

基于受激布里渊散射及紫外-可见吸收光谱的 橄榄油等级鉴别与分析

曹晨鹏^{**}, 郝仕国, 罗宁宁, 史久林^{*}, 何兴道

南昌航空大学江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063

摘要 提出了一种基于受激布里渊散射(SBS)及吸收光谱的橄榄油等级鉴别方法。采用紫外-可见吸收光谱法对不同等级的橄榄油进行检测,依据所获得光谱吸收峰的数量及位置可以实现各等级橄榄油的初步鉴别与分析。在吸收光谱实验的基础上,采用SBS光谱法,通过测量不同温度下各等级橄榄油的SBS光谱,分析SBS频移随温度的变化。实验结果表明:不同等级橄榄油的布里渊光谱随温度的变化特性一致,即布里渊频移随温度升高而减小,但不同等级橄榄油具有其独特的频移特征曲线。通过两种光谱法的结合,可以有效、快速地鉴别橄榄油等级。

关键词 光谱学; 橄榄油等级鉴别; 受激布里渊散射; 频移; 吸收光谱

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911016

Authentication and Analysis of Olive Oil Based on Stimulated Brillouin Scattering and UV-Visible Absorption Spectrum

Cao Chenpeng^{**}, Hao Shiguo, Luo Ningning, Shi Jiulin^{*}, He Xingdao

Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China

Abstract In this paper, a new method based on stimulated Brillouin scattering (SBS) combined with UV-visible absorption spectra for authenticating the quality class of olive oils is investigated. UV-visible absorption spectra of different classes of olive oils are measured. According to the number and location of measured absorption peaks, the quality class of different olive oils can be preliminary authenticated. On the basis of measured absorption spectra, the SBS spectra of olive oils at the different temperature conditions are collected, and then the variation of SBS frequency shifts with temperature is analyzed. The experimental results indicate that different classes of olive oils present the same variation tendency in SBS spectra: frequency shift decreases with the increase of temperature, but each class of olive oil has its own unique curve. By employing the method of SBS combined with UV-visible absorption spectrum, the quality class of olive oils can be authenticated efficiently and quickly.

Key words spectroscopy; quality class authentication for olive oils; simulated Brillouin scattering; frequency shift; absorption spectrum

OCIS codes 290.5890; 290.5900; 120.5820

1 引言

橄榄油是由新鲜的橄榄果实采用物理冷榨加工工艺提取出来的,未经加热和化学处理,极大地保留了橄榄果实的天然营养成分,且富含丰富的单不饱

和脂肪酸——油酸,还有人体所需的各类维生素及抗氧化物等。因此,橄榄油被认为是迄今发现的最适合人体的油脂。橄榄油不仅是理想的烹调用油,还在保健和美容方面具有极佳的效果,因此售价远远高于普通植物油。一些不法商贩以低等级橄榄油

收稿日期: 2018-02-26; 修回日期: 2018-03-29; 录用日期: 2018-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(41776111, 41666004, 41576033, 61465009)、航空科学基金(2016ZD56007)、江西省自然科学基金(20171BAB202039, 20161BBH80036, 20171BAB212020)、江西省杰出青年基金(20171BCB23053)、江西省教育厅基金(GJJ150728, GJJ160722)

^{*} E-mail: jjiulinshi@126.com; ^{**} E-mail: 342798205@qq.com

冒充特级初榨橄榄油或在特级初榨橄榄油中掺入其他植物油来获取高利润^[1-2]。为了保证橄榄油的品质,维护消费者的合法权益,实现橄榄油的等级鉴别就显得尤为重要。

受激布里渊散射(SBS)光谱法是指当强激光场射入到介质中时,产生的电致伸缩效应会使介质的密度和介电常数发生周期性变化,感生出声波场,入射光与声波场相互作用而激发出斯托克斯分量的散射光^[3-4],通过采集后向散射光谱进行分析的一种方法。该方法的优点在于待测样品无须进行预处理,灵敏度高,信噪比高。吸收光谱法是基于物质对于一定波长范围的光的吸收特性而建立起的一种定性、定量以及结构分析的方法,这种分析方法的精确度较高,而且操作简单,重现性较好^[5]。

