

基于近红外光谱技术的咖啡掺假快速鉴别方法

陈秀明, 奚星林, 潘丙珍, 梁瑞婷, 邵仕萍, 李双, 何吉子

(广东检验检疫技术中心, 广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室, 广东广州 510623)

摘要: 本文研究了利用近红外光谱技术结合 Adulterant Screen 算法建立的咖啡快速鉴别方法。采用傅里叶变换近红外光谱仪采集咖啡样品光谱, 建立标样(材料光谱)光谱数据库, 采集掺假物光谱数据, 建立掺假物光谱数据库, 建立了咖啡分类模型及掺假物模型, 运用 Adulterant Screen 算法技术对模型的主成分及掺假成分进行计算分析, 建立了咖啡掺假快速鉴别模型。本咖啡快速鉴别方法对含量在 2%、5%、10%、15%、20%、30%及 40%巴西莓果粉和 5%、10%、15%、20%、30%及 40%大麦掺假咖啡可以实现有效的掺假鉴别, 最低识别咖啡中巴西莓果粉及大麦掺假含量分别为 2%及 5%。利用近红外光谱技术结合 Adulterant Screen 算法建立咖啡快速鉴别模型可以鉴别咖啡中巴西莓果粉和大麦等掺假物, 为咖啡样品掺假鉴别提供了一种快速、可靠、无损的检测方法, 能有效的运用于咖啡样品掺假鉴别的日常检测工作中。

关键词: 近红外光谱; 咖啡; 掺假; 快速鉴别

文章编号: 1673-9078(2018)10-253-257

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.10.034

Study of the Rapid Identification Method of Coffee Adulteration Based on Near-infrared Spectroscopy

CHEN Xiu-ming, XI Xing-lin, PAN Bing-zhen, LIANG Rui-ting, SHAO Shi-ping, LI Shuang, HE Ji-zi

(Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangdong Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Guangzhou 510623, China)

Abstract: The near infrared spectroscopy combined with adulterant screen algorithm was used to establish coffee fast identification method in this word. The near infrared spectrometer was used to collect coffee spectral data, the spectral database of standard samples (material spectrum), the spectral data of adulterants, and then to establish the spectral database of adulterants. The classification model and adulterant model of coffee were established. The Adulterant Screen was used to analyze the principal components of the model and composition of adulteration, and then to establish a coffee adulteration fast identification model. The method can be used to identify adulterated coffee containing 2, 5, 10, 15, 20, 30 and 40 percent of Brazil berry fruit power. It can be also used to identify adulterated coffee containing 5, 10, 15, 20, 30 and 40 percent of barley. The lowest identified concentrations of adulterated acai and barley in coffee were 2% and 5%, respectively. The near infrared spectroscopy combined with Adulterant Screen algorithm based fast identification model can identify coffee in adulteration, such as brazil berry fruit powder and barley. It provides a fast, reliable and nondestructive testing method for the adulteration identification of coffee samples. It can be used in routine testing of coffee sample adulteration.

Key words: near infrared spectrum; coffee; adulteration; rapid identification

咖啡是用经过烘焙的咖啡豆制作出来的固体饮料, 是流行于世界的三大饮品(咖啡、可可及茶)之一, 适量饮用能起到消除疲劳、振奋精神、促进血液循环、提高劳动效率和思维活动能力等多种有益的功效, 因此, 咖啡已成为当今人们饮食生活中的重要组成部分。咖啡还具有抗炎、保护身体免受黄曲霉毒素

收稿日期: 2018-06-15

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); “十三五”国家重点研发计划项目(2017YFF0211302)

作者简介: 陈秀明(1979-), 女, 高级工程师, 研究方向: 食品安全与检测

通讯作者: 奚星林, 高级工程师, 研究方向: 食品分析

等致癌物影响、降低发生糖尿病、肝硬化等风险的独特功效。

由于旱灾和农作物疾病、气候变化的影响, 咖啡主要产地巴西、非洲等地的产量近年来出现了明显的下降, 原料咖啡豆的短缺问题越来越严重, 加上非洲适合种植咖啡的土地大幅度的减少, 据预测, 到 2080 年, 全球咖啡产量估计将减少七成。据国外权威媒体披露, 在供不应求的情况下, 不少不法商贩往咖啡中掺入谷物、玉米、大豆和红糖等物质从而获得更高的利润^[1], 往咖啡里掺进此类物质不但影响质量和口感, 也损害消费者利益, 虽然没有非法添加物质, 但假冒

