

# 基于电子鼻技术检测不同焙烤程度咖啡的特征性香气

何余勤<sup>1</sup>, 胡荣锁<sup>2</sup>, 张海德<sup>1\*</sup>, 文娜娜<sup>1</sup>, 蔡涛<sup>1</sup>, 彭健<sup>1</sup>, 许英豪<sup>1</sup>

(1. 海南大学食品学院, 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 万宁 571533)

**摘要:** 为研究咖啡香气与焙烤条件的联系, 进一步提供合理的加工条件生产特定香气的咖啡, 减少咖啡多样化的生产成本。以海南阿拉比卡咖啡豆为试材, 利用固相微萃取的气质联用 (solid phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric, SPME-GC-MS) 结合电子鼻对不同焙烤温度处理 6 min 的咖啡挥发性化合物和特征性香气进行检测。结果表明: 咖啡中总共检测出 43 种化合物, 咖啡在 30 (室温)、80、100℃时挥发性组分主要为醇类、醚类与胺类以致香气不足, 随着温度继续升高, 逐渐热解生成芳香化合物, 咖啡在 120℃时开始出现糠醛、吡嗪与吡咯等, 呋喃、醛类、吡嗪和吡咯的含量均在 140℃时达到峰值, 吡啶和咪唑只在 160℃时产生且质量分数为 2%~3%; 电子鼻传感器 T30/1、70/2、PA/2、P30/2 与 LY2/AA 能有效地分析咖啡香气变化, 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 与判别因子分析 (discriminant factorial analysis, DFA) 有效地区分了不同焙烤程度的咖啡香气, 层序聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA) 成功将咖啡分为未焙烤、浅度焙烤、中度焙烤和深度焙烤四类。结果表明, 随着焙烤温度的上升, 咖啡中芳香醛、酚类、呋喃、吡嗪、吡咯和咪唑等挥发性化合物不断增加, 进而改变咖啡的特征性香气, SPME-GC-MS 结合电子鼻技术能实现咖啡挥发性组分、香气表型和焙烤程度三者之间有机地结合, 以用于对咖啡焙烤程度的区别, 该研究结果为生产某些特定香气咖啡的工艺提供科学依据和技术支持。

**关键词:** 主成分分析; 识别; 农产品; 咖啡特征香气; 焙烤; SPME-GC-MS; 电子鼻; 分类

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.034

中图分类号: TP229

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-18-0247-09

何余勤, 胡荣锁, 张海德, 文娜娜, 蔡涛, 彭健, 许英豪. 基于电子鼻技术检测不同焙烤程度咖啡的特征性香气[J]. 农业工程学报, 2015, 31(18): 247-255. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.034 http://www.tcsae.org

He Yuqin, Hu Rongsuo, Zhang Haide, Wen Nana, Cai Tao, Peng Jian, Xu Yinghao. Characteristic aroma detection of coffee at different roasting degree based on electronic nose[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(18): 247-255. (in Chinese with English abstract)

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.034 http://www.tcsae.org

## 0 引言

咖啡具有复杂的香气而备受全世界消费者青睐。咖啡的特定风味物质约有 1000 种<sup>[1]</sup>, 其中咖啡香气已经成为评判咖啡等级的重要指标, 咖啡中挥发性组分的种类和含量直接决定咖啡特征性香气表型。近些年来, 基于固相微萃取的气质联用法 (solid phase micro-extraction-gas chromatographic-mass spectrometric, SPME-GC-MS) 能有效地对挥发性物质进行检测, 该方法最大程度地保留了原有化合物性状, 避免了萃取而带来的杂质且操作连续, 有报道发现 SPME-GC-MS 能有效检测咖啡中挥发性和半挥发性组分, 并成功地鉴定了糠醇、芳香醛、双酮、吡嗪和吡咯等重要香气成分<sup>[2]</sup>。电子鼻作为一项无损仿生嗅觉检测技术, 它模仿人类的鼻子, 对气味有较高的敏感性和客观性<sup>[3]</sup>, 电子鼻已经成功检测了蜂胶<sup>[4]</sup>、樱桃

番茄汁<sup>[5]</sup>、酱牛肉<sup>[6]</sup>和冬枣<sup>[7]</sup>等各种食品的气味变化, 结果表明电子鼻表征食品的气味和品质变化较为准确合理。

胡荣锁研究了利用 GC-MS 和电子鼻分别对咖啡营养物质和风味变化进行检测<sup>[8-9]</sup>。在实际生产过程中, 咖啡的香气表型难以控制, 加大了对咖啡特征性香气的工艺构建难度, 潜在地提高了咖啡多样化的成本; 同时, 利用 SPME-GC-MS 与电子鼻探究咖啡特征性香气的生产工艺也尚未见报道。因此, 本研究旨在利用固相微萃取的气质联用法 (solid phase micro-extraction-gas chromatographic-mass spectrometric, SPME-GC-MS) 检测咖啡中挥发性组分随焙烤程度改变的情况, 电子鼻监测咖啡香气随焙烤程度改变的特征, 将 SPME-GC-MS 检测结果与电子鼻信号联系起来, 以期利用该技术监测咖啡焙烤程度和香气成分而确定合理的工艺条件, 为生产特定香气咖啡的工艺提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试材料为已晾干的成熟海南阿拉比卡咖啡豆: 2015 年 5 月 2 日购于海南省海口顺香茶业有限公司大兴农场, 去除有病害的咖啡豆, 挑选大小和颜色基本一致的咖啡豆。

收稿日期: 2015-07-12 修订日期: 2015-08-25

基金项目: 海南省产学研一体化专项资金项目《海南产咖啡豆关键香味形成与烘焙技术研究》(CX20140020)

作者简介: 何余勤, 男, 四川广安人, 主要从事天然产物化学及应用。海口海南大学食品学院, 570228。Email: jenihi@126.com

\*通信作者: 张海德, 男, 湖南宁远人, 教授, 博士, 研究领域: 热带农产品功能成分研究。海口海南大学食品学院, 570228。

Email: zhanghaide@163.com

1.2 仪器与设备

R-103 型咖啡焙烤机：上海唐正信息技术有限公司； $\alpha$ -Gemini 型电子鼻：法国 Alpha MOS 公司；HS-100 型自动进样器：瑞士 CTC 公司；750T 型多功能粉碎机：浙江铂欧五金厂；ME4002E 型电子天平：常州市衡正电子仪器有限公司；30~50  $\mu$ m DVB/CAR/PDMS 萃取头：美国 Supelco 公司；7890B-7000 GC-MS 联用仪：美国安捷伦（中国）科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 材料处理

