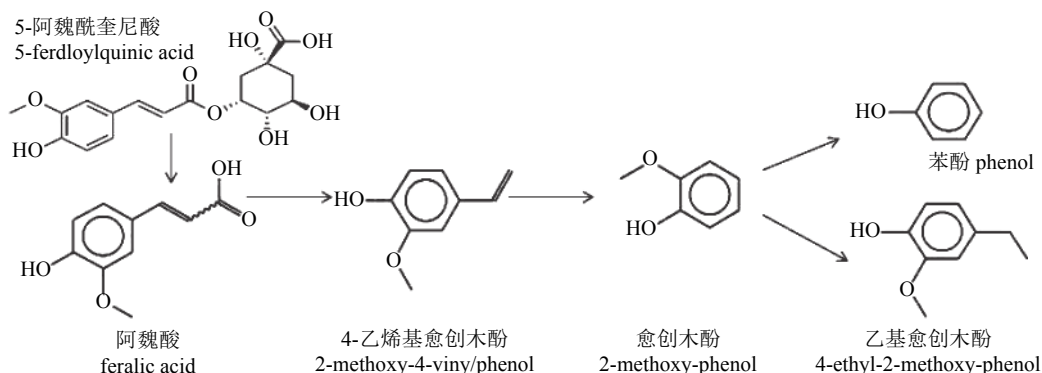


图 5 咖啡豆在烘焙过程中主要酚类化合物的形成途径

Fig. 5 Pathway for the formation of phenolic compounds during Arabica coffee beans roasting

## 2.2.3 主要成分含量与抗氧化活性相关性分析

由表 1 可知：咖啡豆挥发性物质的 FRAP 自由基清除率与吡咯、吡嗪、呋喃和酚类化合物的相对含量显示出显著正相关性。其中相关性较高的吡咯类化合物有 3-甲基吡咯和吡咯；相关性较高的吡嗪类化合物有 1-甲基乙基吡嗪、5H-5-甲基-6,7-二氢环戊并吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪和环己烷并吡嗪；相关性较高的呋喃类化合物为 5-甲基-2-糠基呋喃；相关性较高的酚类化合物有愈创木酚、4-乙基苯酚、对烯丙基苯酚、乙基愈创木酚、间甲酚、对甲苯酚和苯酚。

## 3 讨论

天然抗氧化剂广泛存在于水果、蔬菜、中草药、茶和咖啡等植物中。咖啡豆中含有丰富的抗氧化成分，并具有比较强的抗氧化和清除自由基能力<sup>[8]</sup>。在烘焙过程中，咖啡豆的化学成分发生了深刻的变化，从而形成各种各样的具有抗氧化活性的化合物<sup>[9-11]</sup>。有关咖啡具有抗氧化活性的化合物，如酚类化合物、生物碱、类黑精、绿原酸等已经有很多报道<sup>[12-15]</sup>，但对于咖啡豆挥发油的抗氧化活性，特别是不同烘焙阶段挥发性油抗氧化活性的变化规律，未见报道。

本研究通过对不同烘焙阶段咖啡豆挥发性物质含量和组成的测定，发现在烘焙过程中，咖啡豆中挥发油的含量开始大幅增加，但随着烘焙时间的增加又开始降低。过度烘焙的咖啡豆，其挥发油中产生大量的苯酚、愈创木酚和乙基愈创木酚等酚类化合物。关于咖啡豆中酚类物质的形成途径，有研究提出了基于两个有关的反应路径<sup>[16]</sup> (图 5)：1 个路径被称为“低活化能”路径，在烘焙

的开始阶段,生咖啡豆中的5-阿魏酰奎尼酸酯水解后的阿魏酸通过脱羧反应,形成4-乙烯基愈创木酚,随着烘焙时间的增加,4-乙烯基愈创木酚的形成逐渐减慢,并开始下降,当咖啡豆到达较高的温度,第2个“高活化能”反应路径开始,4-乙烯基愈创木酚氧化形成愈创木酚;当再继续增加烘焙时间,咖啡豆达到过度烘焙,愈创木酚进一步形成苯酚和乙基愈创木酚,这与本研究的结果一致。本研究进一步证实了过度烘焙的咖啡豆是不适宜饮用的。

本研究还利用1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基和铁离子还原(FRAP)法对不同烘焙阶段咖啡豆挥发性物质的抗氧化活性进行了测定,揭示了不同烘焙阶段咖啡豆挥发性物质抗氧化活性的变化规律,发现了其挥发性物质具有较好的抗氧化活性,并随烘焙程度的加深呈现显著上升趋势,其中吡啶、吡咯、呋喃、吡嗪和酚类化合物相对含量的大幅增加可能是其抗氧化能力显著上升的主要原因。本研究结果进一步证实了咖啡豆中典型的杂环挥发性化合物吡咯、呋喃、噻吩和噻唑等均具有抗氧化活性<sup>[17]</sup>。