品牌产品以次充好, 损害品牌形象, 对公平竞争的市场环境造成严重损害。而针对咖啡中掺入玉米、大麦、小麦、大豆、大米和红糖等物质的问题, 目前国内还极少有咖啡掺假鉴别的报道。如何研究建立一种咖啡掺假的快速鉴别方法, 对于进口咖啡的质量把关, 打击伪劣产品, 维护消费者权益, 具有重要的现实意义。

近红外光谱技术具有快速、无损、无污染、高效、低成本及在线多组分检测等特点, 广泛应用于饲料、食品、农牧业及石油化工等领域^[2], 近几年来, 近红外光谱技术结合化学计量学方法鉴别食品掺假的应用更是日益广泛。本研究是利用近红外光谱技术结合

Adulterant Screen 算法, 研究建立一个快速鉴别咖啡掺假的模型, 模型能实现有效快速的鉴别咖啡掺假。

1 材料与方法

1.1 材料

收集 20 个品牌不同风味进口及国产烘培咖啡豆共 98 个样品, 将其用粉碎机磨制成粉末样品; 收集掺假物巴西莓果粉及大麦 2 种, 其中大麦用 250 度高温炒制 30 分钟后磨碎成粉末制备而成。表 1 为样品及掺假物信息表。

表 1 样品及掺假物信息表

Table 1 Information table of samples and adulterants

样品名称	数量/个	样品名称	数量/个	掺假物名称	数量/个
Luminana 尊纯烘培咖啡豆	5	云南保山小粒咖啡 (高海拔)	5	巴西莓果粉	1
Luminana 经典烘培咖啡豆	3	意式咖啡豆	3	大麦	1
Luminana 中度烘培咖啡豆	3	格莱仕蓝山风味咖啡	4		
曼特宁咖啡	5	蓝山风味咖啡	2		
培炒咖啡豆	2	意大利风味咖啡豆	4		
意大利咖啡豆	4	牙买加蓝山咖啡	3		
咖啡机专用豆 1	1	德颐蓝山风味咖啡	4		
咖啡机专用豆 2	2	美式早餐咖啡	3		
LOT 巴西咖啡	10	意大利风味咖啡	2		
Mings 铭氏蓝山风味咖啡	4	焙炒咖啡/四季工坊	4		
吉意欧意大利特浓咖啡	5	3 号咖啡豆/爱妮庄园咖啡系列	4		
珂菲诺意大利拼配咖啡豆	3	O-BODA COFFEE 黑咖啡豆	2		
意式特浓咖啡/铭氏品牌	4	卡桑奇咖啡豆	2		
蓝山风味咖啡豆/豆豆肥	3	肯尼亚深度烘烤咖啡	2		
合计	54		44		2

1.2 仪器与设备

美国 PE (Perkin Elmer) DairyGuard 傅里叶变换近红外光谱分析仪, 光源为采用空气冷却的、预校准的、热点稳定的卤钨灯光源, 分束器为: CaF₂, 检测器为: NIR TGS, 积分球为 InGaAs, 自动切换。光谱范围 10000~4000 cm⁻¹, 分辨率 16 cm⁻¹, 采用 Spectrum FTIR 软件进行采集并处理计算, 仪器开机后需预热 30 min, 开机后首次样品谱图扫描前均需进行空白背景扫描^[3]。

1.3 方法

1.3.1 样品的光谱采集

环境温度 20 ℃, 相对湿度 45%, 扫描范围 10000~4000 cm⁻¹, 扫描次数 32, 每次扣除空气本底, 实时扣除空气中的水和二氧化碳的强吸。为了减小样

