

咖啡中掺入黑玉米、大麦和巴西莓果粉的 红外鉴别研究

奚星林*, 陈秀明, 邵仕萍, 李 双

(广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广州 510623)

摘 要: **目的** 建立判别模型快速有效筛查咖啡中是否掺入黑玉米、大麦和巴西莓果粉。**方法** 基于衰减全反射红外光谱法以及便携式红外光谱仪一致性检验原理, 采集咖啡、黑玉米、大麦和巴西莓果粉的红外漫反射光谱, 用 OPUS 软件建立咖啡一致性检验模型, 以咖啡样品红外光谱图为参考光谱, 以掺杂样品光谱图为验证光谱进行一致性检验分析。**结果** 利用该一致性检验模型能够准确区分咖啡中是否掺入一定量的黑玉米、大麦和巴西莓果粉。**结论** 本研究建立的检验模型简单、快速、有效, 为咖啡中掺入黑玉米、大麦和巴西莓果粉的鉴别提供了参考。

关键词: 红外光谱法; 咖啡; 黑玉米; 大麦; 巴西莓果粉; 一致性检验

Identification of coffee blended with black corn, barley and acai berry fruit powder with infrared spectroscopy

XI Xing-Lin*, CHEN Xiu-Ming, SHAO Shi-Ping, LI Shuang

(Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: Objective To establish conformity test model for rapid and effective screening of coffee blended with black corn, barley and acai berry fruit powder. **Methods** Based on the attenuated total reflection infrared spectroscopy and conformity test in the portable infrared spectrometer, the infrared diffuse reflection spectra of coffee, black corn, barley and acai berry fruit powder were collected, and the coffee conformity test model were established by the OPUS software, taking the infrared spectrum of coffee samples as the reference spectrum and the spectrum of the blended samples as validation spectrum. **Results** The coffee blended with a certain amount of black corn, barley and acai berry fruit powder could be accurately distinguished by the conformity test model. **Conclusion** The established model is simple, rapid and effective, which provides a reference for identification of the adulteration with black corn, barley and acai berry fruit powder in coffee.

KEY WORDS: infrared spectroscopy; coffee; black corn; barley; acai berry fruit powder; conformity test

基金项目: 质检总局科技计划项目(2016IK054)、广东检验检疫局科技计划项目(2016GDK17)

Fund: Supported by Science and Technology Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2016IK054) and Guangdong Inspection and Quarantine Bureau (2016GDK17)

*通讯作者: 奚星林, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品分析。E-mail: ciqxxl@163.com

*Corresponding author: XI Xing-Lin, Master, Senior Engineer, Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Room 1404, Building 66, Hucheng road, Tianhe District, Guangzhou 510623, China. E-mail: ciqxxl@163.com

1 引言

由于干旱和农作物疾病的影响,近年来巴西等咖啡主要产地的咖啡产量显著下降,咖啡豆的短缺问题越来越突出。在供不应求的情况下,不少不法商贩往咖啡中掺入玉米、大麦、小麦、大豆、大米、红糖等物质。尽管这些成分不会造成身体伤害,但会使咖啡商获得更高的利润,影响咖啡产品的质量和口感,损害消费者利益。

红外光谱技术在掺假鉴别方面得到了广泛的应用^[1-20]。一致性检验是其中一种,它是一种快捷的图谱比较方法,用于比较未知光谱与某一组参考光谱是否具有—致性。首先计算参考光谱在每个波长点处吸光度的平均值和标准偏差,其次将每个波长点的平均值加减多少倍(即 CI 限度)标准偏差作为该波长点的可信区间;待测光谱在该波长点处的吸光度与参考光谱平均值的差值除以标准偏差,得到的就是一致性指数(conformity index, CI)。

—致性指数 CI 的计算公式如下:

$$CI = (A_{\text{sample},i} - \bar{A}_{\text{reference},i}) / \sigma_{\text{reference},i}$$

对于 CI 限度控制,有 3 种方法:

一是最大 CI 法,即直观的指定 CI 限度值。

二是 Sum 1 方法,即超出 CI 限度的所有 Y 值除以所选谱段内的波长点个数得到的 Sum 数值,对其进行限定。

三是 Sum 2 方法,即超出 CI 限度的所有 Y 值除以超过 CI 限度的波长点个数得到的 Sum 数值,对其进行限定。

这里我们选择第一法。在对指定光谱进行—致性检验的时候,将该光谱加入到模型中的验证光谱中,点击 Validate 即可显示结果。CI 阈值的设定,可以根据参考光谱中咖啡样品的分布人为设定一个适宜值,根据经验一般设定为 3~5,收集大量数据后我们根据不同掺假情况再进行分析、调整,使咖啡样品处于设定的 CI 值之下。根据待测样品光谱的 CI 值是否超过 CI 限度,即该光谱是否越过可信区间,可快速判断待测样品是否可疑^[1-5]。本研究首次利用红外光谱法测定和数据分析软件建立咖啡中掺入黑玉米、大麦和巴西莓果粉的一—致性检验模型,确定咖啡中是否掺假,以进一步验证该模型的准确性。

2 材料与方法

2.1 样品与仪器

市售巴西、意大利、美国、阿根廷、中国云南等地产的咖啡豆 60 种。黑玉米、大麦和莓果粉来自网购,产地均为中国。将咖啡豆、黑玉米和大麦用粉碎机粉碎,全部粉末样品过 40 目筛作为试验样品。

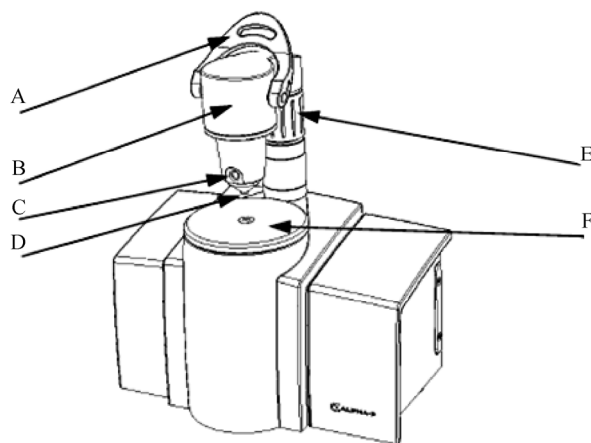
ALPHA 红外光谱仪、衰减全反射 ATR 探头、OPUS 5.0 光谱分析软件(德国布鲁克光谱仪器公司)。

图 1 为红外光谱仪全貌图,图 2 为主要部件示意图。



图 1 红外光谱仪全貌图

Fig. 1 Full view of infrared spectrometer



A: 上下导航杆; B: 压杆; C: 压力控制点; D: 压头; E: 调节压杆高度的旋钮; F: 嵌入 ATR 晶体的晶体平面

图 2 仪器主要部件示意图

Fig. 2 The diagram of main parts of the instrument

2.2 实验方法

2.2.1 红外光谱采集条件

扫描范围: 500~4000 nm; 扫描次数: 32 次; 分辨率: 8 cm^{-1} ; 扫描速度: 10 kHz; 以内置背景为参考; 检测器设置: 半导体制冷钢镓砷探测器; 采样模式: 漫反射方式; 温度: 22 $^{\circ}\text{C}$; 湿度: 60%。

2.2.2 样品的近红外光谱采集和处理

取 2 g 左右样品置于 ATR 晶体平面,调节压杆高度,使压头直接压在样品上并压紧,按照仪器操作说明采集样品光谱,每个重复测定 2 次。在 OPUS 的一—致性检验模型设置模块中,编号 1~30 样品的近红外光谱作参考光谱,另取编号 31~60 样品近红外光谱作验证光谱,选择“矢量归—化”预处理数据,取 500~4000 nm 谱段范围,建立样品的一—致性检验模型。