物质的抗氧化能力是所含化合物不同抗氧化能力的综合表达,由于咖啡豆挥发性物质组成十分复杂,关于咖啡挥发性物质中不同化合物抗氧化能力以及各化合物之间的协同问题,还有待进一步深入分析和研究。

#### [参考文献]

- [1] 王莉. 我国咖啡生产及贸易发展状况[J]. 中国热带农业, 2009(2): 22. DOI: [10.3969/j.issn.1673-0658.2009.02.007](https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-0658.2009.02.007).
- [2] 孙娟, 熊惠波. 世界咖啡产销情况及中国咖啡产业发展分析[J]. 世界农业, 2010(2): 38. DOI: [10.3969/j.issn.1002-4433.2010.02.010](https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-4433.2010.02.010).
- [3] FLAMENT I, BESSIÈRETHOMAS Y. Coffee flavor chemistry[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- [4] BUFFO R A, CLAUDIO C. Coffee flavour: an overview[J]. Flavour & Fragrance Journal, 2004, 19(19): 99. DOI: [10.1002/ffj.1325](https://doi.org/10.1002/ffj.1325).
- [5] 张丰, 董文江, 王凯丽, 等. 云南不同地区烘焙咖啡豆挥发性成分的HS-SPME/GC-MS分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(11): 273. DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2015.11.047](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2015.11.047).
- [6] 吕文佳, 刘云, 杨凯舟, 等. 咖啡主要烘焙风味物质的形成及变化规律[J]. 食品工业科技, 2015, 36(3): 394. DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2015.03.077](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2015.03.077).
- [7] GONZALEZ-RIOS O, SUAREZ-QUIROZ M L, BOULANGER R, et al. Impact of “ecological” post-harvest processing on coffee aroma. II. Roasted coffee[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2007, 20(3/4): 297. DOI: [10.1016/j.jfca.2006.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jfca.2006.12.004).
- [8] 张俊敬, 罗云峰, 颜景奇, 等. 咖啡和绿茶的抗氧化活性研究[J]. 生物物理学报, 2008, 24(6): 435. DOI: [10.3321/j.issn:1000-6737.2008.06.004](https://doi.org/10.3321/j.issn:1000-6737.2008.06.004).
- [9] DEL CASTILLO M D, AMES J M, GORDON M H. Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(13): 3698. DOI: [10.1021/jf011702q](https://doi.org/10.1021/jf011702q).
- [10] DELGADOANDRADE C, RUFIÁNHENARES J A, MORALES F J. Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(20): 7832. DOI: [10.1021/jf0512353](https://doi.org/10.1021/jf0512353).
- [11] KAMIYAMA M, MOON J K, JANG H W, et al. Role of degradation products of chlorogenic acid in the antioxidant activity of roasted coffee[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(7): 1996. DOI: [10.1021/jf5060563](https://doi.org/10.1021/jf5060563).
- [12] CÄMMERER B, KROH L W. Antioxidant activity of coffee brews[J]. European Food Research and Technology, 2006, 223(4): 469. DOI: [10.1007/s00217-005-0226-4](https://doi.org/10.1007/s00217-005-0226-4).
- [13] GÓMEZRUIZ J A, LEAKE D S, AMES J M. In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(17): 6962. DOI: [10.1021/jf0710985](https://doi.org/10.1021/jf0710985).
- [14] YANAGIMOTO K, OCHI H, LEE K G, et al. Antioxidative activities of fractions obtained from brewed coffee[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(3): 592. DOI: [10.1021/jf030317t](https://doi.org/10.1021/jf030317t).
- [15] DEL P R, GONZÁLEZ-SANJOSÉ M L, RIVERO-PÉREZ M D, et al. Influence of the degree of roasting on the antioxidant capacity and genoprotective effect of instant coffee: contribution of the melanoidin fraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(42): 10530. DOI: [10.1021/jf302747v](https://doi.org/10.1021/jf302747v).
- [16] DORFNER R, FERGE T, KETTRUP A, et al. Real-time monitoring of 4-vinylguaiacol, guaiacol, and phenol during coffee roasting by resonant laser ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(19): 5768. DOI: [10.1021/jf0341767](https://doi.org/10.1021/jf0341767).
- [17] FUSTER M D, MITCHELL A E, OCHI H, et al. Antioxidative activities of heterocyclic compounds formed in brewed coffee[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(11): 5600. DOI: [10.1021/jf000605e](https://doi.org/10.1021/jf000605e).

责任编辑: 何馨成