品颗粒不均匀产生的误差, 测量 2 次平行, 取均值。为保证粉末分布均匀, 在装好样品后用实心圆形铁块轻轻压实^[3]。

1.3.2 数据集划分及模拟掺假样品的制备

收集的 98 个样品中, 抽取 50 个样品用作建立校正及验证光谱数据集, 另取 42 个用作制备模拟掺假咖啡样品, 剩下 6 个咖啡样品用作空白待测样品 (无添加掺假物的纯咖啡样品)。其中将 42 个模拟掺假咖啡样品一分为二, 一份为在咖啡中混入 2%、5%、10%、15%、20%、30% 及 40% 的巴西莓果粉, 制备成不同含量掺假咖啡用于检测, 每个浓度制备 6 个平行样。为了减小样品不均匀产生的误差, 装样时, 在装好咖啡样品后用实心圆形铁块轻轻压实, 使得粉末分布均匀。同法, 另一份为在咖啡中混入 2%、5%、10%、15%、20%、30% 及 40% 的大麦, 制备成不同含量掺假咖啡用于检测, 每个浓度制备 6 个平行样。

1.3.3 Adulterant Screen 法建立咖啡鉴别模型库

咖啡鉴别模型的建立: 第一材料光谱模型即咖啡分类模型的建立: 将收集到的 50 个纯咖啡样品采集的光谱数据添加到“咖啡分类模型”中, 建立校正和验证用光谱数据库。第二掺假物光谱模型建立: 将收集到的掺假物巴西莓果粉及大麦, 采集得到的光谱数据添加到“掺假物模型”中, 用作掺假物光谱数据库。将上述“咖啡分类模型”和“掺假物模型”两组光谱库导入 Spectrum FT-IR 软件中, 运用 Adulterant Screen 算法进行计算, 即完成咖啡鉴别模型库的建立。

1.3.4 光谱的预处理

为了消除样品光谱信号的高频噪声、基线漂移、杂散光、样品背景等非目标因素^[4-6], 我们采用一定的光谱预处理方法来减弱或消除非目标因素对光谱的影响。通过仪器内置 Spectrum FT-IR 软件采集样品光谱数据后, 对样品光谱进行一阶求导及平滑预处理, 选用平滑窗口大小为 8, 此时能有效滤除各类因素产生的高频噪音。

1.3.5 Adulterant Screen 算法

Adulterant Screen 算法: 是专门为复杂基质中任意潜在掺假成分筛查而设计的新算法, 该法既保留 SIMCA 等基于主成分分析 (PCA) 的化学计量学方法^[7-9], 而且通过建立的潜在掺假成分光谱数据库进行计算获得更高的鉴假灵敏度。当获得一个未知样品光谱后, Adulterant Screen 算法首先将其与标准样品 (材料光谱) 的主成分 (PCA) 模型进行比较, 第二使用各种潜在掺假成分的光谱对该模型进行扩展, 如果在模型中增加某种掺假成分光谱后, 未知样品光谱与其拟合程度得到显著增加, 说明该样品很可能含有这种掺假成分。该算法输出结果是掺假成分的估算浓度、检测限及置信度指标, 置信度指标: 可能、有可能、非常可能, 显示的是该掺假成分实际存在的可能性大小, 掺假物能准确识别且可信度为“可能”时, 可定义为最低检出限^[10]。

2 结果与讨论

2.1 不同含量巴西莓果粉掺假咖啡的鉴别结果分析

经 DairyGuard 傅里叶变换近红外光谱分析仪采

集的待测样品光谱图, 如图 1 为 50 个咖啡样品叠加近红外光谱图, 第一基于 Spectrum FT-IR 软件及 Adulterant Screen 算法建立的“咖啡分类模型”, 将待测样品光谱与“咖啡分类模型”的 PCA 咖啡光谱模型进行比较, 判断是否为咖啡; 第二基于“掺假物模型”, 将待测样品中可能潜在的掺假成分光谱对 PCA 的咖啡光谱模型进行扩展, 如果模型增加某种潜在成分光谱, 且与“掺假物模型”的光谱拟合程度明显增加, 说明该咖啡样品存在掺假物成分, 并同时给出置信度指标。与此说明了经 Adulterant Screen 法计算处理后, 第一步验证通过, 表示该物质为咖啡样品, 第二步验证通过, 表明该物质没有任何掺假成分; 验证失败, 表示该物质有掺假成分, 并给出掺假物信息及置信度的评价指标^[11]。