目前,国内外不乏大量有效的植物油质检手段,但采用SBS方法进行植物油检测的研究尚未见报道。常见的分析检测植物油的方法有理化法、色谱法、核磁共振波谱法、光谱法等。其中的理化法主要是根据食用植物油中掺入物质的理化性质来定性鉴别食用油中是否掺入了某种物质^[6-7],对样品具有污染性或需要对样品进行稀释、配制等预处理,难以满足现场检测中快速无损的要求。除理化方法外,许多无损的检测方法也应用在植物油的检测中,例如:基于三维荧光光谱技术对掺杂煎炸油的食用植物油进行检测,可实现掺杂低至5%(体积分数)的样品与纯食用植物油的区分^[8];采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱法结合化学计量分析法可以实现对纯橄榄油、纯大豆油以及三种掺杂有大豆油的橄榄油样本的鉴别^[9];通过光谱法与偏最小二乘法相结合的方法可以鉴别橄榄油的产地^[10-11];采用紫外-可见

光可以检测橄榄油是否掺假,当低质油掺假量低于10%(体积分数)时,检测的自相关系数大于0.97,方差小于1%,该方法不仅可以检测是否掺假,还可以检测出掺假物为何物^[12];利用拉曼光谱法或荧光光谱法可对特级初榨橄榄油进行掺假检测,且结合主成分分析法可大大提高鉴别效率^[13-14];利用核磁共振技术可以实现橄榄油品质的快速检测^[15-16];采用气相色谱-电子鼻法可以实现特级初榨橄榄油产地的快速识别以及橄榄油的品质分析等^[17-18]。

本文针对橄榄油吸收光谱和SBS展开研究,总结出了橄榄油的吸收光谱特征以及SBS频移随温度变化的关系,填补了橄榄油中SBS光谱特性研究的空白,通过两种方法的结合实现橄榄油等级的鉴别,为橄榄油等级鉴别提供了一种新的技术手段。

2 实验测量

如图1(a)所示,激光器采用调Q种子注入锁模Nd:YAG激光器,抽运激光波长为532 nm,线宽为90 MHz,脉冲重复频率为10 Hz,脉宽为8 ns,法布里-珀罗(F-P)标准具的自由光谱范围为19.8 GHz。输出抽运激光为竖直偏振态,经过半波片(HW)后变成水平偏振态,并以布儒斯特角入射通过偏振片(PBS,表面镀膜,对水平偏振光高透),再通过1/4波片(QW),使水平偏振光变为圆偏振光,随后通过凸透镜会聚进入样油。当抽运激光功率达到某一阈值时,后向受激散射被激发,从聚焦点返回的后向受激散射信号再次通过1/4波片后变为竖直偏振光。散射光经准直后入射到F-P标准具上进行分光,最终由ICCD系统记录散射光谱,经过光谱分析后获得SBS偏移,如图1(b)所示。

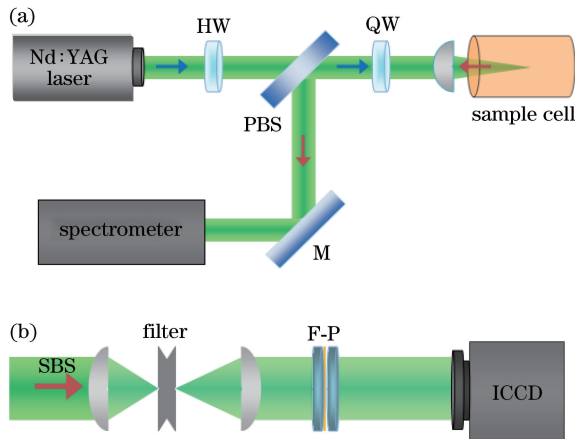


图1 SBS原理示意图。(a)光路结构;(b)基于F-P标准具和ICCD的信号采集系统
Fig. 1 Schematic diagram of stimulated Brillouin scattering. (a) Optical schematic;
(b) acquisition system based on F-P etalon and ICCD camera

