

IDENTIFICACIÓN DE ADULTERANTES SOYA, FRÍJOL Y CEBADA EN CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO UTILIZANDO EFA-IRTF

IDENTIFICATION OF SOY, BEAN AND BARLEY ADULTERANTS IN ROASTED AND GROUND COFFEE USING FTIR-PAS

Fernando Gordillo-Delgado^{A,B,1}, Ángela J. García-Salcedo^{A,2}, Claudia Mejía-Morales^{A,3}

Recibido para publicación: Agosto 18 de 2011 - Aceptado para publicación: Marzo 13 de 2012

RESUMEN

La detección y cuantificación de sustancias adulterantes en el café son de considerable importancia teniendo en cuenta que algunas características sensoriales y de tamaño de partícula son fácilmente reproducibles con productos como cereales, leguminosas, semillas, raíces y café de mala calidad (pasilla), después del proceso de tostado y molido. En este trabajo se definen las características espectrales del café adulterado con cebada, fríjol y soya utilizando diferentes porcentajes de estos adulterantes, que fueron mezclados con café en polvo de tostión media. Esto se hizo mediante espectroscopia fotoacústica (FA) infrarroja con transformada de Fourier. Las muestras fueron puestas en una celda FA adaptada como accesorio a un espectrofotómetro para hacer las mediciones. A las derivadas de los espectros obtenidos se les aplicó el análisis de componentes principales (ACP) con el fin de estimar el efecto de cada adulterante. Del comportamiento de los espectros y del ACP se determinó que algunas características del café, relacionadas con el contenido de lípidos y carbohidratos, se afectan de manera diferente cuando éste es mezclado con los adulterantes en polvo de acuerdo con la proporción utilizada. Este análisis fortalece la definición de criterios que pueden ser utilizados para discriminar café tostado y molido, de acuerdo con el grado de pureza.

Palabras clave: café, adulterantes, espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo.

ABSTRACT

Detection and quantification of adulterants in processed coffee is very important, because some sensorial characteristics and grain size are readily reproducible with products as cereals, legumes, seeds, roots and bad quality coffee after roast and ground. In this work, spectral characteristics of medium-roasted coffee powder that was blended to different concentrations with barley, bean and soy, are defined. This was done using

¹Doctor en Física. fgordillo@uniquindio.edu.co.

²Tecnóloga Agroindustrial e Ingeniera de Alimentos. Coinvestigador del Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío.

³Bióloga. Coinvestigador del Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío.

^ALaboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío Apdo. Postal 2639 Armenia, Colombia.

^BCentro de Investigación en Ciencia aplicada y Tecnología Avanzada del I.P.N, Unidad Legaria. Legaria 694. Col. Irrigación México D.F, México 11500.

infrared photoacoustic (PA) spectroscopy with Fourier transform. The samples were placed into a PA cell, which was adapted to a spectrophotometer as accessory for measuring. Principal Component Analysis (PCA) was applied on the spectra derivatives in order to estimate the effect of each adulterant. It was noted from the spectra behavior and PCA, that some characteristics of coffee, related to lipids and carbohydrates content, are modified in a different way when it is blended with the adulterants in different proportions. This analysis strengthens the definition of criteria that can be used for discriminating roasted and ground coffee, according to the degree of purity.

Key words: coffee, adulterants, infrared photoacoustic spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

El café es uno de los productos alimenticios de mayor importancia en el mercado internacional y es sometido a estrictos controles para su exportación. Sin embargo, la adulteración de café ha sido una operación muy utilizada por las tostadoras a través de la historia debido a los precios elevados de la materia prima, escasez del producto en algunas épocas, necesidad de innovación de sabores o simplemente para reducir los costos de producción (Souza-Santos 2005).

La adulteración es un factor que afecta drásticamente la calidad del café procesado y aunque hay variedad de pruebas para determinar la autenticidad de los alimentos (Reid et al. 2006), estos no tienen la suficiente resolución para prescribir bajas concentraciones de contaminación del café. Algunas de las técnicas que se emplean para verificar la calidad del café son: la imagen digital, la lente térmica y el pH, espectroscopia infrarroja, quimiometría, microscopía y cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) (Prodolliet et al. 1995). La mayoría de ellas requieren de mucho tiempo, grandes cantidades de solventes orgánicos y son costosas.

