

# 咖啡豆产地溯源研究进展

田玲<sup>1</sup>, 周海超<sup>2</sup>, 张昂<sup>3</sup>, 吴浩<sup>4</sup>, 吴凤琪<sup>4\*</sup>

(1. 深圳职业技术学院管理学院, 广东深圳 518055) (2. 深圳大学生命与海洋科学学院, 广东深圳 518606)

(3. 秦皇岛海关技术中心, 河北秦皇岛 066003) (4. 深圳海关食品检验检疫技术中心, 广东深圳 518045)

**摘要:** 由于产地咖啡豆具有较高的经济价值且消费市场供不应求, 从而导致咖啡豆产地造假现象严重, 因此急需开发能够准确追溯咖啡豆原产地的技术与方法。该研究介绍了全球咖啡豆主要产地信息, 分析了国内外咖啡豆产地溯源相关的研究论文, 比较了代谢组学、多元素指纹图谱、稳定同位素、太赫兹光谱以及红外光谱技术结合化学计量学方法在咖啡豆产地溯源应用中的优劣势, 发现轻稳定同位素与多元素指纹图谱相结合的方法能够很好的实现咖啡豆产地溯源, 且该方法稳定性、准确性高同时溯源成本相对较低。在此基础上, 展望了轻稳定同位素技术结合多元素指纹图谱在咖啡豆产地溯源研究领域的重点和发展方向。

**关键词:** 咖啡豆; 稳定同位素; 多元素; 化学计量学; 产地溯源

文章编号: 1673-9078(2022)07-327-337

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.7.0948

## Research Progress on Geographical Origin Traceability of Coffee Beans

TIAN Ling<sup>1</sup>, ZHOU Haichao<sup>2</sup>, ZHANG Ang<sup>3</sup>, WU Hao<sup>4</sup>, WU Fengqi<sup>4\*</sup>

(1. Management College, Shenzhen Polytech, Shenzhen 518055, China) (2. College of life sciences and oceanography, Shenzhen University, Shenzhen 518606, China) (3. Technical Center, Qinhuangdao Custom, Qinhuangdao 066003, China)

(4. Food Inspection and Quarantine Technical Center, Shenzhen Custom, Shenzhen 518045, China)

**Abstract:** Due to the relatively high economic value of coffee beans in the origin and their shortage of supply in the consumer market, coffee bean origin fraud is becoming more severe. Therefore, it is urgent to develop technologies and methods that can accurately trace the geographical origin of coffee beans. This review introduces the main origins of coffee beans in the world and analyzes 79 domestic and international research papers related to the geographical origin of coffee beans, and compares the advantages and disadvantages of metabolomics, multi-element fingerprinting, stable isotopes, terahertz magnetic spectroscopy and infrared spectroscopy combined with chemometric methods in the applications of tracing the origin of coffee beans. It was found that the combination of light stable isotopes with multi-element fingerprints can effectively trace the geographical origin of coffee beans. This method has high stability and accuracy, and requires relatively low cost for traceability. On this basis, the focus and development direction for the combined use of light stable isotope technique and multi-element fingerprints in the research field of coffee bean origin are prospected.

**Key words:** coffee beans; multi-element; stable isotope; chemometrics; geographical traceability

引文格式:

田玲,周海超,张昂,等.咖啡豆产地溯源研究进展[J].现代食品科技,2022,38(7):327-337

TIAN Ling, ZHOU Haichao, ZHANG Ang, et al. Research progress on geographical origin traceability of coffee beans [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(7): 327-337

咖啡树是属茜草科多年生常绿灌木或小乔木, 最早起源于埃塞俄比亚, 作为饮料的咖啡是咖啡树果实(咖啡豆)经过加工磨粉之后制作而成, 咖啡豆是全

收稿日期: 2021-08-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0211302); 国家自然科学基金项目(317720070); 深圳职业技术学院校级科研项目(6020310006K)

作者简介: 田玲(1981-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品质量与安全研究, E-mail: tianling@szpt.edu.cn

通讯作者: 吴凤琪(1980-), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: wfq0556@163.com

球仅次于石油和军火的第三大贸易品<sup>[1-3]</sup>。咖啡本身不仅含有能让中枢神经兴奋的生物碱(咖啡因, 茶碱和可可碱), 同时还含有丰富的蛋白质、纤维、单宁以及香气类物质<sup>[4-6]</sup>, 经过不同程度的烘焙和冲泡工艺之后呈现出复杂多变的香气与风味, 不仅能咖啡消费者对感官味觉的追求, 也能很好的表达咖啡消费者时尚优雅的生活方式, 并能很好的承载消费者的社交需求, 因而受到了来自全球消费者的喜爱和追捧<sup>[7-9]</sup>。近年来中国咖啡市场也在不断地持续扩大, 2010~2016年平均增长率为25.05%, 为全球均数的10.85倍, 可见中

国咖啡市场发展潜力巨大<sup>[10,11]</sup>。随着中国咖啡文化的推广和咖啡市场的繁荣,产地咖啡豆的消费需求也不断增长,呈现出供不应求的态势,由于不同产地的咖啡豆价格相差数十倍<sup>[12,13]</sup>,在经济利益的驱使下出现了较为严重的咖啡豆产地造假现象,不仅影响了中国咖啡产业的健康发展,同时也严重损害了产地咖啡豆消费者的合法权益。美洲和非洲是咖啡豆的主要产区,其中巴西、哥伦比亚等国为保护本国的咖啡产业,已经率先开展咖啡豆产地溯源研究,而我国作为咖啡豆进口与生产大国对咖啡豆的评价主要依据是咖啡豆的国家标准<sup>[14,15]</sup>或感官评价<sup>[16,17]</sup>,均不涉及到产地溯源的技术指标,目前我国此类研究还涉及得较少。因此本文介绍了全球主要咖啡豆产地信息,综述了近年来基于代谢组学、多元素、稳定同位素和光谱技术结合化学计量学方法在咖啡豆产地溯源方面的研究进展,并对以上技术的优缺点进行了分析比较,旨在为我国产地咖啡豆产地溯源技术的研发提供参考与借鉴。

## 1 全球咖啡豆主要产区

最早由被称为“咖啡教母”的Erna Knutsen于1974年率先在《茶与咖啡月刊》上提出“只有在最有利的微型气候与水土,才能栽培出风味独特的咖啡”,旨在与纽约期货交易市场的大宗商用咖啡作区别,由此可以看出早在上个世纪就有了对咖啡产地进行区划与溯源的需求<sup>[18]</sup>。当然要对咖啡豆进行产地溯源技术研发,首先需要了解全球咖啡豆产区的相关信息,咖啡

生豆的质量主要由栽培品种、栽培措施、咖啡园的海拔高度、土壤条件、产区气候(温度、日照和湿度等)等生态条件共同决定<sup>[19,20]</sup>,正是上述咖啡产地的特定因素带来万千变化的咖啡风味,换句话说,也就是咖啡豆产地很大程度上决定了咖啡豆的品质和价格。目前在全球咖啡豆贸易体系中,咖啡豆价格与质量分级体系中等级高低对应,等级越高,产地越小的咖啡豆价格越高,尤其是优质小产区的单一园出产的咖啡豆是价格体系中最高的。