Moon 等研究了埃塞俄比亚、尼加拉瓜和苏门答腊的阿拉比卡咖啡烘焙过程中时间与温度对芳香性成分形成的影响<sup>[10]</sup>，故以此作为本研究中样品处理的条件参考。称取 6 份 200 g 的咖啡豆，咖啡豆在 30（室温）、80、100、120、140、160℃的条件下分别焙烤 3、6、9 min，咖啡焙烤机转速为 70 r/min 并以 30 s/次的频率实现大火、中火、小火相互交替，摊开自然冷却。随后进行预试验，处理 3 min 的咖啡豆颜色和香气变化均不明显，电子鼻主成分分析（principal component analysis, PCA）与判别因子分析（discriminant factorial analysis, DFA）总贡献率均低于 85%，咖啡样品可能在 80 和 100℃时热解反应无差异而导致其香气分析在 PCA 与 DFA 图中基本重合，咖啡香气的分析效果不佳，而处理 9 min 的咖啡豆热解反应过于激烈，电子鼻图谱中 100、120、140℃重合面积较大，无区分效果，特别是在 160℃时，咖啡豆失重率较高并出现严重的碳化，失去了研究意义。但是处理 6 min 的咖啡豆在色泽、质量和香气方面均有较明显的差异。因此，本研究选择处理 6 min 的咖啡豆为研究对象，其中在室温（30℃）下处理 6 min 的咖啡豆为对照组，其他（80、100、120、140 与 160℃）为试验组。分别称取 100 g 咖啡豆用粉碎机粉碎 120 s，取 10 g 咖啡粉和 90 mL 蒸馏水放入 250 mL 蒸馏烧瓶在 100℃水浴条件下蒸馏 30 min，过滤得到咖啡液，进行气相色谱-质谱分析，剩余的咖啡粉和咖啡液密封低温保存。

1.3.2 SPME-GC-MS 检测

1) 固相微萃取（solid phase microextraction, SPME）条件

先将萃取头插入 GC-MS 进样口，250℃老化 30 min。准确量取 3 mL 咖啡液装入 10 mL 顶空瓶以及添加一个专用的磁力搅拌子，密闭封口，穿过瓶口顶端的橡胶盖密封插入萃取装置，调节萃取头顶端距液面 1 cm 左右，在 70℃时顶空萃取 30 min 后取出萃取头，并迅速插入 GC-MS 进样口解析 3 min 后，将 SPME 手柄与萃取头一起取出。

2) 气质联用（gas chromatographic-mass spectrometric, GC-MS）条件

GC-MS 检测条件参考虞健<sup>[11]</sup>与王一凡<sup>[12]</sup>的方法并略有改动。

GC 条件：DB-1701 毛细管柱（30 m×0.32 mm×1.0  $\mu$ m）；解析时间 3 min；进样口温度 250℃；升温程

序：温度由 60℃（保持 4 min）以 6℃/min 升温速率升至 300℃，保持 4 min，不分流进样。

MS 条件：离子源为 EI 源模式，电子能量 70 eV，扫描范围 50~350，离子源温度 250℃。各组分质谱经谱库（NIST 11.0）检索和资料分析鉴定。

1.3.3 电子鼻检测

电子鼻由顶空全自动进样器、金属氧化物传感阵列和 Alpha soft 软件 3 部分组成，其中传感器是由 6 个金属氧化物半导体型传感器组成，分别是 T30/1、T70/2、PA/2、P30/2、LY2/AA、LY2/gCT，每个传感器对应不同类型的敏感物质，如表 1 所示。

表 1 电子鼻传感器性能描述			
Table 1 Performance of 6 sensors for electronic nose			
传感器序号 Sensors number	传感器名称 Sensors name	传感器性能 Sensor capability	敏感物质类型 Sensitive material type
1	T30/1	对有机化合物灵敏	极性化合物、氯化氢
2	T70/2	对芳香族化合物灵敏	甲苯、二甲苯、一氧化碳
3	PA/2	对有机化合物，有毒气体灵敏	乙醇、氨水、胺类化合物
4	P30/2	对有机化合物灵敏	氯化氢、酮
5	LY2/AA	对有机化合物灵敏	乙醇、丙酮、氨
6	LY2/gCT	对易燃气体灵敏	丙烷、丁烷

电子鼻检测条件：称取 0.500 g 咖啡粉置于 10 mL 顶空瓶中，载气：干燥洁净空气，气体流量：150 mL/min，进样量：2 500  $\mu$ L，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，每个样品做 5 个平行。

1.4 数据处理

运用 SPSS 19.0 软件进行 Tukey 多重比较差异显著性检验（5%为显著水平）以及层序聚类分析（hierarchical cluster analysis, HCA），利用电子鼻自带的 Alpha Soft V12.0 软件进行主成分分析（principal component analysis, PCA）与判别因子分析（discriminant factorial analysis, DFA），Microsoft Excel 2013 和 Origin 9.0 软件对数据进行整理和作图。

2 结果与分析

2.1 咖啡挥发性组分的 SPME-GC-MS 分析

采用手动积分对各种化合物进行积分，用峰面积百分比表示咖啡挥发性组分的含量百分比<sup>[13-14]</sup>，经过分析得出挥发性组分见表 2，根据表 2 做出挥发性组分随温度变化的趋势图（图 1）。

如表 2 所示，该方法总共鉴定了 43 种化合物，这些化合物包括醇类、酯类、醚类、酚类、酮类、醛类、烃类、呋喃、吡嗪、吡咯和咪唑等。随着焙烤温度升高，各样品中挥发性化合物种类呈现出先减少后增加的趋势，即各样品中检测出化合物种类分别为 12、6、6、14、16 和 17 种，可能是由美拉德反应与焦糖化反应共同引起的，一些内源性物质随着焙烤温度提高而转化为多种特征性香气物质<sup>[15]</sup>。

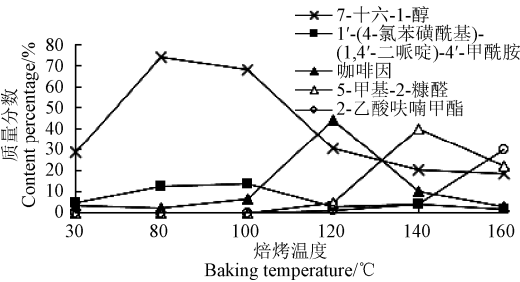
表 2 不同焙烤温度的咖啡挥发性化合物  
Table 2 Volatile compounds of coffee at different baking temperatures