En este trabajo se plantea el uso de la espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo

con transformada de Fourier (EFA-IRTF) como una técnica analítica rápida y accesible, que proporciona abundante información cualitativa directa de muestras reales complejas, sin la utilización de etapas previas de separación. La EFA ha despertado un enorme interés en los últimos años debido a su aplicación en diversos campos como la física, la química (Schmid y Bioanal 2006), la biología (Rai y Singh 2003), la medicina (Dumas et al. 2007) y la ingeniería. Esta técnica, que se basa en la observación indirecta de procesos de relajación no radiativos (que no emiten luz), es complementaria de las usuales de absorción óptica, emisión, fluorescencia, etc., en las que se observan procesos radiativos. En el efecto fotoacústico, parte de la energía lumínica absorbida se transforma en energía térmica, lo que da lugar a variaciones de presión que pueden ser detectadas como señales acústicas mediante un micrófono (Cortés-Ibarra et al. 2008).

Esta técnica fue utilizada con el propósito de definir las características espectrales del café adulterado con cebada, frijón y soya utilizando diferentes porcentajes. Esto con el fin de contribuir en la formulación de instrumentos de discriminación de la materia prima para la preparación de la bebida que garanticen el 100% de su pureza y la seguridad alimentaria.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la muestra

Los frutos de *Coffea arabica* variedad típica fueron recolectados de un cultivo tratado con fertilizantes orgánicos. Estos frutos fueron despulpados por vía húmeda y luego sometidos a un proceso de fermentación para la remoción del mucílago (aproximadamente 16 horas) y secados al sol hasta alcanzar una humedad interna del 12%. Las muestras de frijón, cebada y soya se compraron secas y empacadas en presentación comercial. Los granos fueron sometidos separadamente a un proceso de tuestión en lecho fluido a una temperatura de 210°C durante un tiempo de 6 a 7 minutos, con una pérdida de humedad para el café del 20%. El tiempo de tuestión del frijón, la cebada y la soya fue definido por el grado de tueste del café. La molienda de los granos fue hecha con un dispositivo eléctrico de fresas y después se seleccionó el tamaño granulométrico con tamices metálicos entre 250 y 315 micras.

Espectroscopia fotoacústica

Una vez pulverizados los granos tostados se llevó a cabo el proceso de adulteración que consistió en mezclar el café con cada adulterante utilizando porcentajes de 10%, 30% y 50%. Inmediatamente después, se hizo la caracterización espectroscópica de las muestras. Para esto se usó una celda fotoacústica (FA) MTEC 300 acoplada a un espectrofotómetro IR Prestige 21 Shimadzu y las mediciones de EFA IRTF se hicieron en la región media comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} . La espectroscopia IRTF es una de las técnicas analíticas más usadas para detectar cambios en los grupos funcionales

de los compuestos orgánicos de una muestra (Gutiérrez y Giraldo 2011). La señal FA se genera cuando la radiación modulada IR absorbida por la muestra se convierte en calor que se difunde desde la superficie de la muestra a la atmósfera de gas adyacente (en el montaje experimental, Helio). La expansión térmica de este gas produce una señal sonora que es detectada por el micrófono (Bell 1880). La señal obtenida corresponde cualitativamente a un espectro de absorción óptica del material estudiado, como es justificado teóricamente por el modelo de Rosencwaig y Gersho (1976).