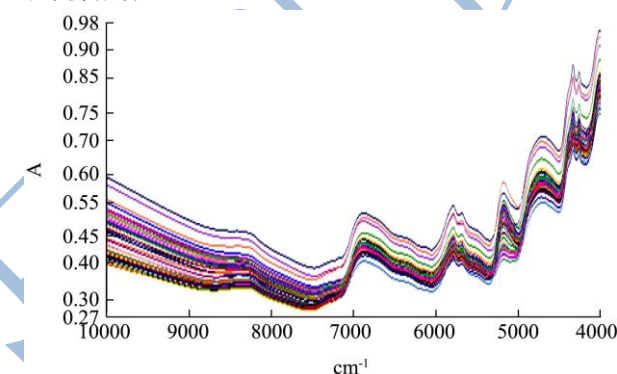


图 1 50 个咖啡样品叠加近红外光谱图

Fig.1 superimposed near-infrared spectrogram of 50 coffee samples

6 个空白待测样品及掺入不同含量的巴西莓果粉咖啡样品的鉴别检测结果如表 2。从表 2 可以看出, 所有待测样品经仪器软件中的 Adulterant Screen 法计算处理后, 均识别判断为咖啡样品, 因此软件的第一步验证全部是通过的, 第二步验证时, 只有空白待测样品验证结果为通过, 并能与咖啡材料光谱匹配正常, 其它均为验证失败, 与咖啡材料光谱匹配不正常, 同时能准确的识别出掺假成分为巴西莓果粉, 掺假含量 2%、5%、10%、15%、20%、30% 及 40% 的每个含量的 6 个平行样品均能准确识别出掺假物为巴西莓果粉, 掺假物识别率为 100%。当掺假浓度在 5%、10%、15% 及 20% 时, 仪器软件给出置信度指标为“很可能”, 掺假浓度在 30% 及 40% 时, 置信度指标为“非常可能”; 当掺进巴西莓果粉含量 2% 时, 仪器软件能准确识别出掺假物, 而置信度指标评价为“可能”, 因此可以确定为本研究的最低检测出限。

表2 掺有不同含量巴西莓果粉的咖啡检测结果

Table 2 Coffee test results with different contents of acai berry powder(n=6)

巴西莓果粉/%	第一步验证	第二步验证	掺假物	置信度指标	材料(咖啡)匹配性	掺假物识别率
0 (空白待测样 n=6)	通过	通过	无掺假物	-	正常	6/6
2	通过	失败	巴西莓果粉	可能	不正常	6/6
5	通过	失败	巴西莓果粉	很可能	不正常	6/6
10	通过	失败	巴西莓果粉	很可能	不正常	6/6
15	通过	失败	巴西莓果粉	很可能	不正常	6/6
20	通过	失败	巴西莓果粉	很可能	不正常	6/6
30	通过	失败	巴西莓果粉	非常可能	不正常	6/6
40	通过	失败	巴西莓果粉	非常可能	不正常	6/6

2.2 不同含量大麦掺假咖啡的鉴别结果分析

掺入不同含量大麦的咖啡样品鉴别检测结果如表3,从表3可以看出,模拟掺假的咖啡样品经仪器软中的 Adulterant Screen 法计算处理后,均识别判断为咖啡样品,因此软件的第一步验证全部是通过的,当掺假大麦含量在 2%的时候,软件给出第一步和第二步验证结果都为通过,置信度指标也为不正常,说明建

立的咖啡鉴别模型无法鉴别咖啡是否掺假,并给出无掺假物的鉴别结果。当掺假大麦含量 5%、10%、15%、20%、30%及 40%时,第一步验证通过第二步验证失败,每个不同含量的 6 个平行样品均能准确识别出掺假物为大麦,识别率为 100%。当掺假含量在 5%、10%、15%及 20%时,仪器软件给出置信度指标为“很可能”,掺假含量在 30%及 40%时,置信度指标为“非常可能”,因此,掺假大麦的咖啡鉴别的最低识别含量为 5%。

表3 掺有不同含量炒制大麦的咖啡检测结果

Table 3 Coffee test results for barley with different amounts of stir-fried barley (n=6)