实验选用 9 种橄榄油,其中包括不同品牌的初榨橄榄油 a、b、c、d、e、f 以及不同品牌的精炼橄榄油 g、h、i,样品购自国内各大超市。采集每种样品的吸收光谱,重复 10 次,获得 90 组实验数据。选取 4 种不同等级的橄榄油,并测量其在不同温度(28~40 ℃)下的 SBS 光谱,每个温度点采集 30 幅光谱图,计算散射频移。吸收光谱采用 SolidSpec-3700/3700 DUV 分光光度计进行测量,测量波段为 320~780 nm,采样间隔为 1 nm,实验在恒温下进行。

3 实验结果分析

图 2 所示为 9 种橄榄油在近紫外-可见光波段的吸收光谱,可知:初榨橄榄油 a、b、c、d、e、f 在近紫外-可见光波段具有独特的吸收光谱。根据这一特殊的光谱特性,可以对初榨橄榄油和精炼橄榄油进行初步区分。

初榨橄榄油在近紫外-可见光波段内的特殊性表明其富含多种色素,这是造成其光谱特性差异的主要因素,其中的类胡萝卜素和叶绿素降解物在橄榄油的吸收光谱鉴别上发挥着重要作用^[19-20]。初榨橄榄油富含色素的因素有两个:一是橄榄果实本身富含多种色素,二是初榨橄榄油加工工艺的特殊性,即采用物理冷榨的方式。第二个因素是造成这种现象的主要原因,这是因为虽然其他植物油的果实原料中同样含有多种色素,但为了提高油品的质量和货架期,油中所含的绝大部分色素在加工时已被分离。橄榄树的培育方式、地理位置、气候环境,橄榄果实被采摘时的成熟度,以及橄榄油的存储条件都会在一定程度上影响其色素的含量^[21]。

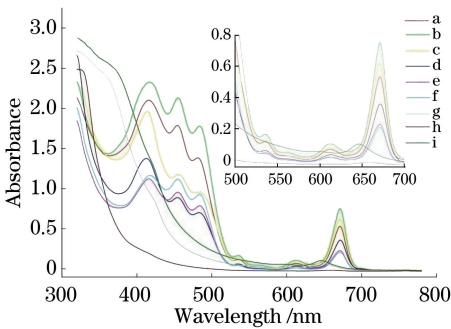


图 2 9 种橄榄油在近紫外-可见光波段的吸收光谱
Fig. 2 Near UV-visible absorption spectra of nine kinds of olive oils

图 3 所示为不同等级的橄榄油的吸收光谱。图 3 显示:每条吸收光谱的特征比较明显,具体表现在不同等级的橄榄油吸收光谱的峰位、大小均不同。

初榨橄榄油在近紫外-可见光波段的吸收光谱特征最明显,其吸收光谱的吸收峰在数量、位置和强度上与其他等级橄榄油存在巨大差异,这是橄榄油等级鉴别的关键,而这种差异主要体现在吸收峰的位置和数量上:特级初榨橄榄油有 6 个吸收峰,位置分别为 416,454,481,536,612,671 nm 处;中级初榨橄榄油有 4 个吸收峰,位置分别是 417,454,483,671 nm 处;精炼橄榄油及果渣油都只有 1 个吸收峰,且吸收峰不明显,在 646 nm 处。可见,近紫外-可见光波段的吸收光谱可以作为橄榄油等级鉴定的一个重要指标。

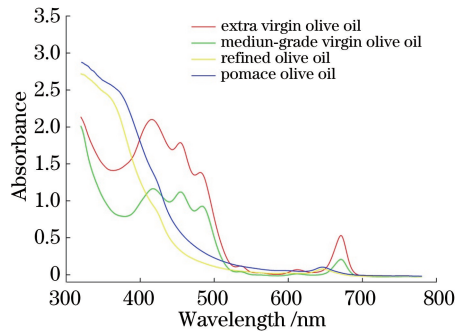


图 3 不同等级橄榄油在近紫外-可见光波段的吸收光谱
Fig. 3 Near UV-visible absorption spectra of different classes of olive oils

按照国际标准,橄榄果渣油不能称作“橄榄油”。但是,随着橄榄油消耗量的增加,许多商家在利益的驱动下,将果渣油作为“橄榄油”进行销售,有的将低等级的初榨橄榄油冒充特级初榨橄榄油或是在特级初榨橄榄油中掺入大量低等级橄榄油。鉴于此,以下将针对橄榄油的掺伪展开分析。