编号 NO.	焙烤温度 Baking temperature/℃	保留时间 Retention time/min	挥发性化合物 Volatile compounds	质量分数 Content percentage/%
1	30（室温）	3.133	7-十六-1-醇	28.65
		4.508	2-乙基-1-氯乙酸己酯	18.33
		4.520	2-乙基-1-甲酸己酯	20.97
		4.647	2-氯-2-硝基丙烷	9.02
		6.106	N-羟基-苯甲亚胺酸乙酯	3.69
		8.099	丙烯醛	0.42
		8.156	4,4-二甲基-2-甲酸戊酯	0.61
		12.250	2-氧代-4-苯基-6-(4-氯苯基)-1,2-二氢嘧啶	1.80
		13.371	4-羟基-2-甲基乙酰苯	7.52
		13.837	1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺	4.74
		13.977	4-乙酰氧基-3-甲氧基苯乙烯	0.61
2	80	24.307	咖啡因	3.34
		3.116	7-十六-1-醇	74.35
		14.198	1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺	12.55
		20.378	3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酮	4.30
		24.250	N,N-二正丁基-4-氟苄胺	3.93
		24.305	咖啡因	2.55
3	100	25.278	未知	2.30
		3.119	7-十六-1-醇	67.96
		6.134	正庚醚	3.71
		13.814	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	6.51
		14.209	1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺	13.89
		17.910	未知	1.23
4	120	24.317	咖啡因	6.68
		3.119	7-十六-1-醇	30.74
		3.881	苯甲醛	0.92
		3.889	呋己蚁胺	0.76
		3.980	5-甲基-2-糠醛	4.51
		5.031	2-乙酸呋喃甲酯	1.45
		6.112	2-乙基噻吩烷	1.13
		7.632	2,6-二乙基吡嗪	1.49
		10.542	1-糠基吡咯	1.35
		13.001	4-乙基愈创木酚	0.58
		13.808	2,4-二羟基乙酸苯酯	2.36
		14.211	1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺	2.83
		18.178	3,5-二甲苯基异腈	3.13
5	140	19.745	1,2,3,5-环己烷四醇	4.70
		24.328	咖啡因	43.98
		3.114	7-十六-1-醇	20.06
		3.450	1,4,4-三甲基-5-环己烯-2-乙醇	0.97
		3.800	苯甲醛	8.68
		3.906	5-甲基-2-糠醛	39.79
		4.981	2-乙酸呋喃甲酯	4.10
		5.033	2-乙基-6-甲基吡嗪	1.71
		5.118	2-异丁基吡嗪	0.80
		5.240	2-乙基-3-甲基吡嗪	0.93
		6.070	3-甲基-2-仲丙酰呋喃	1.67
		7.607	2,6-二乙基吡嗪	2.36
		7.903	2-乙酰基-5-甲基呋喃	0.71
		10.529	1-糠基吡咯	2.22
		12.976	4-乙基愈创木酚	0.88
		13.810	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	2.96
		14.207	1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺	3.99
		24.317	咖啡因	10.09

续表

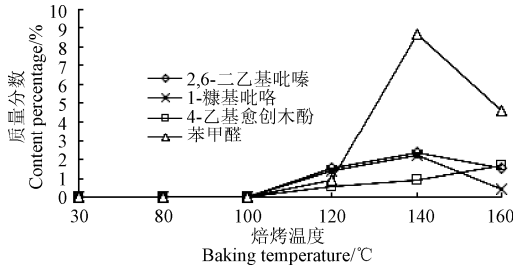
编号 NO.	焙烤温度 Baking temperature/℃	保留时间 Retention time/min	挥发性化合物 Volatile compounds	质量分数 Content percentage/%
6	160	3.127	7-十六-1-醇	18.34
		3.292	(3-氟苯甲基)-2-甲基丁醚	3.39
		3.701	苯甲醛	4.62
		3.807	5-甲基-2-糠醛	22.01
		4.793	未知	2.38
		4.904	2-乙酸呋喃甲酯	29.99
		4.942	1-氧乙基咪唑	2.85
		5.171	2,3-二氢-1H-咪唑[1,2-b]吡唑	2.21
		6.006	正庚醚	1.32
		7.550	2,6-二乙基吡嗪	1.49
		7.862	2-甲氧基苯酚	1.69
		10.415	1-糠基吡咯	0.44
		10.514	3-(2,4-戊二烯酸基)-2-环戊烯-1-酮	1.91
		12.969	4-乙基愈创木酚	1.65
		13.801	4-乙酰氧基-3-甲氧基苯乙烯	0.97
		14.198	1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺	1.59
		24.309	咖啡因	3.04

注：咖啡焙烤时间为 6 min。      Note: The banking time of coffee was 6 min.



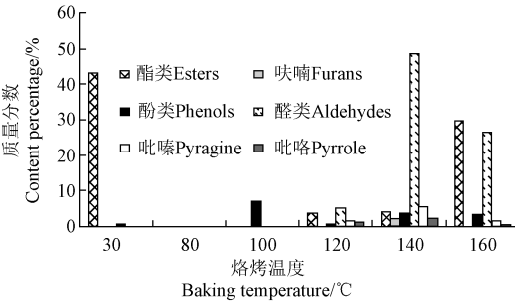
a. 各咖啡样品部分共有的挥发性组分

a. Part of volatile components of coffee at different baking temperatures



b. 高温焙烤咖啡特有的挥发性组分

b. Characteristic volatile components of coffee at high baking temperatures



c. 各咖啡样品的部分挥发性组分

c. Part of volatile components of coffee at different baking temperatures

注：咖啡的焙烤时间为 6 min。  
Note: The banking time of coffee was 6 min.

图 1 不同焙烤温度对咖啡挥发性化合物含量的影响

Fig.1 Effects of different baking temperatures on coffee volatile compounds content

如图 1a 与 b 所示,咖啡豆中均能鉴定出醇类和胺类,说明醇类和胺类可能是咖啡的基本香气物质<sup>[16]</sup>,如 7-十六-1-醇含量在 80℃时迅速达到峰值(74.35%),随后随着处理温度的升高而减少;1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺含量出现先上升后下降的趋势且变化趋于稳定。在室温(30℃)至 100℃样品中咖啡因含量较低(约 5%)且基本保持不变,但在 120℃时达到峰值(43.98%),随后急剧下降(3.04%),说明 120℃时较利于生成具有苦味的咖啡因。部分醛类、吡嗪、吡咯、酚类和酯类随着焙烤温度上升而逐渐产生,这些化合物可能是咖啡的特征性香气组分,如 5-甲基-2-糠醛、苯甲醛、2,6-二乙基吡嗪和 1-糠基吡咯,这些化合物均在 80℃之后才逐渐生成,各化合物的含量呈现先上升后下降的趋势,呈钟形曲线,并在 140℃时达到峰值,这与 Rafael 的研究一致<sup>[17]</sup>;而 4-乙基愈创木酚和 2-乙酸呋喃甲酯在 120℃开始生成,其含量随温度的升高而急剧增加(分别增加至 1.65%与 29.99%),这可能是咖啡在高温焙烤下的特征性香气成分<sup>[18]</sup>。图 1c 中,咖啡中的醛类、呋喃、吡嗪与吡咯含量经低温处理基本没有变化,但在 140℃时分别达到峰值(48.47%、2.38%、5.80%与 2.22%),随后又急剧下降;酚类和酯类含量波动无规律,可能是由于某些既是酯类又是酚类的化合物发生热解反应而引起的,如绿原酸既是酯类又是酚类,但受热分解形成阿魏酸,阿魏酸进一步脱羧形成一系列酚类物质<sup>[19]</sup>,可能引起酯类和酚类的含量无规律性变化。不同温度处理的咖啡会含有自己特有的挥发性成分,这可能是导致咖啡香气差异的原因,如根据挥发性化合物的理化性质,表 2 中室温对照组样品的 2-氯-2-硝基丙烷(9.02%)有不愉快的气味;80℃样品的 3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酮(4.30%)可能有苦杏仁味或焦糖味;100℃样品的 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(6.51%)可能有浆糊味或树脂味;120℃样品的呋己蚁胺(0.76%)、2-乙基噻吩烷(1.13%)与 3,5-二甲苯基异脲