Análisis estadístico

Se obtuvieron en total 130 medidas, alrededor de 10 repeticiones por cada muestra; La información que fue obtenida de las curvas espectrales fue tratada utilizando el método de ACP para establecer el grado de correlación entre los espectros IR de café adulterado con soya, cebada y frijón; para esto se calculó la primera derivada de cada espectro, ya que esta permite evidenciar los cambios de la forma de la señal en función de la longitud de onda. Con los valores de la derivada se construyó una matriz de datos, en la que las filas fueron las variables, que en este caso son las longitudes de onda entre 400 y 1900 cm^{-1} y en las columnas los individuos; es decir, cada una de las muestras. Una vez construida la matriz, se llevó a cabo el cálculo matemático ACP en un programa implementado en Matlab. Este es un análisis exploratorio de datos cuyo objetivo es la síntesis de la información, o reducción de variables para construir un menor número de nuevas variables llamadas componentes, en las cuales se concentre la mayor cantidad posible de información (Rodríguez 2009).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las medidas de EFA infrarroja se hicieron en el régimen de muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa, para el cual de acuerdo con el modelo de Rosencwaig-Gersho (1976), (Vargas y Miranda 1988; Gordillo-Delgado et al. 2004) se obtiene una señal compleja, directamente proporcional a la absorbancia. Los espectros fueron el resultado del promedio de 10 mediciones para cada una de las muestras. Se consideraron aparte las muestras puras (café, cebada, frijol y soya) y las muestras de café adulterado. Finalmente, los resultados de las medidas pueden ser visualizados en las figuras 1, 2 y 3. En estos espectros se puede ver que las bandas de absorción entre 1900 y 4000 cm^{-1} se repiten casi en su totalidad para todas las muestras, pero con diferente intensidad. Sin embargo, en la región comprendida entre 400 y 1900 cm^{-1} existen diferencias identificadas por la aparición de ciertas bandas y cambios en la intensidad de la señal FA. Esta última región es de gran utilidad para fines analíticos debido a que allí se encuentra la huella del material (McClelland et al. 2002).

La figura 1 muestra la comparación de los espectros de café adulterado con diferentes concentraciones de cebada; en ésta se observan diferencias en la forma de las curvas espectrales entre 400 y 800 cm^{-1} , debidas a vibraciones que están relacionadas con el contenido de carbohidratos como el almidón, que es un compuesto mayoritario en los granos de cebada y ausente en el café (Lyman et al. 2003). De igual forma, se observa que hay modificación de los espectros para frecuencias que están entre 3000 y 3616 cm^{-1} debida a vibraciones relacionadas con el contenido de

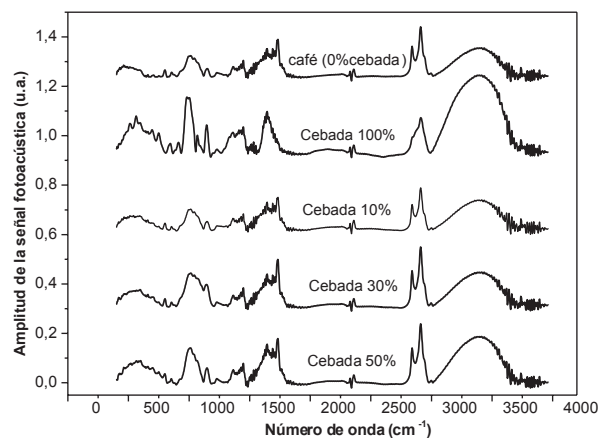


Figura 1: Espectros de café, cebada y café adulterado con cebada en un 10%, 30% y 50%.

varios aminoácidos, principalmente el ácido glutámico contenido en los granos de cebada (Rafael et al. 2009).

La figura 2 corresponde a la comparación de los espectros de café adulterado con diferentes concentraciones de frijol; en este caso, se observan diferencias en cuanto a la forma de los espectros de café adulterado alrededor de la banda centrada en 1000 cm^{-1} , vibración que se puede asociar al contenido de almidón y lisina, que son compuestos contenidos en los granos de frijol (Vasanthan et al. 2001).

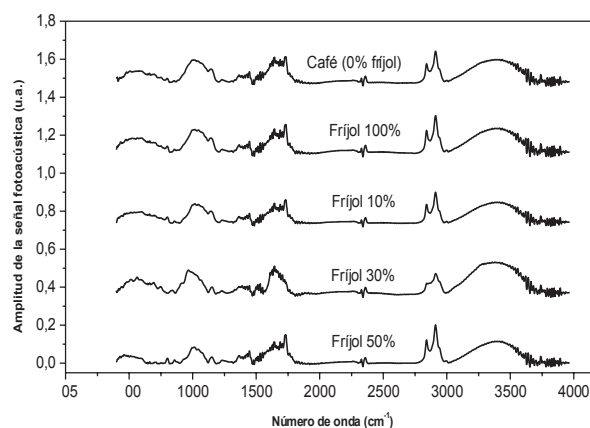


Figura 2: Espectros de café, frijol y café adulterado con frijol en un 10%, 30% y 50%.