以编号 1~60 咖啡试验样品近红外光谱作参考光谱,在编号 1~6 咖啡试验样品中分别掺入 5%、10%、20%、30%、

40%、50%、60%(质量分数)黑玉米、大麦或巴西莓果粉的样品(合计 126 个)近红外光谱作为验证光谱,进行一致性检验。

3 结果与分析

3.1 建立一致性验证模型

取编号 1~30 样品的红外光谱(见图 3)作建模参数。

分别采集黑玉米、大麦和巴西莓果粉的红外光谱,如图 4~6。

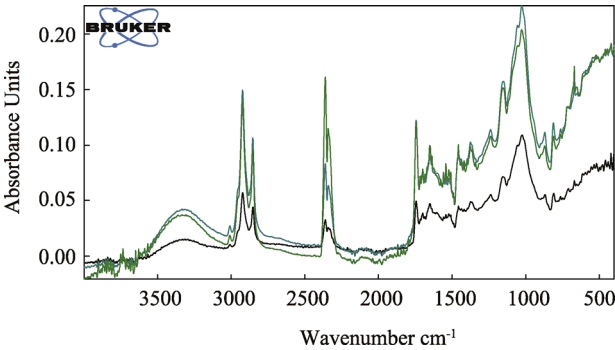


图 3 咖啡近红外原始光谱图
Fig. 3 The near infrared spectrum of coffee samples

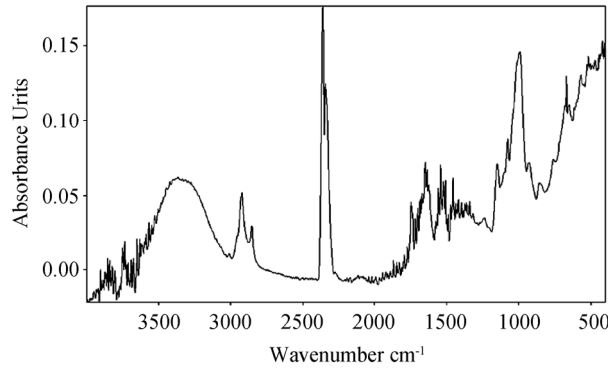


图 4 黑玉米近红外光谱图
Fig. 4 The near infrared spectrum of black corn samples

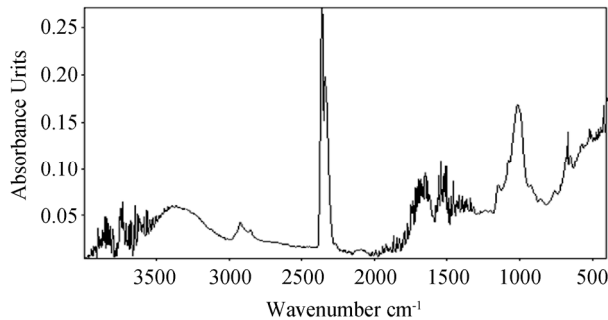


图 5 大麦近红外光谱图
Fig. 5 The near infrared spectrum of barley samples

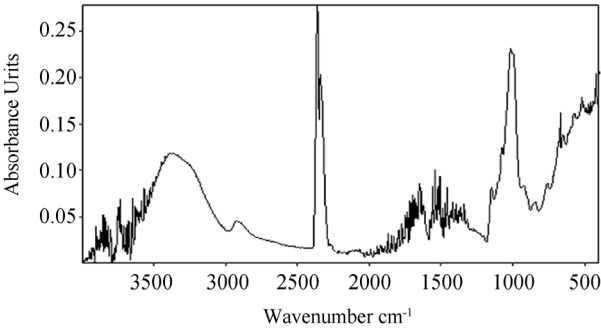


图 6 巴西莓果粉近红外光谱图
Fig. 6 The near infrared spectrum of acai berry fruit powder samples