(3.13%) 均有刺激性的气味；140℃样品的 2-乙酰基-5-甲基呋喃有焦糖味；160℃样品的 1-氰乙基咪唑（2.85%）与 2,3-二氢-1H-咪唑[1,2-b]吡唑（2.21%）可能有刺激性的苦味。

因此，室温对对照组样品中挥发性组分主要是醇类、酯类和胺类，80℃和 100℃样品主要是胺类、醚类和酚类，120℃和 140℃样品主要是醛类、呋喃、吡嗪和吡咯，而 160℃样品是酚类、酮类、糠醛、吡嗪、吡咯以及咪唑等。

2.2 咖啡香气电子鼻分析

2.2.1 电子鼻的响应信号

如图 2 所示为电子鼻 6 个传感器感应强度随时间变化的响应曲线，部分传感器强度响应值在检测初期快速改变（上升与下降），60 s 后逐渐趋于平稳而达到一个稳定的状态。同时，明显可以看出一些传感器（T30/1、T70/2、PA/2、P30/2 和 LY2/AA）感应强度变化明显，传感器 LY2/gCT 感应强度变化不明显，这表明室温对照组咖啡并不产生易燃性烷烃相关的挥发性气体或者易燃性烷烃含量较低（表 2）。因此，利用电子鼻部分传感器（T30/1、T70/2、PA/2、P30/2 和 LY2/AA）60 s 的信号值分析原始数据。

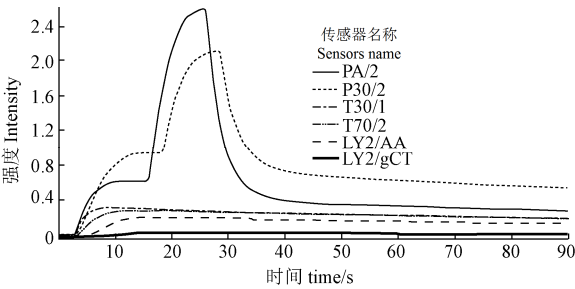


图 2 电子鼻 6 个传感器对未焙烤咖啡挥发性物质的响应图  
Fig.2 Typical recordings for response changes of 6 electronic nose sensors of raw coffee

电子鼻 6 个传感器对各样品香气的响应强度见表 3，每个金属氧化物的半导体传感器对咖啡香气的响应强度随温度的升高而增强，各样品的挥发性组分有较大的差别（表 2），其响应值的相对标准偏差（relative standard deviation, RSD）低于 20%，因此，电子鼻可感知样品因挥发性组分的种类和浓度不同而引起香气表型的差异，并且每个传感器均有良好的检测重复性。

表 3 电子鼻 6 个传感器对不同温度焙烤咖啡的香气响应值

Table 3 Response values of 6 electronic nose sensors to coffee with different baking temperatures

焙烤温度 Baking temperature/℃			传感器名称 Sensors name					
			T30/1	T70/2	PA/2	P30/2	LY2/AA	LY2/gCT
30（室温）			0.336±0.017	0.308±0.020	0.671±0.040	0.949±0.013	0.214±0.010	0.034±0.002
80			3.420±0.087	3.820±0	14.133±0.965	27.590±1.705	1.033±0.012	0.175±0.003
100			6.796±0.180	7.776±0.241	35.086±1.301	30.504±2.723	1.482±0.033	0.269±0.002
120			8.748±1.471	9.904±1.693	41.830±2.865	31.330±3.281	2.230±0.149	0.439±0.060
140			10.076±0.292	11.396±0.355	49.380±2.288	33.622±1.839	2.512±0.058	0.533±0.018
160			11.906±0.152	13.400±0.188	66.978±1.798	45.234±1.512	2.872±0.054	0.638±0.014
显著性	F 值	P 值						
焙烤温度	296.240	0	sig	sig	sig	sig	sig	sig
传感器	1 015.722	0	sig	sig	sig	sig	sig	sig
焙烤温度×传感器	71.858	0	sig	sig	sig	sig	sig	sig

注：数据均以平均值与标准偏差表示；sig 表示显著（ $P<0.05$ ）。  
Note: Data expressed as mean ± SD (Standard deviation); sig, significant at  $P<0.05$ .

如图 3 所示，各咖啡样品的多维感应强度在每个传感器的响应值都占用一条坐标轴，并和相邻坐标轴上的数据点连接起来，形成一个闭合回路，不同图例的闭合回路表示不同温度焙烤咖啡的香气轮廓。室温对对照组咖啡通过传感器 T30/1、T70/2、PA/2 与 P30/2 明显能与其他（80、100、120、140 与 160℃）咖啡样品分开；各咖啡样品的香气轮廓存在明显差异，其中传感器 PA/2 与 P30/2 较明显，以上传感器对各样品的响应强度均差异显著（ $P<0.05$ ）；虽然传感器 LY2/gCT 对各样品的响应强度有显著（ $P<0.05$ ）变化，但各样品的挥发性组分中并无易燃性烷烃化合物（表 2），这说明传感器 LY2/gCT 对咖啡香气变化并无明显作用。因此，咖啡香气表型变化的识别只能提取除传感器 LY2/gCT 外其他传感器的信号值。

2.2.2 电子鼻对咖啡香气表型分析

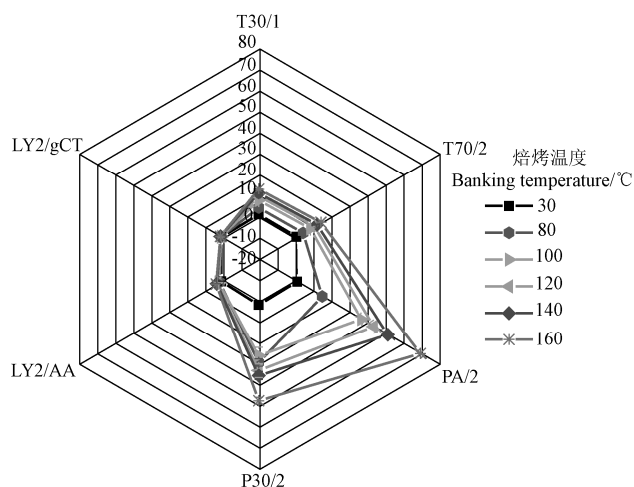
在此主要讨论各样品的香气变化，结果分析主要采

用主成分分析（principal component analysis, PCA）与判别因子分析（discriminant factorial analysis, DFA）。