炒制大麦/%	第一步验证	第二步验证	掺假物	置信度指标	材料(咖啡)匹配性	掺假物识别率
2	通过	通过	无掺假物	不正常	不正常	0/6
5	通过	失败	大麦	很可能	不正常	6/6
10	通过	失败	大麦	很可能	不正常	6/6
15	通过	失败	大麦	很可能	不正常	6/6
20	通过	失败	大麦	很可能	不正常	6/6
30	通过	失败	大麦	非常可能	不正常	6/6
40	通过	失败	大麦	非常可能	不正常	6/6

2.3 纯咖啡与掺假咖啡的近红外光谱图比较

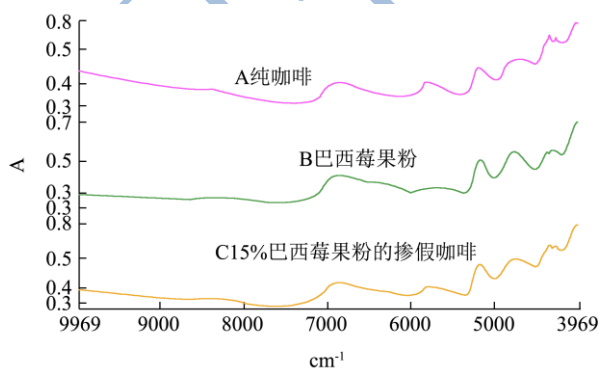


图2 不同物质近红外光谱图(掺假物为巴西莓果粉)

Fig.2 Near infrared spectrogram of different substances (The adulterated is acai berry powder)

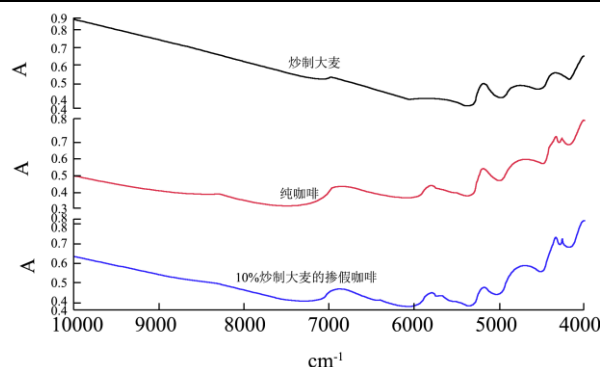


图3 不同物质近红外光谱图(掺假物为大麦)

Fig.3 Near infrared spectrogram of different substances (The adulterant is barley)

图2为纯咖啡、巴西莓果粉和掺假15%巴西莓果粉的咖啡的近红外光谱图,从图2可见,咖啡的近红

外光谱图(A)、巴西莓果粉的近红外光谱图(B)及掺假15%巴西莓果粉的咖啡的近红外光谱图(C)非常相似,根本没办法区分三者之间的差别,而经软件及Adulterant Screen算法计算处理后,验证结果为:咖啡样品第一步验证通过,说明该样品为咖啡,第二步验证通过,证明无掺假物;掺假巴西莓果粉15%的咖啡验证结果:第一步验证通过,说明该样品为咖啡,第二步验证失败,软件快速准确识别出掺假物为巴西莓果粉,并给出置信度指标为“很可能”,实现了掺假物有效的鉴别。

图3为纯咖啡、大麦和掺假10%大麦的咖啡的近红外光谱图,从图3可见,咖啡的近红外光谱图(红色曲线)、大麦的近红外光谱图(黑色曲线)及掺假10%大麦的咖啡的近红外光谱图(蓝色曲线)差别不大,无法区分之间的差异,通过Adulterant Screen算法计算处理后,咖啡鉴别模型验证结果为咖啡样品第一步验证通过,说明该样品为咖啡,第二步验证通过,证明无掺假物;掺假10%大麦的咖啡验证结果:第一步验证通过,说明该样品为咖啡,第二步验证失败,软件快速准确识别出掺假物为大麦,并给出置信度指标为“很可能”,实现了掺假物有效的鉴别。