La figura 3 muestra la comparación de los espectros de café adulterado con diferentes concentraciones de soya. Se encuentran diferencias en cuanto a la forma de los espectros entre 500 y 800 cm^{-1} , vibraciones relacionadas con el alto contenido de oligosacáridos como estaquiosa y rafinosa que poseen los granos de soya (Cordella et al. 2002). En la región comprendida entre 1400 y 1700 cm^{-1} se observa la aparición de bandas de absorción que corresponden con el alto contenido graso de los granos de soya (Oliveira et al. 2009).

Aunque hacer una asignación completa de las bandas espectrales para el café es muy complicado, en la figura 4 se observan algunas bandas de los principales constituyentes identificados en el espectro como la cafeína, trigonelina, ácido nicotínico, piridina, glucosa, ácido oxálico, fructuosa, ácido quínico, ácido clorogénico (Silva et al. 2011).

Análisis de componentes principales

Se utilizó el proceso estadístico ACP para verificar la existencia de diferencias entre los espectros correspondientes a café tostado y molido adulterado con cebada, fríjol y soya

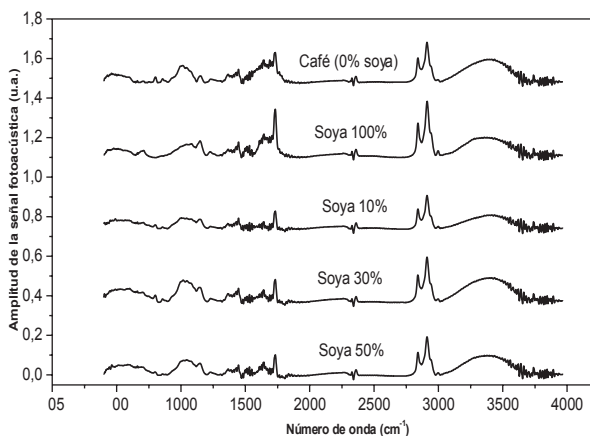


Figura 3: Espectros de café, soya y café adulterado con soya en un 10%, 30% y 50%.

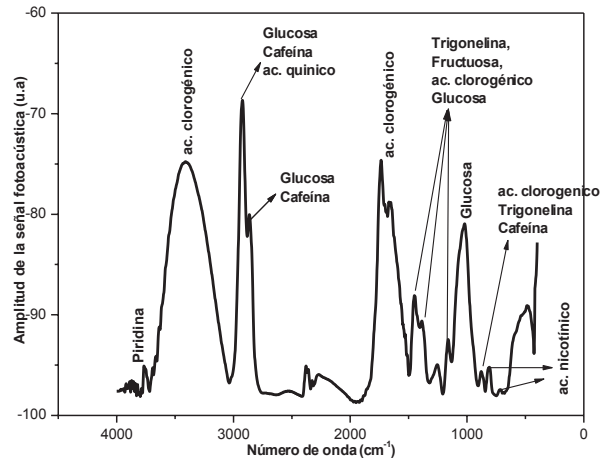


Figura 4: Identificación de los principales constituyentes del café tostado y molido.

en concentraciones de 10%, 30% y 50% para cada adulterante, respectivamente. La figura 5 es un gráfico de puntaje o de "scores" obtenido con el ACP aplicado a las derivadas de los espectros; las dos componentes principales definidas explican el 76% de la varianza, en una región comprendida entre 400 y 1900 cm^{-1} . Se observa que la componente 1 (*PC1*) se puede asociar con la variable "tipo de adulterante", ya que los valores se extienden en esta dirección y tiene mayor influencia, en cuanto a la diferenciación de las muestras, que la "concentración de adulterante" relacionada con el componente 2 (*PC2*). También se observa que el efecto que produce el fríjol es muy similar al de la cebada sobre el espectro IR del café puro, debido a que las nubes de puntos propias de las mezclas se encuentran cercanas mientras que la correspondiente a la soya aparece distante de la del café 100% puro; por esta razón, se puede decir que la soya marca una diferencia considerable en la composición química de la mezcla.