主成分分析（principal component analysis, PCA）与判别因子分析（discriminant factorial analysis, DFA）图中每个数轴所显示的百分比代表了每个传感器在每个数轴上的信息量，也叫做“成分”，这个百分比称“差异性百分比”<sup>[20]</sup>。

如图 4a 所示，主成分分析（principal component analysis, PCA）是一个包含第一主成分和第二主成分的二维平面图谱，第一主成分和第二主成分的贡献率分别为 99.648%和 0.352%，总贡献率为 100%>85%<sup>[21]</sup>，说明该结果可用于分析咖啡香气的变化。虽然部分传感器感应强度不高（传感器 LY2/AA 感应强度范围 0~3），各咖啡样品组内点比较集中，但样品之间能明显分开，随处理温度的升高，与第一主成分的正相关性增强，与第

二主成分的负相关性先增强后减弱。图 4b 中判别因子分析 (discriminant factorial analysis, DFA) 第一判别因子的贡献率达 99.059%, 第二判别因子贡献率为 0.941%, 总贡献率为 100%。因此, DFA 与 PCA 分析对咖啡香气变化的评估效果基本一致。

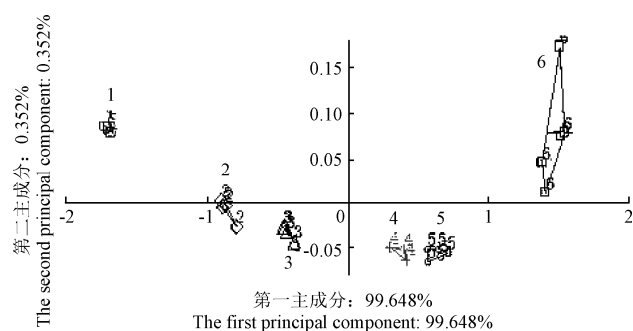


注: 雷达图从中心辐射出的 6 条坐标轴代表 6 个传感器, 每条坐标轴上的数据代表每个传感器响应值。

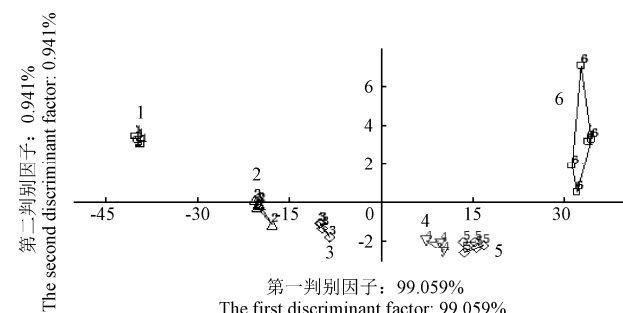
Note: The electronic nose included 6 sensors which were expressed by 6 coordinate axes in a two-dimensional coordinate plan. Every response value of sensor was similar to a point which was mapped into a coordinate axes.

图 3 电子鼻 6 个传感器的感应强度雷达图

Fig.3 Radar graph for 6 sensors intensity of electronic nose



a. 主成分分析  
a. Principal component analysis



b. 判别因子分析  
b. Discriminant factorial analysis

注: 编号 1-6 对应的焙烤温度见表 2。

Note: Number 1-6 corresponding to banking temperature is shown in the table 2.

图 4 不同焙烤温度咖啡的主成分分析和判别因子分析谱系图

Fig.4 Plots of principal component analysis and discriminant factorial analysis for coffee at different baking temperatures

以上结果显示, 仅有 30℃ (室温) 样品位于 PCA 与 DFA 图的第二象限, 其主要含有高质量分数的 7-十六-1-醇 (28.65%)、酯类 (43.60%)、2-氯-2-硝基丙烷 (9.02%) 以及 4-羟基-2-甲基乙酰苯 (7.52%), 它们可能是主要的香气物质并贡献于该样品的香气识别。80℃ 和 100℃ 样品的 PCA 与 DFA 得分相近, 它们均含有 7-十六-1-醇、1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二吡啶)-4'-甲酰胺与咖啡因及各物质含量相近 (三者总质量分数高于 85%), 二者的主要香气表型相似。120℃ 与 140℃ 样品中特征性香气物质酯类、酚类、胺类、吡嗪与吡咯含量无明显 ( $P>0.05$ ) 差异, 但电子鼻的灵敏度很高, 以上物质均可能贡献于香气识别, 二者之间的香气识别得分相近, 但能有效区别于其他 (30、80、100 与 160℃) 样品。160℃ 样品的香气识别得分最高, 该样品不仅有醇类 (18.34%)、酯类 (29.99%)、醚类 (3.39%)、酚类 (3.34%)、胺类 (1.59%)、糠醛 (22.01%)、吡嗪 (1.49%)、吡咯 (0.44%), 而且还有少量的苯乙烯衍生物、烯酮、咪唑与吡唑, 其挥发性组分复杂且含特有的烯酮、咪唑与吡唑, 有利于电子鼻对其特征性香气的识别。

## 2.3 咖啡焙烤程度的系统聚类分析

层序聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA) 是一种以分层或不分层无监督模式而实现群聚的过程<sup>[22]</sup>。本研究为了获得咖啡在不同焙烤参数条件下焙烤程度的差异性, 根据表 2 中各化合物按照醇类、酯类、酚类、醛类、醚类、胺类、酮类、吡嗪、吡咯、呋喃、烃类、咪唑和噻啶及其质量分数高于 0.1% 为参考, 用 SPSS19.0 软件以 Pearson 为度量标准的组间联接法做出层序聚类分析树状图 (见图 5)。

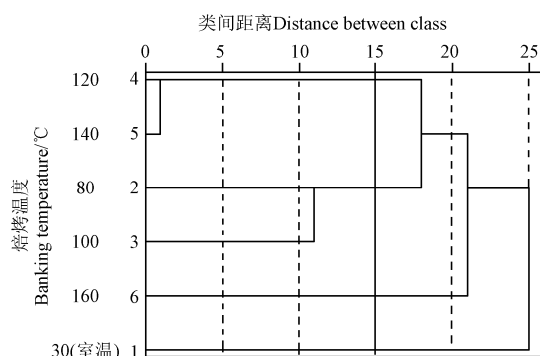


图 5 层序聚类分析谱系图

Fig.5 Dendrogram of hierarchical cluster analysis

如图 5 所示, 在谱系图中类间距离 15 处为分类线, 可以明确地将 6 个不同焙烤参数的咖啡划分为四类, 即第一类主要聚集了醇类、酯类和烷烃, 即室温对照组样品, 这一类结果与第一主成分和第一判别因子的得分图基本一致。第二类聚集了 80 与 100℃ 2 个样品, 这一结果与第一主成分和第二类判别因子得分图结果部分一致, 差异可能来源 3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酮 (4.30%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 (6.51%)、正庚醚 (3.71%) 与未知成分。第三类聚集了 120 与 140℃ 样品, 这一结果与主成分分析和判别因子分析的得分图结果基本一致, 主