在特级初榨橄榄油中掺入橄榄果渣油形成混合橄榄油,图 4 为混合橄榄油的近紫外-可见光吸收光谱,混合橄榄油中橄榄果渣油的体积分数如表 1 所示。

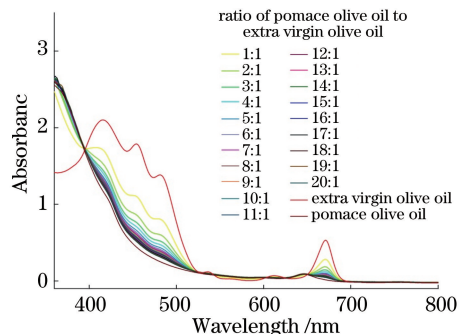


图 4 混合橄榄油的近紫外-可见光吸收光谱
Fig. 4 Near UV-visible absorption spectra of mixed olive oils

表 1 混合橄榄油中橄榄果渣油的体积分数

Table 1 Volume fraction of pomace olive oil and extra virgin olive oil in mixed olive oils

Spectral curve	Volume fraction of pomace olive oil /%	Volume fraction of extra virgin olive oil /%
Curve 1	0	100
Curve 2	50	50
Curve 3	66.67	33.33
Curve 4	75	25
Curve 5	80	20
Curve 6	83.33	16.67
Curve 7	85.71	14.29
Curve 8	87.50	12.50
Curve 9	88.89	11.11
Curve 10	90	10
Curve 11	90.91	9.09
Curve 12	91.67	8.33
Curve 13	92.31	7.69
Curve 14	92.86	7.69
Curve 15	93.33	6.67
Curve 16	93.75	6.25
Curve 17	94.12	5.88
Curve 18	94.44	5.56
Curve 19	95.24	4.76
Curve 20	100	0

由图 4 可知,随着掺入果渣油含量增加,代表特级初榨橄榄油指纹特性的吸收峰逐渐消失,吸光强度明显变小。根据橄榄油等级的划分,由于不同等级橄榄油的色素成分和含量存在差异,反映出的光谱也各有特征,因此可以通过光谱的特征差异对橄榄油的等级进行分析。实验中尽可能多地测量了不

同混合橄榄油的紫外-可见光光谱,结果表明可以根据光谱特征的差异实现橄榄油的定量掺伪分析。

在已获得的不同等级橄榄油吸收光谱的基础上,采用 SBS 光谱法对不同等级的橄榄油进行进一步分析。不同等级橄榄油的脂肪酸组成及成分比的差异使得其作为光散射介质时,激发 SBS 产生的声波场各不相同,这会影响到 SBS 的特征参量,因此可以通过散射光谱的特征参量来研究散射介质的特性。实验采用 F-P 标准具和 ICCD 测量 SBS 的频移,频移可以表示为^[22]

$$\nu_B = \left(\frac{r_{N-1}^2 - r_{N-1}'^2}{r_N^2 - r_{N-1}^2} \right) (\Delta\nu)_{FSR}, \quad (1)$$

式中: r_N 为 N 级瑞利圆环半径; r_{N-1}' 为 $N-1$ 级 SBS 圆环半径; r_{N-1} 为 $N-1$ 级瑞利圆环半径; $(\Delta\nu)_{FSR}$ 为标准具自由光谱范围(19.8 GHz)。图 5 为典型的 SBS 双圆环结构。计算 SBS 频移时,使用 N 级瑞利信号、 $N-1$ 级 SBS 信号和 $N-1$ 级瑞利信号。