咖啡树只适合生长在热带或亚热带区域,即南北纬25°之间,且年降雨量必须达到1500~2000 mm,另外要求排水良好的肥沃土壤,理想的海拔高度为500~2000 m<sup>[21,22]</sup>(见图1)。目前全世界三大原生咖啡品种为阿拉比卡(*Arabica*)、罗布斯塔(*Robusta*)、利比利卡(*Liberica*),其中阿拉比卡总产量约占全球咖啡的60%~70%,罗布斯塔约占全球咖啡总产量的30%~40%,利比利卡约占3%。由图1可以看出,全世界的咖啡产地主要集中在非洲、美洲和亚洲,其中有少量分布在大洋洲,优质咖啡豆主要集中在非洲和美洲,当然亚洲也有少量优质咖啡的出产,例如全球闻名的“猫屎咖啡”。表1列举了全球主要咖啡豆产区信息、产区基本特征以及咖啡豆分级制度,不难发现海量的产地信息给咖啡豆产地溯源带来了巨大的技术挑战,如何充分利用好咖啡豆产地特征标识物,即豆子本身所包含的能反映产地生态、土壤、气候与环境特征的标识物是突破咖啡豆产地溯源的技术关键点。



图1 全球咖啡豆主要产区分布图

Fig.1 Global producing regions distribution of coffee beans

表 1 全球咖啡豆主要产区及其分级制度

Table 1 The main producing areas and grading system of the world's coffee beans

大洲	国家	产区	产区特征与分级制度
	埃塞俄比亚	西达摩、哈勒尔、耶加雪菲	出产高品质咖啡豆，三个产区名称有专利，出产独特风味的咖啡豆。
非洲	肯尼亚	涅里、穆拉雅、恩布、梅鲁、基安布	有完整成熟的分级体系，能生产品质极高的咖啡豆。
	坦桑尼亚	乞力马扎罗山、阿鲁沙、鲁伍马、姆贝亚、塔里梅、基戈马	可追溯至农民的共同合作社和单一大型咖啡园。
	印度尼西亚	苏门答腊岛、爪哇、苏拉威西岛、弗洛里斯岛、巴厘岛、	有完整成熟的分级体系，能生产品质极高的咖啡豆。
亚洲	也门	萨那地区、Raymah 产区、Mahweet 产区、Sa'dah 产区以及 Hajjah 产区	出产国际市场上最抢手的咖啡豆。
	中国	云南（普洱、思茅、版纳、保山、德宏）、海南岛	地理标志产品保护制度。
	巴西	巴伊亚州、米纳斯吉拉斯州、圣保罗州、马托格罗索和南马托格罗索州圣埃斯皮里图、圣埃斯皮里图、巴拉那	全球最大的咖啡豆出产国，有完整的分级体系。
	哥伦比亚	考卡省、考卡山谷省、托利马省、乌伊拉省、金迪奥省、里萨拉尔达省、卡尔达斯省、昆迪纳马卡省	完整的咖啡分级体系，体系中最小的单位是咖啡园。
	哥斯达黎加	西方谷地、中央谷地、塔拉苏、三河、欧罗西	出产优质的咖啡豆，产销履历最小单位是单一咖啡园。
	萨尔瓦多	Apaneca-Illamatepec 山脉区、Alotepec-metapn 山脉区、Le Balsamo-Quezaltepec 山脉区、Hichontepec 火山区	基础设施良好，出产高质量的咖啡豆，分级体系最小单位是单一咖啡园。
美洲	危地马拉	圣玛科斯火山产区、阿卡特南果产区、阿蒂特兰产区、柯班产区、新东方产区	出产较多高质量的咖啡豆，分级体系里最小单位是单一咖啡园。
	美国夏威夷	可爱岛、欧胡岛、毛伊岛、科纳	唯一来自发达国家的产区，有完整的分级制度，其中最小单位是单一咖啡庄园。
	洪都拉斯	科班区、欧巴拉卡区、蒙德西犹斯、玛玛阿瓜	出产优质咖啡豆，有完整的咖啡分级体系，其中最小单位是咖啡园。
	牙买加	蓝山产区	有严格的产区分级体系，最小单位是单一园。
	秘鲁	胡宁产区、库斯科产区、圣马丁产区	高海拔产区，出产优质咖啡豆，分级体系最小单位是单一咖啡园。
	巴拿马	波奎特产区、坎德拉火山产区、Renacimiento 产区	出产优质的咖啡豆，分级体系最小单位是单一咖啡园。

## 2 咖啡豆产地溯源技术与研究方法

### 2.1 代谢组学与咖啡豆产地溯源

咖啡豆质量与风味主要受原产地气候、降水、土壤和海拔等生长环境因素影响，导致咖啡豆中的代谢产物，例如咖啡因、多糖、蛋白质、氨基酸、脂肪、绿原酸以及香气类挥发性化合物存在种类和含量的差异，基于此利用不同的检测技术对上述代谢产物进行定性定量分析，寻找产地特征标识物<sup>[23-27]</sup>，从而实现咖啡豆产地溯源目标。

目前利用代谢组学对咖啡豆进行产地溯源研究

中，主要采用的化学分析仪器有核磁共振仪（Nuclear magnetic resonance, NMR）、四级杆气相色谱仪（GC-Q/MS）、超高效液相飞行时间质谱（UHPLC-(Q)TOF-MS）和气相色谱-质谱联用技术（HS-SPME-GC-MS）等<sup>[28-32]</sup>。NMR 是一种吸收光谱，主要是利用其具有自旋性质的核在外强磁场作用下，吸收射频辐射而产生能级跃迁，从而实现样品的快速无损检测，其特点是具有高度的重现性和客观性、无需复杂的样品前处理，可同时测定多种物质，其在食品安全检测领域被广泛的关注。Wei 等<sup>[33]</sup>利用核磁技术（NMR）测定来自巴西、哥伦比亚、危地马拉、坦桑尼亚、印度尼西亚和越南共计 6 个国家的阿拉比