要归因于二者共有的酯类、酚类、醛类、胺类、吡嗪与吡咯等。第四类聚集了 160℃ 样品, 其具有较多挥发性组分, 与主成分分析和判别因子分析得分图的第一正向区间结果一致。有研究表明, 通过咖啡香气成分的聚类分析可以反映出咖啡的烘焙程度<sup>[24]</sup>, 因此, 在同一时间 (6 min) 条件下, 这四类样品的焙烤程度随温度升高而提高, 第一至第四类分别为未焙烤、浅度、中度与深度焙烤。Plaisance<sup>[23]</sup>发现, 通过这种分类方法可以准确地将建筑和家具材料挥发出来的 23 种化合物分为六类并鉴定出类间主要化合物。

### 3 讨 论

咖啡理想的香气主要是通过美拉德反应以及其他热催化反应, 固相微萃取的气质联用 (solid phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric, SPME-GC-MS) 已检测出咖啡香气中许多的热派生挥发性化合物<sup>[25-26]</sup>。咖啡香气成分因焙烤程度的差异而改变, 未焙烤咖啡主要的香气成分是醇类和酯类, 如 7-十六-1-醇 (28.65%)、2-乙基-1-氯乙酸己酯 (18.33%) 和 2-乙基-1-甲酸己酯 (20.97%)。浅度焙烤咖啡主要的香气成分是醇类、胺类、醚类和酚类, 短时间的焙烤会使咖啡内所有的热解反应不够充分, 以致于出现咖啡香气不足的现象<sup>[27]</sup>。中度焙烤咖啡主要的香气成分是醇类、醛类、呋喃、吡嗪、吡咯、噻吩和其他含氮化合物, 随焙烤程度的提高, 呋喃来源于鼠李糖<sup>[28]</sup>和阿拉伯半乳糖<sup>[29]</sup>的热降解反应以及不饱和脂肪酸的氧化分解<sup>[30]</sup>, 吡咯和吡嗪及其衍生物可通过咖啡中的葫芦巴碱和 N-甲基菸酸内酯热解产生, 也可以通过羟基氨基酸 (苏氨酸和丝氨酸) 热解反应生成<sup>[31]</sup>, 咖啡中乙酰基丁酮与硫化物在 120℃ 时生成 2-乙基噻吩烷 (1.13%), 噻吩是咖啡特征性香气组分之一。深度焙烤咖啡的主要香气成分有醇类、醚类、酚类、酮类、糠醛、吡嗪、吡咯以及咪唑, 咖啡中不同种类的还原糖与氨基酸发生羰氨缩合产生大量的酮类、吡嗪以及少量的硫化物, 酮糖继续热降解糠醛类化合物 (5-甲基-2-糠醛), 咖啡中绿原酸与 5-阿魏酰奎尼酸容易水解为羟基肉桂酸衍生物, 而羟基肉桂酸衍生物中的阿魏酸进一步脱羧生成强挥发性的酚类化合物, 如愈创木酚、乙烯基愈创木酚<sup>[32]</sup>。在中、深度焙烤中,  $\alpha$ -氨基酸和二羰基化合物混合反应体系会发生 Strecker 反应和焦糖化反应生成酮、吡嗪、吡咯、糠醇和糠醛等。

主成分分析 (principal component analysis, PCA) 与判别因子分析 (discriminant factorial analysis, DFA) 是一种广泛应用于食品研究领域的化学计量方法<sup>[33]</sup>。电子鼻主要提取传感器 T30/1、T70/2、PA/2、P30/2 与 LY2/AA 感应信号对咖啡香气变化进行 PCA 与 DFA 分析, 以上传感器对未焙烤咖啡的响应不明显 (响应值均低于 1)。根据传感器性能 (表 1), 可能传感器仅对部分微量化合物敏感, 如传感器 PA/2 与 T70/2 可能分别对 1'-(4-氯苯磺酰基)-(1,4'-二哌啶)-4'-甲酰胺与 4-羟基-2-甲基乙酰苯有响应。传感器 PA/2 与 LY2/AA 均对醇类 (乙醇) 有响应, 二者对浅度焙烤样品的响应强度约为未焙烤的 21 倍与 6

倍, 前者 7-十六-1-醇含量约为后者 3 倍, 因此, 传感器 PA/2 与 LY2/AA 的响应强度可能与醇类 (7-十六-1-醇) 浓度有关。传感器 LY2/AA 与 P30/2 均对酮类响应显著 ( $P<0.05$ ), 浅度与深度焙烤样品分别含有 3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酮 (4.30%) 与 3-(2,4-戊二烯酸基)-2-环戊烯-1-酮 (1.91%), 故这 2 个传感器可用于区别浅度、深度焙烤样品与剩余 (未焙烤与中度焙烤) 样品的香气差异。咖啡因属于极性化合物, 仅中度焙烤样品的质量分数高于 10%, 显著 ( $P<0.05$ ) 作用于传感器 T30/1 (对极性化合物灵敏); 中度与深度焙烤样品中 5-甲基-2-糠醛、2-乙酸呋喃甲酯、2,6-二乙基吡嗪、1-糠基吡咯、4-乙基愈创木酚与苯甲醛, 仅有 5-甲基-2-糠醛、2-乙酸呋喃甲酯质量分数高于 1%, 这些化合物可能作用于传感器 T30/1、T70/2、PA/2 与 P30/2, 显著 ( $P<0.05$ ) 提高了香气表型变化的识别。虽然传感器 LY2/AA 响应强度一直处于低水平, 但对未焙烤与焙烤样品的响应显著 ( $P\leq 0.05$ ), 说明其有助于二者香气差异的识别。未焙烤与浅度焙烤样品中酯类和酚类有差异, 浅度与中度焙烤样品中醛类和呋喃含量有差异 (图 1c), 可能作用于除传感器 LY2/gCT 外的所有传感器但不能明确其对 PCA 与 DFA 分析的影响。部分传感器对样品中的某些微量化合物响应显著 ( $P<0.05$ ), 如传感器 PA/2 对深度焙烤样品响应值高达 66.978, 传感器 T30/1、T70/2 与 P30/2 对该样品也均有明显响应, 可能与其特有 3-(2,4-戊二烯酸基)-2-环戊烯-1-酮 (1.91%)、4-乙酰氧基-3-甲氧基苯乙烯 (0.97%)、1-氧乙基咪唑 (2.85%)、2,3-二氢-1H-咪唑 [1,2-b] 吡啶 (2.21%) 与 3-(2,4-戊二烯酸基)-2-环戊烯-1-酮 (1.91%) 等微量化合物有关。因此, 根据咖啡挥发性化合物、电子鼻图谱和层序聚类分析图的差异性, 可以实现咖啡挥发性化合物、香气表型和焙烤程度三者之间有机地结合, 从而用于区分不同咖啡焙烤程度。