3 结论

本研究采用DairyGuard近红外光谱仪采集样品光谱,运用Adulterant Screen算法建立咖啡掺假物鉴别模型,对7个不同含量巴西莓果粉及炒制大麦的掺假咖啡进行鉴别分析,实验结果显示,掺假含量2%、5%、10%、15%、20%、30%及40%巴西莓果粉的掺假咖啡均可以实现掺假鉴别,能准确的识别出掺假物为巴西莓果粉,当掺假含量为2%时,仪器软件能准确识别出掺假物,而置信度指标评价为“可能”,因此2%为最低识别含量,即为本研究的最低检测出限。对掺假含量2%、5%、10%、15%、20%、30%及40%大麦的掺假咖啡鉴别分析结果显示,掺假含量2%大麦的掺假咖啡无法识别出掺假物,错误判别为无掺假物,其余不同掺假含量炒制大麦的掺假咖啡均能准确的识别出掺假物。故此,本研究建立的快速鉴别咖啡掺假模型,模型能有效快速的鉴别咖啡掺假,实现了在线快速鉴别检测,为咖啡样品掺假鉴别提供了一种操作简单、快速、可靠、便捷且样品无损的检测方法,能有效的运用于咖啡样品掺假鉴别的日常检测工作中。

参考文献

[1] 奚星林,陈秀明,邵仕萍,等.咖啡中掺入黑玉米、大麦和巴西莓果粉的红外鉴别研究[J].食品安全质量检测学报,2017,

8(9):3450-3454

XI Xing-lin, CHEN Xiu-ming, SHAO Shi-ping, et al. Identification of coffee blended with black corn, barley and acai berry fruit powder with infrared spectroscopy [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(9): 3450-3454

[2] 叶世著,彭黔荣,刘娜,等.近红外光谱技术在奶粉检测中的应用进展[J].中国乳品工业,2015,43(1): 24-26

YE Shi-zhu, PENG Qian-rong, LIU Na, et al. Progress in application of near-infrared spectroscopy to detect ion of milk powder [J]. China Dairy Industry, 2015, 43(1): 24-26

[3] 陈秀明,刘青,梁浩新,等.近红外光谱快速检测婴幼儿配方乳粉中主要成分的方法研究[J].中国食品卫生杂志,2018, 30(2):146-151

CHEN Xiu-ming, LIU Qing, LIANG Hao-xin, et al. Study of the rapid detection method of near-infrared spectroscopy of main components in infant formula [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(2): 146-151

[4] 褚小立,袁洪福,陆婉珍.近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J].化学进展,2004,16(4):528-542

CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in nir analytical technique [J]. Progress In Chemistry, 2004, 16(4): 528-542

[5] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.现代近红外光谱技术及应用进展[J].光谱学与光谱分析,2000,20(2):134-142

XU Guang-tong, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen. Modern near infrared spectroscopy technology and its application progress [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(2): 134-142

[6] 孙明,李凯歌,刘良云.近红外光谱技术的发展和应[C]//保定:中国农业工程学会年会,2007:138

SUN Ming, LI Kai-ge, LIU Liang-yun. Development and application of near infrared spectroscopy [C]// Baoding: Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007: 138

[7] HEUSSEN P C M, JANSSEN H G, SAMWEL I B M, et al. The use of multivariate modelling of near infra-red spectra to predict the butter fat content of spreads [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 595(1/2): 176-181

[8] WANG L I, LEE F S C, WANG X R, et al. Feasibility study of quantifying and discriminating soybean oil adulteration in camellia oils by attenuated total reflectance MIR and fiber optic diffuse reflectance NIR [J]. Food Chemistry, 2006, 95(3): 529-536

[9] 李卫群,朱慧,汪涓涓.利用近红外技术判别奶粉多组分掺假的研究[J].饮料工业,2017,20(1):29-33

- LI Wei-qun, ZHU Hui, WANG Juan-juan. Study on the multicomponent adulteration of milk powder by near infrared spectroscopy [J]. Beverage Industry, 2017, 20(1): 29-33
- [10] Ben Perston, Rob Packer. Dairy Guard: Augmenting nutritional testing of milk powder with Adulterant Screening [R]. Shelton, CT: PerkinElmer Inc., 2015: 16
- [11] 徐玲玲,李卫群,朱慧,等.近红外光谱法检测奶粉掺假[J].食品安全质量检测学报,2016,7(9):3133-3137
- XU Ling-ling, LI Wei-qun, ZHU Hui, et al. Detection of adulteration of milk powder by near infrared spectroscopy [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(9): 3133-3137

现代食品科技