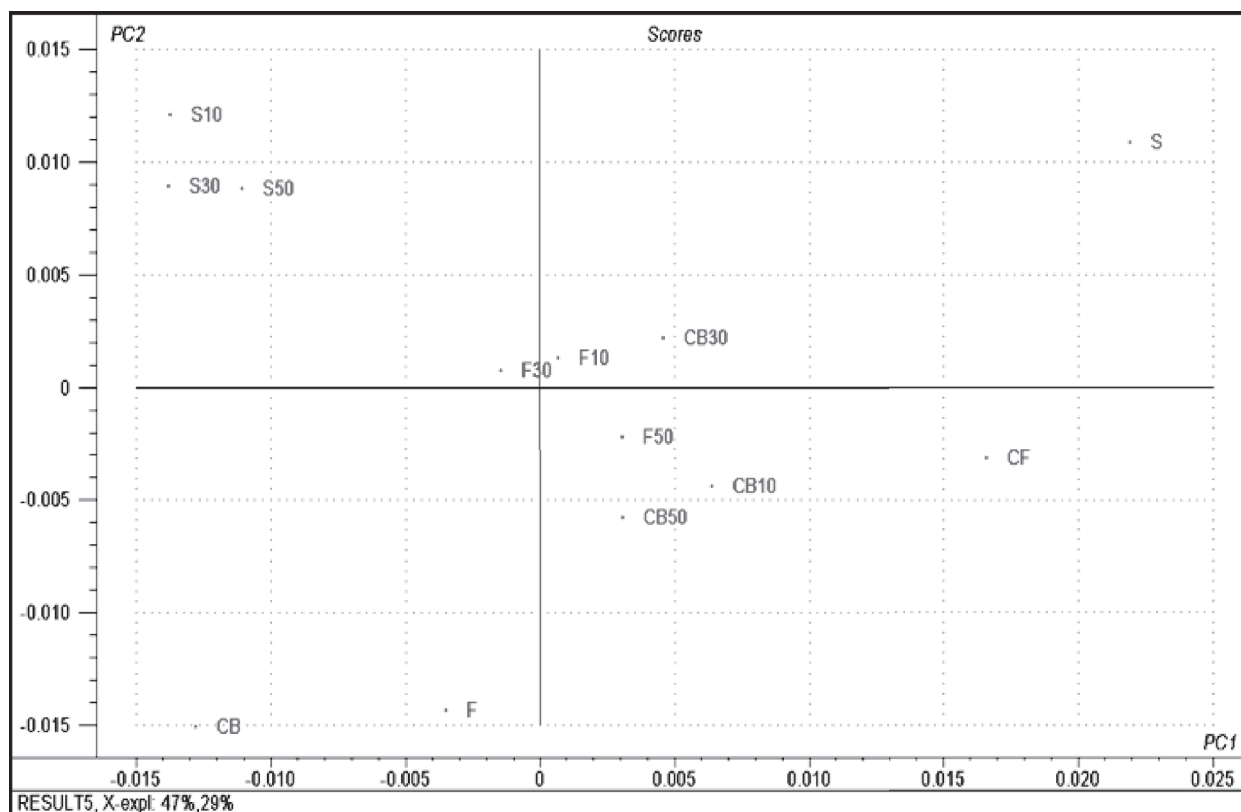


Figura 5: Análisis de Componentes Principales para muestras de café (CF), cebada (CB), fríjol (F) y soya (S). Los números hacen referencia a la concentración utilizada de cada adulterante.

CONCLUSIONES

Utilizando espectroscopía FA en el infrarrojo medio (IRM) se identificaron algunos de los principales compuestos del café tostado y molido como la cafeína, trigonelina, ácido nicotínico, piridina, glucosa, ácido oxálico, fructuosa, ácido quínico y ácido clorogénico. Se estableció que el contenido de carbohidratos y grasas en los diferentes adulterantes marcan una base discriminante a través de diferencias en las curvas espectrales que fueron obtenidas con una señal que proviene directamente de la muestra, lo que evitó el problema de dispersión de luz de la espectrofotometría. Las muestras no necesitaron de un proceso especial, por lo que las mediciones fueron

rápidas y sencillas. Utilizando el Análisis de Primeras Componentes se pudo evidenciar que existen diferencias entre los espectros en el IRM de café adulterado con diferentes concentraciones de cebada, fríjol, y soya. De esta forma se pudo explicar el 76% de la varianza en los datos.