卡 (*Arabica*) 和罗布斯塔 (*Robusta*) 咖啡豆中系列代谢物 (咖啡因、咖啡基奎尼酸、胆碱等共计 11 种) 中的碳和氢稳定同位素比值, 利用 PCA 和 OPLS-DA 进行数据统计分析, 结果显示能 100% 区分来自上述 6 个国家的咖啡豆。而对于 GC-MS 和 LC-MS 而言, 其在咖啡豆产地鉴别研究中是应用比较广泛的技术平台, 技术发展成熟且具有可重复性和选择性。GC-MS 对咖啡豆中小分子挥发性香气类化合物敏感、分辨率高, 非常适合做咖啡豆香气全组分分析同时构建数据库, LC-MS 同样对于咖啡豆中的非挥发性成分代谢物而言, 检测精密度、灵敏度高, 是进行代谢产物分析测试非常有效且成熟的技术手段, 二者的短板在于前处理较为复杂。Taveira 等<sup>[34]</sup>利用四级杆气相色谱仪 (GC-Q/MS) 测定来自巴西三个产区 (Lavras, SAA and SSG) 两种不同品种的咖啡豆 (Mundo Novo 和 Bourbon) 样品中 44 种挥发性代谢产物, 数据结果显示 SAA 地区的咖啡生豆中的代谢产物与另外 2 个地区差异存在 95%, 另外 2 个地区 (Lavras 和 SSG) 代谢产物相似度为 55%, 不能有效区分来自这 2 个产区的咖啡豆。Ossa 等<sup>[35]</sup>基于非靶向代谢组学技术利用超高效液相飞行时间质谱 (UHPLC-(Q)TOF-MS) 测定咖啡豆中的代谢物, 能区分来自哥伦比亚国内不同产区的咖啡豆, 从而实现该技术应用于哥伦比亚原产地咖啡豆保护。Pohl 等<sup>[36]</sup>基于代谢组学技术利用顶空固相微萃取及气相色谱-质谱联用技术 (HS-SPME-GC-MS) 测定咖啡豆中的风味成分结果显示风味类代谢产物的差异能很好的识别来自菲律宾不同产区的咖啡豆。从采用的分析手段和代谢组学的基本原理可以看出利用代谢组学进行咖啡豆产地溯源研究中涉及到海量的信息需要进行优化处理, 因此对数据处理能力要求较高。数据分析处理方法主要有主成分分析法 (PCA)、偏最小二乘法 (PLS)、偏最小二乘法判别分析 (PLS-DA)、偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA)、核正交偏最小二乘方法 (KOPLS)、随机森林树法 (FR) 以及人工神经网络模型 (ANN) 等。随着代谢组学研究的深入, 其数据分析处理过程中可能会加入更多的维度, 从而变成动态的分析过程, 对数据分析方法的更新和迭代要求更高。

通过以上文献可以看出代谢组学技术在咖啡豆产地溯源领域具有很好的应用效果, 合理的利用分析检测技术手段可实现精密度高、灵明度高、重现性好、无损和快速等优势, 缺点是代谢组学所采用的仪器设备造价昂贵, 同时对操作人员的技术水平要求高, 需要处理海量的代谢信息, 对相关工作人员也具有一定的挑战, 因此该技术在实际推广应用中受到了一定程

度上的限制。

## 2.2 矿质 (多) 元素与咖啡豆产地溯源

矿质 (多) 元素在咖啡豆中含量比较少, 一般占生咖啡豆中干重的 4% 左右, 其中钾含量最多 (约占矿物质量的 40%), 其次是钙、镁、磷、钠和硫等, 最后还有很多微量元素, 例如锌、锰、铜、铷、铬和镉等 34 种<sup>[36]</sup>。咖啡豆中的矿质元素主要来自于栽培咖啡树的土壤中, 而不同的土壤类型会导致其元素含量和种类的差异, 其能很好地反映咖啡豆产地的特异性, 与地球化学特性紧密相关, 因此在很大程度上矿质元素能代表咖啡豆产地土壤的类型与特征, 从而成为咖啡豆产地溯源的标识物<sup>[37-39]</sup>。目前矿质元素的定性定量分析常用的仪器主要是质谱仪和光谱仪, 含量高的元素 (含量  $\geq 1$  mg/Kg) 主要采用石墨炉原子吸收分光光度法 (GF-AAS) 和火焰原子吸收光谱法 (F-AAS), 含量低的元素 (含量  $< 1000$   $\mu$ g/Kg) 主要采用电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 和多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS), 由于上述两种质谱仪检测限低 ( $10^{-12}$ ~ $10^{-9}$ ), 测定范围大而被广泛应用于包括咖啡豆在内的诸多食品、农产品的矿质元素指纹图谱分析。

目前关于利用矿质元素指纹图谱对咖啡豆进行产地溯源领域有诸多文献报道, 结果显示该方法行之有效<sup>[40-42]</sup>。例如 Oliveira 等<sup>[43]</sup>将来自 13 个产区 (巴西、埃塞俄比亚、哥伦比亚、印度、墨西哥、洪都拉斯、危地马拉、巴布亚新几内亚、肯尼亚、古巴、帝汶、姆苏鲁岛和中国) 的咖啡豆制作成为意式浓缩咖啡之后再测定元素含量用于区分产地, 研究结果表明咖啡豆即使经过意式浓缩咖啡加工之后在元素含量上依然有很大的差异, 中美洲咖啡中钠含量 (0.002%) 远远低于亚洲产咖啡中钠含量 (8.73%), 南美洲咖啡中除去钙以外的其他元素含量高于中美洲产区, 而各个国家之间锰含量都差异明显, 另外该差异与生豆中元素产地差异保持一致。Girum 等<sup>[44]</sup>收集了来自埃塞俄比亚 11 个产区共计 129 个样品, 测定了 45 种元素, 研究结果表明所有样品中钾含量最高, 铁含量最低; 而 11 个产区的咖啡豆样品中钙、钾、镁、磷和硫含量具有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。

在找到了咖啡豆产地土壤元素差异的基础上, 很多科学家更进一步结合了化学计量学的方法构建产地判别数据模型, 从而探索研发出更为有效的咖啡豆产地溯源的方法与技术。例如 Valentin 等<sup>[45]</sup>利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 和 (ICP-AES) 测定了来自 5 大洲 15 个国家的咖啡豆中 59 种元素并利用主

成分分析 (PCA) 和线性判别分析 (LDA) 进行数据处理构建产地判别模型, 其模型对咖啡豆原产地以洲为区域范围判断准确率为 96.90%, 以国家和种植庄园为原产地区域范围判断准确率可达 100%。另外 Mohammed 等<sup>[46]</sup>成功区分开了来自埃塞俄比亚和也门的咖啡豆 (咖啡大赛得奖豆), 同时也能鉴别也门咖啡豆的产地, 采用的是电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 定量分析了 24 种元素并结合数据统计 (主成分 PCA 和层次聚类 HAC) 构建数学模型进行产地区分, 其数据模型对于咖啡豆产地进行了有效的判别。通过以上文献可以看出采用多元素进行咖啡豆产地溯源, 基本上都是通过分析仪器 (ICP-MS/OES 等) 测定已知原产地信息的咖啡豆样品中的多元素含量与种类, 结合化学计量学方法构建原产地判别数学模型<sup>[45,47-50]</sup>, 再利用模型判别咖啡豆的产地来源。