### 4 结 论

不同的热解反应体系会导致咖啡的特征香气改变, 基于固相微萃取的气质联用 (solid phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric, SPME-GC-MS) 检测出了 43 种挥发性成分, 室温 (30℃) 对照组主要挥发性成分是醇类和酯类, 其中 7-十六-1-醇、2-乙基-1-氯乙酸己酯和 2-乙基-1-甲酸己酯为主要成分; 各焙烤样品含有酚类、糠醛、呋喃、吡嗪、吡咯与咪唑等。电子鼻传感器响应强度有显著性变化 ( $P<0.05$ ), 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 与判别因子分析 (discriminant factorial analysis, DFA) 能有效地区分出咖啡样品的香气差别, 层序聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA) 根据 SPME-GC-MS 检测结果将咖啡分为未焙烤、浅度、中度与深度焙烤四类, 不同焙烤程度的咖啡样品香气有显著性差异 ( $P<0.05$ ), 这三者的分析结果基本一致。SPME-GC-MS 结合电子鼻技术可用于监测咖啡香气随焙烤程度变化的情况, 在相同焙烤时间 (6 min) 的条件下探究了香气成分与焙烤温度之间的联系, 为选择合理加工条件生产咖啡特定香气的工艺提供理论依据。



## [参 考 文 献]

- [1] Aline T Toci, Adriana Farah. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers[J]. Food Chemistry, 2008, 108(3): 1133—1141.
- [2] Risticevic S, Carasek E, Pawliszyn J. Headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatographic time of flight mass spectrometric methodology for geographical origin verification of coffee[J]. Analysis Chemistry Acta, 2008, 617(1/2): 72—84.
- [3] Escuder-Gilabert L, Peris M. Review: Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 665(1): 15—25.
- [4] Cheng H, Qin Z H, Guo X F, et al. Geographical origin identification of propolis using GC-MS and electronic nose combined with principal component analysis[J]. Food Research International, 2013, 51(2): 813—822.
- [5] Hong Xuezheng, Wang Jun. Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 126(5): 89—97.
- [6] 贡慧, 史智佳, 杨震, 等. 电子鼻快速检测不同煮制时间的酱牛肉风味[J]. 肉类研究, 2014, 28(11): 34—37.  
Gong Hui, Shi Zhijia, Yang Zhen, et al. Rapid detection of flavor compounds in spiced beef with different cooking times by electronic nose[J]. Meat Research, 2014, 28(11): 34—37. (in Chinese with English abstract)
- [7] Hui Guohua, Jin Jiaojiao, Deng Shanggui, et al. Winter jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) quality forecasting method based on electronic nose[J]. Food Chemistry, 2015, 170(8): 484—491.
- [8] 胡荣锁, 谷凤林, 宗迎, 等. 不同研磨时间对咖啡感官风味的影响[J]. 中国农学通报, 2012, 28(9): 259—263.  
Hu Rongsuo, Gu Fenglin, Zong Ying, et al. Effects of different grinding time on sensory flavor of coffee[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(9): 259—263. (in Chinese with English abstract)
- [9] 胡荣锁, 陆敏泉, 初众, 等. 海南咖啡主要营养成分对比研究[J]. 营养学报, 2013, 35(6): 622—624.  
Hu Rongsuo, Lu Minquan, Chu Zong, et al. The comparative study on the main nutritional components of Hainan coffees[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2013, 35(6): 622—624. (in Chinese with English abstract)
- [10] Moon J K, Yoo J S, Shibamoto T. Role of roasting conditions in the level of chlorogenic acid content in coffee bean: correlation with coffee acidity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(12): 5365—5369.
- [11] 虞健. 不同烘焙程度咖啡感官特征及主要化学成分分析[D]. 无锡: 江南大学食品学院, 2014.  
Yu Jian. Sensory evaluation of coffee in different roasting degrees and analysis of the main effecting chemicals[D]. Wuxi: College of Food Science of Jiangnan University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [12] 王一凡. 咖啡的香味分析及美拉德反应制备咖啡香精的工艺研究[D]. 上海: 上海大学生命科学学院, 2014.  
Wang Yifan. Study on coffee aroma analysis and technology of preparation of coffee flavor with Maillard reaction[D]. Shanghai: School of Life Sciences of Shanghai University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [13] 荣建华, 熊诗, 张亮子, 等. 基于电子鼻和 SPME-GC-MS 联用分析脆肉鲩鱼肉的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2015, 36(10): 124—128.  
Rong Jianhua, Xiong Shi, Zhang Liangzi, et al. Analysis of volatile flavor components in crisp grass carp muscle by electronic nose and SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2015, 36(10): 124—128. (in Chinese with English abstract)
- [14] 樊丽, 向春燕, 周珂, 等. 利用 GC-MS 和电子鼻研究 1-MCP 对‘嘎拉’苹果常温贮藏期间芳香物质的影响[J]. 果树学报, 2014, 31(5): 931—938.  
Fan Li, Xiang Chunyan, Zhou Ke, et al. Influence of 1-MCP on the aromatic substance emitted by ‘Gala’ apple during storage by using GC-MS and electronic nose technology[J]. Journal of Fruit Science, 2014, 31(5): 931—938. (in Chinese with English abstract)
- [15] 胡双芳, 卫亚西, 邢精精, 等. 咖啡豆的化学组分差异与感官品质的相关性分析[J]. 食品工业科技, 2013, 34(24): 125—129.  
Hu Shangfang, Wei Yaxi, Xing Jingjing, et al. Correlation analysis between chemical components and sensory quality of coffee[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(24): 125—129. (in Chinese with English abstract)
- [16] 朱新鹏, 姚敏. 咖啡香精的热反应制备工艺优化[J]. 食品科学, 2011, 32(18): 133—137.  
Zhu Xinpeng, Yao Min. Optimization of preparation of coffee flavor by thermal reaction[J]. Food Science, 2011, 32(18): 133—137. (in Chinese with English abstract)
- [17] Oliveira R C S, Oliveira L S, Franca A S, et al. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(3): 257—261.
- [18] Yeretzian C, Jordan A, Badoud R, et al. From the green bean to the cup of coffee: investigation coffee roasting by on-line monitoring of volatiles[J]. European Food Research and Technology, 2002, 214(2): 92—104.
- [19] 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—400.  
Lü Wenjia, Liu Yun, Yang Kaizhou, et al. Formation and characteristics of the main roasted coffee flavour compound[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(3): 394—400. (in Chinese with English abstract)
- [20] 房一明, 谭乐和, 初众, 等. 巧克力香气成分的 GC/MS 与电子感观分析[J]. 热带农业学报, 2013, 34(8): 1586—1582.  
Fang Yiming, Tan Lehe, Chu Zong, et al. Aroma components of GC/MS and electronic sensory analysis from chocolate[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2013, 34(8): 1586—1582. (in Chinese with English abstract)
- [21] 刘明, 潘磊庆, 屠康, 等. 电子鼻检测鸡蛋货架期新鲜度变化[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4): 317—321.  
Liu Ming, Pan Leiqing, Tu Kang, et al. Determination of egg freshness during shelf life with electronic nose[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(4): 317—321. (in Chinese with English abstract)
- [22] Jiang Yuxiao, Guo Huaming, Jia Yongfeng, et al. Principal component analysis and hierarchical cluster analyses of arsenic groundwater geochemistry in the Hetao basin, Inner Mongolia[J]. Chemie der Erde, 2015, 75(2): 197—205.
- [23] Plaisance H, Blondel A, Desauziers V, et al. Hierarchical cluster analysis of carbonyl compounds emission profiles from building and furniture materials[J]. Building and Environment, 2014, 75(3): 40—45.
- [24] 周斌, 任洪涛. 烘焙时间对云南小粒咖啡挥发性成分影响的研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(1): 236—244.  
Zhou Bin, Ren Hongtao. Effect of roasting time on volatile components in yunnan arabica coffee[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(1): 236—244. (in Chinese with English abstract)
- [25] Cheong M W, Tong K H, Liu S Q, et al. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee[J]. Food Research International, 2013, 51(1): 388—396.
- [26] Petisca C, Pérez-Palacios T, Farah A, et al. Furans and other