3.2 模型耐用性验证

取编号 31~60 咖啡样品红外光谱作为验证光谱,进行一致性检验,结果见图 7。从图 7 发现,根据参考光谱的分布,设定 CI 值(纵坐标,下同)限度为 4,经计算咖啡样品均处在所设定的 CI 限度之下,一致性检验模型验证有效。

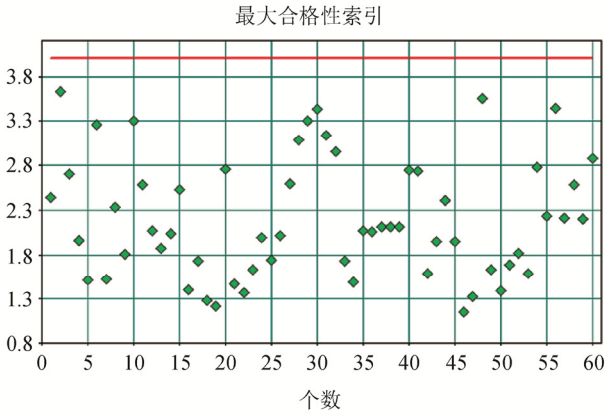


图 7 咖啡一致性验证示意图
Fig. 7 The schematic diagram of coffee consistency validation

3.3 掺杂物鉴定模型的建立

3.3.1 黑玉米鉴别模型的建立

以上述编号 1~60 咖啡试验样品近红外光谱(图 8 横线下方绿色点部分)作为参考光谱建模,在编号 1~6 咖啡试验样品中分别掺入 5%、10%、20%、30%、40%、50%、60% 黑玉米,采集这 42 个掺杂样品的红外光谱(图 8 横线上方蓝色点部分),作为验证光谱。进行一致性检验,结果见图 8。从图 8 可见,掺入 10% 以上黑玉米的混合样均处在 CI 限度(图 8 红色横线表示)之上,超出建模样品光谱图的可信区间。说明掺入 10% 黑玉米的样品可以明显被鉴别出来。

3.3.2 大麦鉴别模型的建立

按 3.3.1 的方法掺入大麦,结果见图 9。掺入 5% 大麦的混合样靠近 CI 限度,大于 10% 的混合样品均处在 CI 限度之上。说明掺入 10% 大麦的样品可以明显被鉴别出来。

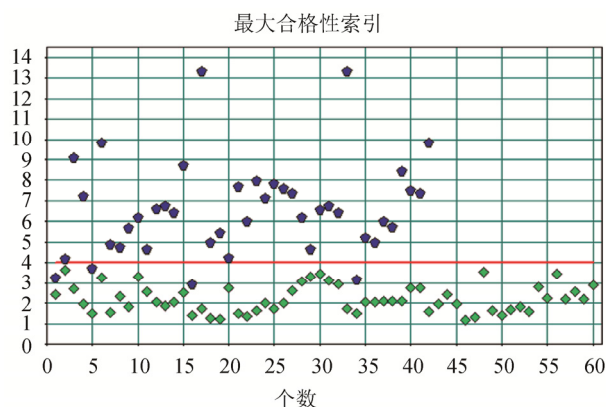


图8 黑玉米一致性验证示意图

Fig. 8 The schematic diagram of black corn consistency validation

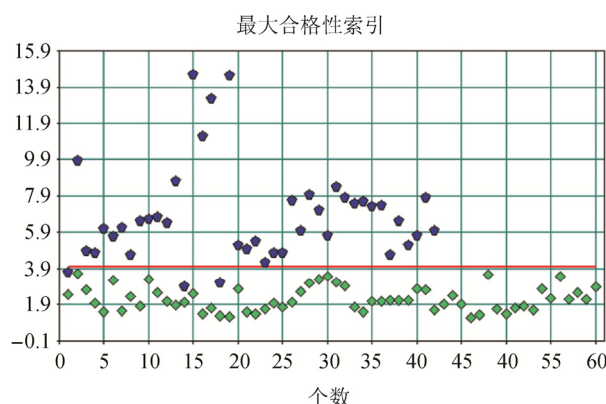


图9 大麦一致性验证示意图

Fig. 9 The schematic diagram of barley consistency validation

3.3.3 巴西莓果粉鉴别模型的建立

按 3.3.1 的方法掺入巴西莓果粉,结果见图 10,掺入 5%巴西莓果粉的混合样靠近 CI 限度,大于 10%的混合样品均在 CI 限度之上。说明掺入 5%巴西莓果粉的样品可以明显被鉴别出来。