基于咖啡豆中矿质元素结合化学计量学的方法也能很好地进行产地溯源, 同时矿质元素的分析仪器在食品领域也有较为广泛的应用, 对技术人员也没有特殊的要求, 从技术推广角度来讲比较容易实现, 但该技术的关键点在于如何保证咖啡豆产地判别模型的准确性和可靠性。由于咖啡豆中矿质元素在咖啡完整产业链中, 可能会受到咖啡园栽培管理措施 (田间肥水管理)、咖啡生豆精制处理过程以及咖啡豆烘焙处理过程中接触的器皿影响, 因此产地溯源模型的可靠性

本身就受到了挑战, 因此如何规避该技术的短板, 需要找到更加能反映当地土壤环境特征的标识物, 以保证咖啡豆产地溯源结果的可靠性。

### 2.3 稳定同位素技术与咖啡豆产地溯源

稳定同位素技术因所需样品量少、准确度高、无污染、灵敏度高和重现性好等特性在农产品包括咖啡豆产地溯源中得到了广泛的应用, 其基本原理是依据稳定同位素在气候、地形、生物代谢类型等因素的影响下在咖啡树/豆中引起的自然分馏效应导致的同位素差异, 常用的咖啡豆产地标识物主要有碳  $\delta^{13}\text{C}$ 、氢  $\delta^2\text{H}$ 、氧  $\delta^{18}\text{O}$ 、氮  $\delta^{15}\text{N}$ 、硼  $\delta^{11}\text{B}$ 、硫  $\delta^{34}\text{S}$ 、锶  $\delta^{87}\text{Sr}$  和铅  $\delta^{206}\text{Pb}$  等<sup>[42]</sup>。咖啡豆中碳稳定同位素组成与咖啡豆产地的海拔和纬度相关; 氮稳定同位素组成与咖啡豆生长的土壤类型和栽培措施有关; 氢和氧稳定同位素组成与纬度效应、陆地效应、季节效应和高程效应有关; 硫稳定同位素组成与咖啡树生长的地质环境以及大气中硫化物有关; 锶稳定同位素组成与岩床中能被咖啡树利用的含锶矿物有关, 且不受气候变化以及人类活动强度影响; 铅稳定同位素的组成与地质结构、地质年龄、矿物质含量、地区降水以及人类活动导致的污染等有关<sup>[51]</sup>。综合利用稳定同位素指纹信息, 可以有效的提高的咖啡豆产地溯源的准确度。

表 2 基于稳定同位素进行的咖啡豆产地溯源方法比较

Table 2 Comparison of geographical origin identification methods of coffee beans based on stable isotopes

原产地	稳定同位素	分析仪器	数据处理	溯源效果	参考文献
美洲、非洲、印度尼西亚、牙买加和夏威夷	碳、氢和氧	EA-C/P-IRMS	LDA, CART	来自不同产地的咖啡豆同位素有差异	[56]
非洲、亚洲和美洲	碳、氮和硼	C-IRMS	PCA	88%产地判别准确率	[57]
中南美洲、非洲、亚洲和大洋洲	碳、氮和氧	EA-C/P-IRMS	Spearman 相关系数、相似性分析	碳、氮和氧有效产地指标	[58]
中南美洲、东非、太平洋地区和亚洲	氧、锶	ICP-MS/IRMS	PCA	100%将厄瓜多尔与秘鲁、巴西区分开	[59]
留尼汪岛	锶	TI-MS	ANOVA	岛屿不同采样点同位素存在差异	[60]
夏威夷的五个子产区	碳、氮、硫、氧和锶	ICP-MS-IRMS	ANOVA、Canonical 分析	100%区分 5 个子产区	[61]
非洲、印度	碳、氢和氧	EA-IRMS	LAD、PCA 和 DA	77%产地判别准确率	[62]
巴西三个产区	碳、氢、氧和氮	EA-C/P-IRMS	ANOVA、PCA 和 LDA	75%~87%产地判别准确率	[63]

近年来有大量的文献报道了关于利用稳定同位素作为咖啡豆产地溯源的指标, 其研究结果表明稳定同位素作为原产地特征表征物质效果都非常好<sup>[52-54]</sup>。文献中用到的主要分析仪器有元素分析仪-稳定同位素比例质谱仪 (EA-IRMS)、气相色谱-燃烧-同位素比例质谱计 (GC-C-IRMS)、液相色谱-同位素比例质谱计

(LC-IRMS) 以及点特异性天然同位素分馏核磁共振技术 (SNIF-NMR)、多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 等<sup>[53,55]</sup>。咖啡豆产地溯源研究中采用的主要数据处理方法有主成分分析 (Principal components analysis, PCA)、非线性映射 (Nonlinear mapping, NLM) 和聚类分析 (Cluster analysis, CA)、

有线性判别分析 (Linear discriminant analysis, LDA)、偏最小二乘法-判别分析 (Partial least squares discriminant, PLS-DA) 和正交信号校正技术偏最小二乘法-判别分析 (Orthogonal signal correction-Partial least squares discriminant, OPLS-DA) 等<sup>[56-58]</sup>。其研究的基本方法是通过化学分析仪器测定咖啡豆样品中的不同的稳定同位素比值特征并结合多远统计的数据分析处理办法构建数学模型从而实现咖啡豆产地溯源的技术目标。Rodrigues 等<sup>[58]</sup>收集了来自全球咖啡 28 个主产区共计 68 个咖啡生豆样品, 检测了碳  $\delta^{13}\text{C}$ 、氮  $\delta^{14}\text{N}$ 、氧  $\delta^{18}\text{O}$  和硫  $\delta^{34}\text{S}$  同位素比值, 采用主成分和非参数检验的方法对数据进行分析处理, 结果表明稳定同位素能够作为非常好的产地表征物。本部分内容比较了近年来利用稳定同位素进行咖啡豆产地溯源的研究情况 (见表 2)。

通过表格中文献研究发现, 非金属稳定同位素 (碳、氮、氧、硼和硫) 在很大程度上可以作为咖啡豆产地溯源的有效指标, 但产地溯源数学模型的可靠性还有待提高, 再结合了锶同位素之后, 其产地判别准确率大幅度提升, 由于锶同位素主要反映咖啡豆产地土壤的地球化学特征, 不会受到栽培措施或者人类活动等的影响, 因此锶同位素是非常好的咖啡豆产地标识物, 其结果可以实现夏威夷 5 个子产区 100% 的产地鉴别准确<sup>[61]</sup>。而在实际操作过程中由于用于测定锶同位素的仪器 MC-ICP-MS 价值昂贵、对操作人员技术要求高等因素, 在食品包括咖啡豆产地溯源领域该技术的应用推广受到一定的限制, 因此相关研究人员正在试图探索利用轻稳定同位素技术结合多元素以及化学计量学的方法构建完整具备全球多产地特征的数据库, 实现咖啡豆原产地精准溯源的目标。