REFERENCIAS

- Bell, A.G. 1880.** Production and reproduction of sound by light. American Journal Of Science 15(2):207-305.
- Cordella, C., Moussa, A., Sbirrazzuoli and Lizzani-Couvelier, L. 2002.** Recent developments in food characterization

and adulteration detection: technique-oriented perspectives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:1751-1764.

Cortés-Ibarra, M., Urriolagoitia-Calderón, G., Hernández-Gómez, L., Mendoza-López y Rodríguez-García, M. 2008. Aplicación de celda fotoacústica diferencial en la determinación de la permeabilidad de agua en hueso descalcificado. *Revista Colombiana de biotecnología* 10(2):15-16.

Dumas, F.L., Marciano, F.R., Oliveira, L.V.F., Barja, P.R. y Acosta-Avalos, D. 2007. "Photoacoustic monitoring of the absorption of isotonic saline solution by human mucus", *Medical Engineering & Physics* 29:980-983.

Gordillo-Delgado, F., Herrera-Cuartas, J.A., Marín-Ramírez, L.F., Ariza-Calderón, H., 2004. Estudio de la pigmentación de café orgánico tostado y molido usando la técnica fotoacústica. *Revista Colombiana De Física* 36(2):286.

Gutiérrez, A. y Giraldo, J. 2011. Técnica fotoacústica aplicada a la determinación de propiedades térmicas de muestras de silicio poroso. *Revista Mexicana De Física* 57(2):99-105.

Lyman, DJ., Bench, R., Dell, S., Merle, S. y Murray-Wigelath, J. 2003. FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. *J Agric Food Chem* 51(11):3268-72.

Mcclelland, F., Jones, Roger, W. And Bajic, Stanley, J. 2002. FT-IR Photoacoustic spectroscopy ames laboratory - us doe 107 speeding hall Iowa state university.

Oliveira, R., Oliveira, L., Franca, A. y Augusti, R. 2009. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. *Journal of Food Composition and Analysis* 22(3):257-261.

Prodolliet, J., Bruelhart, M., Lador, F., Martinez, C., Obert, L., Blanc, M. y Parchet J. 1995. Determination of free and total carbohydrate profile in soluble coffee. *AOAC Int.* 78:749-761.

Rafael, C.S., Leandro, S.O., Adriana, S. F. y Rodinei, A. 2009. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. *Journal of Food Composition and Analysis* 22(3):257-26.

Rai, A. y Singh, J. 2003. Instrumentation science & technology. Perspective of photoacoustic spectroscopy in disease diagnosis of plants: A Review. 31(4):323-342.

Reid, L. M., O'Donnell, C. P. y Downey, G. 2006. Recent technological advances for the determination of food authenticity. *trends food sci. Technol* 17:344-352.

Rodríguez-Rojas, O. 2009. Principal component analysis; springer-verlag: New York p7-8.

- Rosencwaig, A. and Gersho, A. 1976.** Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics* 47(64):6.
- Schmid, T. y Bioanal, C. 2006.** Photoacoustic spectroscopy for process analysis. analytical and bioanalytical chemistry. Publisher: Springer Berlin / Heidelberg. 384(5):1071-1086.
- Silva, L., Oliveira, L. and Franca, A. 2011.** Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy applied to the detection of roasted coffee adulteration with spent coffee grounds. *Pure and applied chemistry international conference (food safety)* p219-221.
- Souza-Santos, M. 2005.** Utilização de espectroscopia em la region del infrarrojo (ftir) y quimiometria em identificacion de café tostado y molido adulterado. Curso de maestria en agronomia. Universidad Federal De Lavras De Minas Gerais-Brasil.
- Vargas, H. And Miranda, L.C.M. 1988.** Photoacoustic and related photothermal techniques. Elsevier, New York 161(2):43-101.
- Vasanthan, T., Yeung, J. y Hoover, R. 2001.** Dextrinizacion Of starch In Barley Flours With Thermostable Alpha-Amylase By Extrusion Cooking. *Starch/Starkevol* 53(12):616-622.