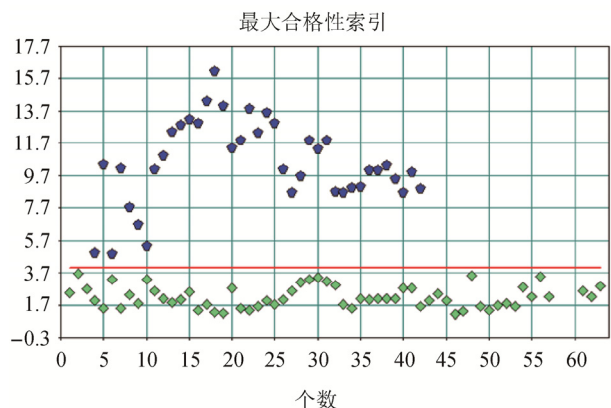


图10 一致性检验模型 CI 限度示意图(巴西莓果粉)

Fig. 10 The schematic diagram of acai berry fruit powder consistency validation

4 结 论

红外光谱检测属于无污染和无损伤低碳环保检测技术,样品不需特别的预处理,不使用有毒有害试剂;扫描过程迅速,数十秒内获得一个样品的全光谱图;一定量的样品红外光谱通过数据分析软件可以很快建立一致性检验数学模型,该模型通过验证后可以有效应用于掺假物的鉴别。检验模型简单、快速、有效,为咖啡中掺入黑玉米、大麦和巴西莓果粉的鉴别提供了参考。

参考文献

- [1] 韩莹,张永耀,侯惠婵,等. 近红外光谱法鉴别消渴丸真伪的应用[J]. 广东药学院学报, 2010, 16(4): 348-350.
Han Y, Zhang YY, Hou HC, *et al.* Study on identification of Xiaoke pill with near infrared spectroscopy [J]. Acad J Guangdong Coll Pharm, 2010, 16(4): 348-350.
- [2] 李奇,田静,闻珺毓. 运用近红外光谱法对心可宁胶囊一致性检验的研究[J]. 天津药学, 2014, 26(4): 22-23.
Li Q, Tian J, Wen LY. Research of conformity test on Xinkeningcapsules by near infrared absorption spectrometry [J]. Tianjin Pharm, 2014, 26(4): 22-23.
- [3] 张铮,王唯红,白瑞. 近红外光谱法对三七片一致性检验的研究[J]. 安徽医药, 2011, 15(6): 689-690.
Zhang Z, Wang WH, Bai R. Identification of sanqi tablets with near infrared spectroscopy [J]. Anhui Med Pharm J, 2011, 15(6): 689-690.
- [4] 刘伟,范可青,包艳春,等. 运用近红外光谱法对青霉素 V 钾片一致性检验的研究[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(1): 125-127.
Liu W, Fan KQ, Bao YC, *et al.* Research of conformity test on penicillin V potassium tablets by near infrared absorption spectrometry [J]. Chin J Pharm Anal, 2009, 29(1): 125-127.
- [5] 周伟,陈雯. 应用近红外漫反射光谱法对红霉素薄膜衣片进行一致性检验[J]. 中国药师, 2009, 4: 47-48.
Zhou W, Chen W. Conformity test of erythromycin film-coated tablets by near infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. China Pharm, 2009, 4: 47-48.
- [6] 阮治纲,李彬. 近红外光谱分析技术的原理及在中药材中的应用[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(2): 408-417.
Ruan ZG, Li B. The principle and application of near-infrared spectroscopy for the Chinese herbal medicines [J]. Chin J Pharm Anal, 2011, 31(2): 408-417.
- [7] 刘嘉,李建超,陈嘉,等. 葛粉掺假的傅里叶变换红外光谱法鉴别研究[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 226-230.
Liu J, Li JC, Chen J. Discrimination of Kudzu starch adulteration by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Food Sci, 2011, 32(8): 226-230.
- [8] 陈嘉,刘嘉,马雅钦. 葛粉掺假的近红外漫反射光谱快速检测[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 133-136.
Chen J, Liu J, Ma YQ. Rapid detection of Kudzu starch adulteration by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. Food Sci, 2014, 35(8): 133-136.
- [9] 刘嘉,赵秋爽,李明奇. 近红外光谱快速测定巧克力中掺假淀粉[J]. 现代食品科技, 2015, 31(3): 260-265.