## 2.4 稳定同位素结合多元素进行咖啡豆产地溯源

利用轻稳定同位素进行咖啡豆产地溯源存在一定的局限性, 例如咖啡豆加工运输过程中产生同位素分馏现象、很难区分地理差距小的产区的咖啡豆的产地以及利用重同位素造价高 (仪器 MC-ICP-MS 及耗材价格昂贵) 等因素的影响, 为降低咖啡豆产地溯源的成本提高产地鉴别的准确性和精准度, 将稳定同位素技术与多元素技术相结合进行咖啡豆产地溯源可以得到更理想的效果, 但从目前的报道文献来看, 利用多元素与稳定同位素相结合的方式对咖啡豆产地溯源的研究还比较少, 但是该方法在葡萄酒等其他农产品的产地溯源上应用较多<sup>[64-67]</sup>, 咖啡豆与葡萄酒二者虽

然都是农产品, 但二者存在一定的差异, 例如葡萄酒中 90% 以上的物质是水, 可以通过氢氧稳定同位素很好反映当地的水源情况, 但是市场上销售的咖啡豆含水量不到 2%, 因此在样品中稳定同位素指标的选择和前处理等方面都会存在一定差异, 这或许也是该方法没能很好的在咖啡豆领域开展的原因之一。部分研究人员在咖啡豆产地溯源方面进行了相关的探索, 例如 Liu 等<sup>[49]</sup>收集了来自 3 大洲 14 个国家的 21 个阿拉比卡咖啡豆样品, 测定了咖啡豆中 7 种元素 (硼、铷、锶、钡、铁、锰和锌) 和同位素 (硼和锶), 研究结果表明多元素与同位素相结合是非常可靠的产地溯源方法, 其中多元素中铷、锶、钡三种物质起主要作用, 而钡和锶两种同位素是非常好的咖啡豆产地溯源指标。Santato 等<sup>[68]</sup>利用多元素 (54 种元素) 和稳定同位素比值 (碳、氮、氧和氢) 相结合的技术, 采用典型判别分析 (CDA), 判断来自中南美洲、非洲和亚洲共计 62 个咖啡豆样品, 其准确率可以达到 98%。从文献报道可以看出, 多元素与稳定同位素基于其产地溯源结果的准确性和稳定性, 另外其能有效降低咖啡豆产地溯源所需成本, 在未来很长一段时间内, 将会得到相关科研人员的重视开展相关研究, 构建大的数据库模型, 其在咖啡豆产地溯源领域能得到很好的应用与推广。

## 2.5 光谱技术与咖啡豆产地溯源

### 2.5.1 近红外光谱技术与咖啡豆产地溯源

近红外光 (Near Infrared, NIR) 是波长介于可见光 (VIS) 和中红外 (IR) 之间的一种电磁波, 其谱区定义为 780~2526 nm, 是吸收光谱中的第一个非可见光<sup>[69]</sup>。由于近红外光谱技术在检测领域最大的特点是检测速度快, 并不破坏样品, 因此其应用场景非常的广阔, 受到了学术界和工业界的热捧, 近年来在食品、农产品产地溯源方面有着广泛的研究报道, 例如在开心果、蜂蜜、茶叶、橄榄油和葡萄酒类等高附加值的品类<sup>[70-74]</sup>。而咖啡豆也作为一种高附加值的农产品, 该技术在本领域也有相关报道。来自韩国的 Nzabonimpa 等<sup>[75]</sup>基于咖啡豆国际贸易中对产地的要求而实际中并没有相关的法规而开始探索采用近红外光谱技术进行咖啡豆产地溯源, 其结果表明该技术可以用于该项目。之后不断有科学家进行尝试, Marquetti 等<sup>[76]</sup>利用 NIR 技术测定了来自巴西不同产地的咖啡豆并利用偏最小二乘法判别模式 (PLS-DA) 构建数据模型, 结果显示其能够实现 94.4% 的产地准确率判别。Giraudoa 等<sup>[77]</sup>利用近红外光谱 (NIR) 测定了来自 2 大洲 9 个国家的 191 个咖啡豆样品, 利用偏最小



二乘法进行数据分析构建数学模型, 能实现产地大洲判别准确率为 98%, 而咖啡豆产地国可以实现 100% 的咖啡豆产地判别。从时间上来看, 该技术在咖啡豆产地领域的应用在增多的同时其技术水平也在不断的进步, 从探讨性到能实现 100% 的产地判别。

虽然红外光谱技术在咖啡豆产地溯源方面取得了非常大的进步, 但是由于红外光谱技术测定的结果受到太多因素的影响, 例如慢反射过程中咖啡豆与光存在多种作用形式, 其粒径大小及分布和形状等物理状态均对漫反射光的强度有一定的影响<sup>[69]</sup>。另外光谱指标的数据与咖啡豆产地的关联性也有待进一步研究, 例如自然环境影响(水、土壤、经纬度、降雨量、光照、温度、年份)、样本采集时间、咖啡生豆精制过程、运输、包装和贮藏方式等, 因此采用红外光谱技术进行咖啡豆产地溯源还需要进一步深入系统研究各项指标是如何在上述各种影响因素下变化机制, 筛选与地域直接相关的有效产地溯源指标, 为提高咖啡豆产地溯源的准确性奠定基础。

### 2.5.2 太赫兹光谱技术与咖啡豆产地溯源

太赫兹(Terahertz, THz)是指频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁波, 大量有机大分子(DNA 和蛋白质等)

的振动能级和转动能级之间的跃迁在 THz 波段, 因此太赫兹光谱技术能很好的表达检测对象的物理、化学和构象信息。该技术作为无损检测技术的优点是穿透能力强、安全性好、灵敏度高和动态范围宽等, 缺点是该技术主要针对具有特征吸收峰的单一化学成分的检测, 在复杂生物体系(例如食品、农产品样品)背景中太赫兹光谱往往分布于某些波段范围内, 造成光谱特征的不确定性, 因此太赫兹光谱技术在食品质量安全领域的检测应用还处在探索阶段。

胡晓华等<sup>[78]</sup>利用太赫兹光谱技术结合粒子群参数(Partical swarm optimization, POS)优化后的支持向量机(Support vector machine, SVM)构建咖啡豆产地溯源模型, 对来源于埃塞俄比亚、印度尼西亚和哥斯达黎加三个国家的咖啡豆建模集 100% 的区分, 预测集 95% 的区分产地, 说明该技术能有效的进行咖啡豆的产地溯源。但是目前除此之外, 还没有看到太赫兹光谱技术关于咖啡豆产地鉴定的其他报道, 而 Feng 等<sup>[79]</sup>称该技术作为无损检测技术在食品质量评估、食品真伪以及产地等方向将会有很好的应用, 在未来的研究中会有更多的相关报道。