- volatile compounds in ground roasted and espresso coffee using headspace solid-phase microextraction: Effect of roasting speed[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2013, 91(3): 233–241.
- [27] Buffo R A, Cardelli-Freire C. Coffee flavour: An overview[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2004, 19(7): 99–104.
- [28] Poisson L, Kerler J, Schmalzried F, et al. Coffee Flavour Modulation-Favouring the Formation of Key Odorants upon Roasting[C]// Riccar do, 22nd International Conference on Coffee Science, Campinas: Association Scientifique Internationale du Café (ASIC), 2009: 360–363.
- [29] Kajsa W, Linda P, Markus B. Thermal decomposition of hemicelluloses[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110(11): 130–137.
- [30] Fisk I D, Kettle A, Hofmeister S, et al. Discrimination of roast and ground coffee aroma[J]. *Flavour*, 2012, 1(1): 14–22.
- [31] Yi Tao, Zhu Lin, Peng Wanling, et al. Comparison of ten major constituents in seven types of processed tea using HPLC-DAD-MS followed by principal component and hierarchical cluster analysis[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 62(1): 194–201.
- [32] 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): 5768–5773.
- [33] Yu P Q. Applications of hierarchical cluster analysis (CLA) and principal component analysis (PCA) in feed structure and feed molecular chemistry research, using synchrotron-based Fourier transform infrared (FTIR) micro-spectroscopy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(18): 7115–7127.

## Characteristic aroma detection of coffee at different roasting degree based on electronic nose

He Yuqin<sup>1</sup>, Hu Rongsuo<sup>2</sup>, Zhang Haide<sup>1\*</sup>, Wen Nana<sup>1</sup>, Cai Tao<sup>1</sup>, Peng Jian<sup>1</sup>, Xu Yinghao<sup>1</sup>

(1. Food College, Hainan University, Haikou 570228, China;

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

**Abstract:** The aim of the study is to investigate the relationships between coffee aroma and baking conditions so as to provide theory reference for accurately selecting reasonable processing conditions for special fragrance of coffee and reducing the production cost of coffee diversification. The Hainan Arabica coffee was used as material, and we made use of the solid phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric (SPME-GC-MS) and the electronic nose to detect the volatile compounds and characteristic aroma of coffee processed under several baking temperatures for 6 min. The results showed that a total of 43 kinds of volatile compounds were detected. When the baking temperature was lower than 120°C, volatile components of coffee mainly included alcohols, ethers and amine which slightly contribute to coffee aroma. With the temperature increasing, aromatic compounds were gradually generated from the pyrolysis of coffee endogenous compounds. Furthermore, pyrazine and pyrrole of coffee volatile compounds began to appear at 120°C. The contents of furan, aldehydes, pyrazine and pyrrole, such as 2-acetyl-5-methylfuran, 2,6-diethyl-pyrazine, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde and 1-(2-furanylmethyl)-pyrrole, all peaked at 140°C. Parazole and imidazole, whose contents were less than 3%, only were detected at 160°C. At the same time, the content of volatile compounds changed irregularly because of the pyrolysis reaction of esters, phenols and ketones. After processing at different temperatures, the fragrance was composed of a large number of complex components which were able to lead to sensor inductive effect of electronic nose. Moreover, all of the response values were significantly different according to Tukey's multiple-range test at the  $P < 0.05$  level. However, part of the sensors of electronic nose could effectively analyze the variation of coffee characteristic flavor, such as the sensor T30/1, 70/2, PA/2, P30/2 and LY2/AA. Both the principal component analysis (PCA) and the discriminant factorial analysis (DFA) performed well when they were used to analyze coffee samples, with the first 2 principal components (PCs) explaining 100% and the first 2 factors explaining 100% of the variations of coffee aroma, which could effectively discriminate the coffee aroma with different roasting degrees. The hierarchical cluster analysis (HCA) successfully clustered the different types of coffee into 4 groups which included raw coffee, light roast coffee, medium roast coffee and dark roast coffee. The raw coffee could be divided into the first class which mainly clustered alcohol, esters and alkane. The second species, including 80°C and 100°C samples, was likely to cluster the first PC and the first discriminant factor, which was regarded as light roast coffee. A part of coffee may be classified as medium roast coffee at 120°C and 140°C owing to esters, phenols, aldehydes, amine, pyrazine and pyrrole. When processing at 160°C, volatile components of coffee mainly contained plenty of aromatic compounds such as heptyl ether, 4-ethyl-2-methoxyphenol, 5-methylfuran-2-carbaldehyde and 1-(furan-2-ylmethyl)-1H-pyrrole, in other words, this kind was categorized as dark roast coffee. It was observed that, the higher the baking temperature was, the more easily the samples were discriminated with different volatile compounds. Therefore, the relationships among the roasted coffee volatile compounds, the special fragrance and the roasting degree were determined by the SPME-GC-MS in combination with the electronic nose, which contributed to discriminate different roasting degrees of coffee. The research results can provide scientific basis and technical support for selecting the production process to roast particular aroma of coffee.

**Key words:** principal component analysis; identification; agricultural products; coffee characteristic aroma; roasting; SPME-GC-MS; electronic nose; classification