- Liu J, Zhao QS, Li MQ. Rapid detection of adulterate starch in chocolate by near-infrared spectroscopy [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2015, 31(3): 260–265.
- [10] Nádia R, Adriana SF, Leandro SO. Quantitative evaluation of multiple adulterants in roasted coffee by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and chemometrics [J]. *Talanta*, 2013, 115: 563–568.
- [11] Cozzolino D, Holdstock M, Damberg RG, *et al.* Mid infrared spectroscopy and multivariate analysis: a tool to discriminate between organic and non-organic wines grown in Australia [J]. *Food Chem*, 2009, 116(3): 761–765.
- [12] Hashim DM, Cheman YB, Norakshar R, *et al.* Potential use of Fourier transform infrared spectroscopy for differentiation of bovine and porcine gelatins [J]. *Food Chem*, 2010, 118(3): 856–860.
- [13] Paradkar MM, Irudayar JJ. Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2001, 76(2): 231–239.
- [14] Kemsley EK, Ruault S, Wilson HR. Discrimination between coffea Arabica and coffeacanephora variant robusta beans using infrared spectroscopy [J]. *Food Chem*, 1995, 54(3): 321–326.
- [15] 荣茜, 刘波平, 邓泽元, 等. 基于 PLS-模式识别近红外光谱技术快速检测鲜乳和掺假乳[J]. *食品科学*, 2008, 29(8): 492–495.
- Rong H, Liu BP, Deng ZY, *et al.* Study on rapid determination of raw milk and adulterated milk using near infrared reflectancespectroscopy based on partial least squares-pattern recognition technique [J]. *Food Sci*, 2008, 29(8): 492–495.
- [16] 王右军, 朱大洲, 屠振华, 等. CCD 短波近红外光谱快速检测牛奶中掺假物质的研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(6): 135–138.
- Wang YJ, Zhu DZ, Tu ZH, *et al.* Study on rapid determination of adulterated components in milk by charger-coupled device shortwavenear-infrared spectrometer [J]. *Food Sci*, 2009, 30(6): 135–138.
- [17] Gurdeniz G, Ozen B. Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data [J]. *Food Chem*, 2009, 116(2): 519–525.
- [18] 刘建学, 刘珊珊. 芝麻油真伪快速检测方法研究[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(12): 116–121.
- Liu JX, Liu SS. Study on fast detection method of sesame oil authenticity [J]. *J Chin Cereals Oils Ass*, 2012, 27(12): 116–121.
- [19] Ebrahimi-Najafabadi H, Leardi R, Oliveri P, *et al.* Detection of addition of barley to coffee using near infrared spectroscopy and chemometric techniques [J]. *Talanta*, 2012, 99: 175–179.
- [20] Chen L, Xue X, Ye Z, *et al.* Determination of Chinese honey adulterated with high fructose corn syrup by near infrared spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2011, 128(4): 1110–1114.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



奚星林, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品分析。

E-mail: ciqxxl@163.com