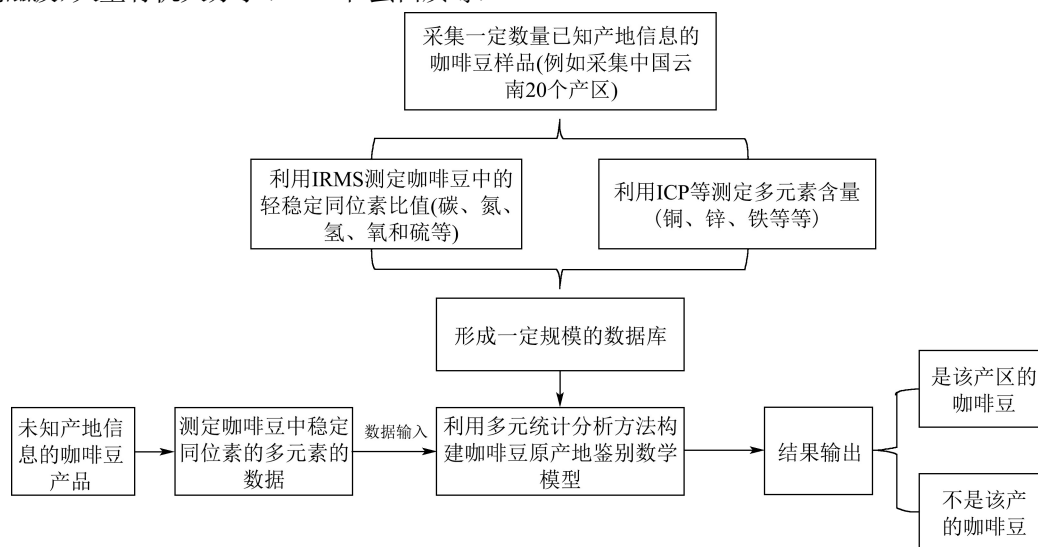


图 2 咖啡豆产地溯源流程图

Fig.2 Flow chart of tracing origin region of coffee beans

表 3 不同溯源技术优缺点比较

Table 3 Comparison of advantage and disadvantage of different tracing techniques

溯源技术	优点	缺点	稳定性	产地判别准确率/%
代谢组学	精密度、灵敏度高	仪器昂贵、海量信息、对数据处理要求高	有待提高	55~100 <sup>[33-36]</sup>
多元素技术	灵敏度高、重现性好	强酸消化样品等, 前处理复杂	有待提高	96.90~100 <sup>[43-46]</sup>
稳定同位素	精密度高、重现性好	测定重同位素, 仪器昂贵	有待提高	75~100 <sup>[56-63]</sup>
轻稳定同位素结合多元素	精密度、灵敏度高、	强酸消化样品等, 前处理复杂	高	93~100 <sup>[49,68]</sup>
光谱技术	无损、快速、绿色	对样品一致性要求高 (大小、形状以及光泽度等)	有待提高	94.40~100 <sup>[76-79]</sup>

综上所述,可以看出以上五种咖啡豆产地溯源技术应用流程基本相似,都是基于其已知产地信息的样品测定产地特征标识物构建数据库,利用多元统计方法构建产地溯源模型,利用模型对位置产地信息样品的咖啡豆进行产地来源判别,其中以稳定同位素与多元素为产地特征标识物进行咖啡豆产地判别为例进行工作流程展示,具体步骤见图 2。通过分析比较以上五种咖啡豆产地溯源技术优劣势的比较(见表 3),代谢组学技术在咖啡豆产地溯源的领域还处在探索阶段,同时基于到对仪器和人员成本的考虑,其应用于咖啡豆产地溯源还有很长一段路需要走;为了满足快速与无损检测的需求,红外光谱和太赫兹光谱技术均是很好的选择,但是二者需要进一步提高咖啡豆产地判别模型的准确率。多元素技术结合化学计量学的方法能很好的反映咖啡豆产地特征,测定多元素的成本也相对较低,但咖啡豆中的元素除去来自咖啡树生长的土壤以外,还有部分来自于咖啡园的田间管理措施、采收处理方法以及之后加工运输过程等,因此该技术对咖啡豆产地判别的准确性还存在一定的隐患,另外测多元素的样品前处理相对较复杂。而稳定同位素是很好的产地表征物,不仅能反映产地土壤(锶、铅等重同位素)特征,也是咖啡豆产地的生态气候(碳、氮、氢与氧等轻稳定同位素)条件很好的表征指标,能够很好的规避基于咖啡豆中多元素进行产地溯源中其他外来元素的影响,但是测定重同位素成本高(仪器和耗材成本高),而测定轻稳定同位素的成本相对较低。基于咖啡豆产地溯源模型的准确性,溯源成本的可控性以及推广应用等因素综合考虑,利用轻稳定同位素结合多元素技术是咖啡豆产地溯源的有效途径。

### 3 总结与展望

3.1 随着中国经济的持续向好发展,咖啡文化的推广与普及,会培育出更加庞大的咖啡市场和产业,形成对咖啡豆的风味和产地都有自己偏好的成熟的咖啡消费人群,对咖啡豆产地溯源的技术需求在未来将不断的增加。本文分析比较了五种咖啡豆产地溯源技术的优劣势,基于咖啡豆产地溯源模型的准确性,溯源成本的可控性以及推广应用等因素综合考虑,采用轻稳定同位素技术与多元素指纹图谱相结合的方式是进行咖啡豆产地溯源的可靠方法,构建稳定轻同位素比值与多元素指纹图谱数据库,利用多元数据分析处理方法构建产地数学判别模型,就能够很好地对咖啡豆进行产地溯源。但是仍然存在以下 2 个问题:1) 咖啡豆产地溯源的研究集中在少数几个国家,样本量相对比较少,溯源的产地范围太大,同时也没有建立数据量

庞大的溯源数据库,并且数据库不共享,因此研究结果在实际中未能很好的应用;2) 从咖啡园到咖啡杯的过程中,诸多因素会对咖啡豆中的稳定同位素和矿质元素指纹图谱造成影响,但是目前很少有对不同因素对咖啡豆中同位素分馏及其规律的研究,以及不同因素对咖啡豆中元素种类与含量的影响,制约了咖啡豆产地溯源的准确性与实用推广。

3.2 基于此,未来的基于轻稳定同位素与多元素指纹图谱的咖啡豆产地溯源方面的研究需要加强以下两方面:1) 进一步让咖啡豆溯源的产地范围变小,由以国家或省为单位溯源范围向县,村或者咖啡园为单位进行产地溯源,构建合理的产地溯源数据库;2) 加强咖啡豆栽培、咖啡豆精制、运输和咖啡豆烘焙过程对稳定同位素分馏变化及其机制的研究,以及矿质元素迁移变化规律的研究。

### 参考文献

- [1] Thurber, Francis Beatty. Coffee: from Plantation to Cup: A Brief History of Coffee Production and Consumption [M]. American Grocer Publishing Association, 1889: 1-15
- [2] Aregay W J. The early history of Ethiopia's coffee trade and the rise of Shawa [J]. The Journal of African History, 1988, 29(1): 19-25
- [3] Daviron, B Ponte S. The Coffee Paradox: Global Markets, Commodity Trade and the Elusive Promise of Development [M]. Zed Books, 2005: 1-12
- [4] Abebe B. Some biochemical compounds in coffee beans and methods developed for their analysis [J]. International Journal of Physical Sciences, 2011, 6(28): 6373-6378
- [5] Jeszka-Skowron M, Zgoła-Grześkowiak A, Grześkowiak T. Analytical methods applied for the characterization and the determination of bioactive compounds in coffee [J]. European Food Research Technology, 2015, 240(1): 19-31
- [6] Mondello L, Casilli A, Tranchida P Q, et al. Comprehensive multidimensional GC for the characterization of roasted coffee beans [J]. Journal of Separation Science, 2004, 27(5-6): 442-450
- [7] Richelieu A, Korai B. The consumption experience of Tim Hortons' coffee fans [J]. Qualitative Market Research: An International Journal, 2014, 17: 192-208
- [8] De Blasio G G. Coffee as a medium for ethical, social, and political messages: organizational legitimacy and communication [J]. Journal of Business Ethics, 2007, 72(1): 47-59
- [9] Oh D, Yoo M M, Lee Y, et al. A holistic view of the service



- experience at coffee franchises: a cross-cultural study [J]. *International Journal of Hospitality Management*, 2019, 82: 68-81
- [10] Torok A, Mizik T, Jambor A. The competitiveness of global coffee trade [J]. *International Journal of Economics Financial Issues*, 2018, 8(5): 1-4
- [11] Zhou X. Chinese coffee market forecast [D]. University West, 2020: 1-24
- [12] Utama I D, Kurnianingrum D, Karim N A. Analysis of coffee beans potential from Puntang Mountain, West Java, Indonesia, using business model canvas approach [J]. *Journal of Archaeology of Egypt/Egyptology*, 2020, 18(1): 312-321
- [13] Boaventura P S M, Abdalla C C, Araujo C L. Value co-creation in the specialty coffee value chain: the third-wave coffee movement [J]. *Revista de Administração de Empresas*, 2018, 58(3): 254-266
- [14] GB/T 18007-2011/ISO 3509:2005,咖啡及其制品术语[S]  
GB/T 18007-2011/ISO 3509:2005, Terminology of Coffee and its Products [S]
- [15] GB/T 19181-2018/ISO 9611:2004,生咖啡分级方法导则[S]  
GB/T 19181-2018/ISO 9641:2004, Guide for Grading Method of Raw Coffee [S]
- [16] Ferreira J, Carlos J. Challenges and opportunities of new retail horizons in emerging markets: the case of a rising coffee culture in China [J]. *Business Horizons*, 2018, 61(5): 783-796
- [17] Thomas E, Puget S, Valentin D, et al. Sensory Evaluation-Profiling and Preferences/ The Craft and Science of Coffee [M]. Elsevier, 2017: 419-456
- [18] Specialty Coffee [EB/OL]. (2021-08-10) <https://en.wikipedia.org/wiki/specialty>
- [19] Silva E A, Mazzafera P, Brunini O, et al. The influence of water management and environmental conditions on the chemical composition and beverage quality of coffee beans [J]. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 2005, 17(2): 229-238
- [20] Junia M M, Herminia E P P, Adriene W P N, et al. The influence of water management and environmental conditions on the chemical composition and beverage quality of coffee beans [J] *Journal of Food Quality*, 2005, 17(2): 229-238
- [21] Jonasson O. Natural conditions for coffee culture [J]. *Economic Geography*, 1933, 9(4): 356-367
- [22] Charrier A, Berthaud J. Botanical Classification of Coffee/Coffee [M]. Springer, 1985: 13-47
- [23] Nicholson J K, Lindon J C, Holmes E. 'Metabonomics': understanding the metabolic responses of living systems to athophysiological stimuli via multivariate statistical analysis of biological NMR spectroscopic data [J]. *Xenobiotica*, 1999, 29(11): 1181-1189
- [24] Nicholson J K, Wilson I D. Understanding 'global' systems biology: metabonomics and the continuum of metabolism [J]. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2003, 2(8): 668-676
- [25] Nicholson J K, Lindon J C. Metabonomics [J]. *Nature*, 2008, 455(7216): 1054-1056
- [26] Bollard M E, Stanley E G, Lindon J C. NMR-based metabonomic approaches for evaluating physiological influences on biofluid composition [J]. *NMR in Biomedicine*, 2005, 18(3): 143-162
- [27] Lindon J C, Keun H C, Ebbels T M D, et al. The consortium for metabonomic toxicology (COMET): aims, activities and achievements [J]. *Pharmacogenomics*, 2005, 6(7): 691-699
- [28] Jung Y, Lee J, Kwon J, et al. Discrimination of the geographical origin of beef by <sup>1</sup>H NMR-based metabolomics [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(19): 10458-10466
- [29] Cubero-Leon E, Peñalver R, Maquet A. Review on metabolomics for food authentication [J]. *Food Research International*, 2014, 60: 95-107
- [30] Klockmann S, Reiner E, Cain N. Food targeting: geographical origin determination of hazelnuts (*Corylus avellana*) by LC-QqQ-MS/MS-based targeted metabolomics application [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(7): 1456-1465
- [31] Song X B, Jing S, Zhu L, et al. Untargeted and targeted metabolomics strategy for the classification of strong aroma-type baijiu (liquor) according to geographical origin using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2020, 314: 126098
- [32] Chatterjee N S, Chevallier O P, Wielogorska E, et al. Simultaneous authentication of species identity and geographical origin of shrimps: untargeted metabolomics to recurrent biomarker ions [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1599: 75-84
- [33] Wei F, Furihata K, Koda M, et al. <sup>13</sup>C NMR-based metabolomics for the classification of green coffee beans according to variety and origin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(40): 10118-10125
- [34] J H da Silva Taveira, F M Borém, Figueiredo L P, et al. Potential markers of coffee genotypes grown in different Brazilian regions: a metabolomics approach [J]. *Food Research International*, 2014, 61: 75-82

- [35] Ossa D E H, Gil-Solsona R, Peñuela G A, et al. Assessment of protected designation of origin for Colombian coffees based on HRMS-based metabolomics [J]. Food Chemistry, 2018, 250: 89-97
- [36] Pohl P, Stelmach E, Welna M. Determination of the elemental composition of coffee using instrumental methods [J]. Food Analytical Methods, 2013, 6: 598-613
- [37] Steila D, Pond T E. The Geography of Soils: Formation, Distribution, and Management [M]. Rowman & Littlefield, 1989: 1-17
- [38] Kabata-Pendias A. Soil-plant Transfer of Trace Elements - An Environmental Issue [M]. Geoderma, 2004, 122(2-4): 143-149
- [39] Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review [J]. Plant and Soil Volume, 2004, 267: 191-206
- [40] Endaye M, Atlabachew M, Mehari B, et al. Combining multi-element analysis with statistical modeling for tracing the origin of green coffee beans from Amhara region, Ethiopia [J]. Biological Trace Element Research, 2020, 195: 669-678
- [41] Grembecka M, Malinowska E, Szefer P, et al. Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition [J]. Science of the Total Environment, 2007, 383(1-3): 59-69
- [42] Burns D T, Tweed L, Walker M J. Ground roast coffee: review of analytical strategies to estimate geographic origin, species authenticity and adulteration by dilution [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(7): 2302-2310
- [43] Oliveira M, Ramos S, Delerue-Matos C, et al. Espresso beverages of pure origin coffee: mineral characterization, contribution for mineral intake and geographical discrimination [J]. Food Chemistry, 2015, 177: 330-338
- [44] Habte G, Hwang I M, Kim J S, et al. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP-mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA) [J]. Food Chemistry, 2016, 212: 512-520
- [45] Valentin J L, Watling R J. Provenance establishment of coffee using solution ICP-MS and ICP-AES [J]. Food Chemistry, 2013, 141(1): 98-104
- [46] Mohammed F, Guillaume D, Dowman S. An easy way to discriminate Yemeni against Ethiopian coffee [J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 173-179
- [47] Habte G, Hwang I M, Kim J S, et al. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP-mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA) [J]. Food Chemistry, 2016, 212: 512-520
- [48] Mehari B, Redi-Abshiro M, Chandravanshi B S. Characterization of the cultivation region of Ethiopian coffee by elemental analysis [J]. Analytical Letters, 2016, 49(15): 2474-2489
- [49] Liu H C, You C F, Chen C Y, et al. Geographic determination of coffee beans using multi-element analysis and isotope ratios of boron and strontium [J]. Food Chemistry, 2014, 142: 439-445
- [50] Worku M, Upadhayay H R, Latruwe K, et al. Differentiating the geographical origin of Ethiopian coffee using XRF-and ICP-based multi-elements and stable isotope profiling [J]. Food Chemistry, 2019, 290: 295-307
- [51] Fry B. Stable Isotope Ecology [M]. Springer, 2006, 40-75
- [52] Brodie C, Kracht O, Hilker A. Tracing the geographical origin of roasted and green coffee using isotope fingerprints [J]. Journal of AOAC International, 2019, 102(2): 653-654
- [53] Burns D T, Walker M J. Critical review of analytical and bioanalytical verification of the authenticity of coffee [J]. Journal of AOAC International, 2020, 103(2): 283-294
- [54] Toci A T, Farah A, Pezza H R, et al. Coffee adulteration: more than two decades of research [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2016, 46(2): 83-92
- [55] Hoefs J, Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry [M]. Springer, 2009: 1-51
- [56] Weckerle B, Richling E, Heinrich S, et al. Origin assessment of green coffee (*Coffea arabica*) by multi-element stable isotope analysis of caffeine [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 374(5): 886-890
- [57] Serra F, Guillou C G, Reniero F, et al. Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19(15): 2111-2115
- [58] Rodrigues C I, Maia R, Miranda M, et al. Stable isotope analysis for green coffee beans: a possible method for geographic origin discrimination [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(5): 463-471
- [59] Rodrigues C, Máguas C, Prohaska T. Strontium and oxygen isotope fingerprinting of green coffee beans and its potential to proof authenticity of coffee [J]. European Food Research and Technology, 2011, 232(2): 361-373
- [60] Techer I, Lancelot J, Descroix F, et al. About Sr isotopes in

- coffee 'Bourbon Pointu' of the Réunion island [J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(2): 718-724
- [61] Rodrigues C, Brunner M, Steiman S, et al. Isotopes as tracers of the Hawaiian coffee-producing regions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(18): 10239-10246
- [62] Carter J F, Yates H S A, Tinggi U, et al. Isotopic and elemental composition of roasted coffee as a guide to authenticity and origin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(24): 5771-5779
- [63] Peng C, Zhang Y, Song W, et al. Characterization of Brazilian coffee based on isotope ratio mass spectrometry ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ , and  $\delta^{15}\text{N}$ ) and supervised chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2019, 297: 124963
- [64] Fan S, Zhong Q, Gao H, et al. Elemental profile and oxygen isotope ratio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) for verifying the geographical origin of Chinese wines [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(3): 1033-1044
- [65] Day M P, Zhang B, Martin G J. Determination of the geographical origin of wine using joint analysis of elemental and isotopic composition II - Differentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1995, 67(1): 113-123
- [66] Giaccio M, Vicentini A. Determination of the geographical origin of wines by means of the mineral content and the stable isotope ratios: a review [J]. *Journal of Commodity Science, Technology and Quality*, 2008, 47(I-IV): 267-284
- [67] Dutra S V, Adami L, Marcon A R, et al. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(5): 1571-1580
- [68] Santato A, Bertoldi D, Perini M, et al. Using elemental profiles and stable isotopes to trace the origin of green coffee beans on the global market [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 47(9): 1132-1140
- [69] Siesler H W, Ozaki Y, Kawata S, et al. *Near-infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications* [M]. John Wiley & Sons, 2008: 11-34
- [70] Mendez J, Mendoza L, Cruz-Tirado J P, et al. Trends in application of NIR and hyperspectral imaging for food authentication [J]. *Scientia Agropecuaria*, 2019, 10(1): 143-161
- [71] Vitale R, Bevilacqua M, Bucci R, et al. A rapid and non-invasive method for authenticating the origin of pistachio samples by NIR spectroscopy and chemometrics [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2013, 121: 90-99
- [72] Latorre C H, Crecente R M P, Martín S G, et al. A fast chemometric procedure based on NIR data for authentication of honey with protected geographical indication [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3559-3565
- [73] Galtier O, Dupuy N, Le Dréau Y, et al. Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 595(1-2): 136-144
- [74] Zhu M Z, Wen B, Wu H, et al. The quality control of tea by near-infrared reflectance (NIR) spectroscopy and chemometrics [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2019, 58: 1-11
- [75] Nzabonimpa R, Prodollet J, Vouilloz A. Identification of geographical origin and variety of green coffee by NIR in proceedings of the Korean society of near infrared spectroscopy conference [R]. Seoul: The Korean Society of Near Infrared Spectroscopy, 2001
- [76] Marquetti I, Link J V, Lemes A L G, et al. Partial least square with discriminant analysis and near infrared spectroscopy for evaluation of geographic and genotypic origin of Arabica coffee [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2016, 121: 313-319
- [77] A Giraud, S Grassi, F Savorani, et al. Determination of the geographical origin of green coffee beans using NIR spectroscopy and multivariate data analysis [J]. *Food Control*, 2019, 99: 137-145
- [78] 胡晓华,刘伟,刘长虹,等.基于太赫兹光谱和支持向量机快速鉴别咖啡豆产地[J].*农业工程学报*,2017,33(9):302-307  
HU Xiaohua, LIU Wei, LIU Changhong, et al. Rapid identification of producing area of coffee beans based on terahertz spectroscopy and support vector machine [J]. *Transaction of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(9): 302-307
- [79] Feng C H, Otani C. Terahertz spectroscopy technology as an innovative technique for food: current state-of-the-art research advances [J]. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 2020, 61(2): 2523-2543