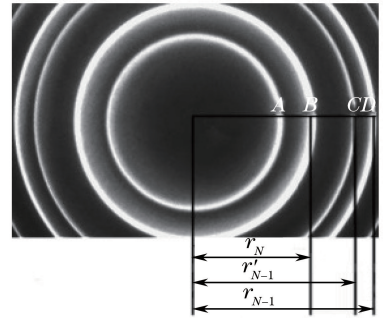


图 5 典型的 SBS 光谱

Fig. 5 Typical stimulated Brillouin scattering spectrum
实际采集到不同等级橄榄油的光谱如图 6 所示。

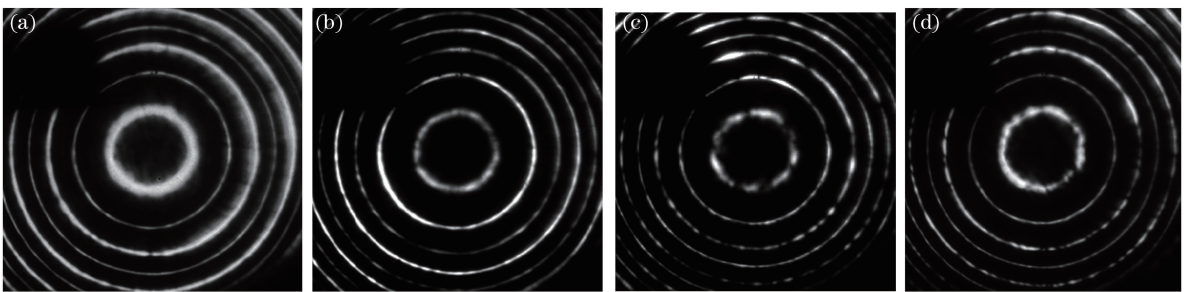


图 6 不同等级橄榄油的 SBS 光谱。(a)特级初榨橄榄油;(b)果渣油;(c)精炼橄榄油;(d)中级初榨橄榄油

Fig. 6 Stimulated Brillouin scattering spectra of different classes of olive oils. (a) Extra virgin olive oil;

(b) pomace olive oil; (c) refined olive oil; (d) medium-grade virgin olive oil

图 7 为不同等级橄榄油的 SBS 频移与温度的关系,可知:不同等级的橄榄油具有其各自的特征曲线(特征曲线的经验公式如表 2 所示);拟合曲线与实际测量数据的匹配度较高,测量值与渐近值之间的标准偏差小于 0.02 GHz。在实际测量时,ICCD

像元尺寸会给 SBS 频移的测量带来一定误差。像元尺寸决定了信号的输出质量,即便是散射峰只占用很小的像素,也会影响采集信号的输出质量,因此像元尺寸越大,测量 SBS 频移的误差就会越大。实验使用的 ICCD 像元尺寸为 12 μm ,分辨率为

1024 pixel×1024 pixel,与之对应的 SBS 频移的最大误差约为 8.4 MHz,平均误差约为 3.6 MHz。

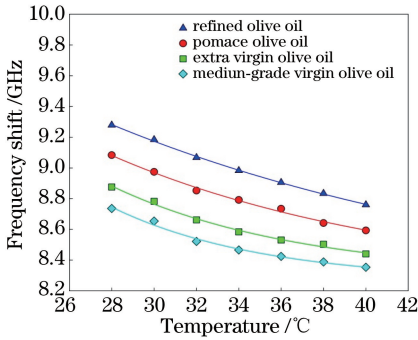


图 7 不同等级橄榄油的 SBS 频移与温度的关系

Fig. 7 Stimulated Brillouin scattering frequency shift vs temperature for different classes of olive oils

表 2 不同等级橄榄油 SBS 频移与温度关系的经验公式

Table 2 Empirical equation for relation between stimulated Brillouin scattering frequency shift of different classes of olive oils and temperature

Olive oil	Equation
Extra virgin olive oil	$V_E = 8.2970 + 13.9241 \exp(-0.1132T)$
Medium-grade virgin olive oil	$V_M = 8.2652 + 24.2861 \exp(-0.1402T)$
Refine olive oil	$V_R = 8.0918 + 4.5401 \exp(-0.0478T)$
Pomace olive oil	$V_P = 8.2294 + 6.1423 \exp(-0.0705T)$

从图 7 可以看出,随着温度升高,各等级橄榄油的 SBS 频移减小,橄榄油具有非牛顿液体的特征。SBS 频移可以表示为^[22]

$$\nu_B = \frac{2n}{\lambda} v_s \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2)$$

式中: n 为介质的折射率; λ 为入射波长; θ 为散射角(后向散射, $\theta = 180^\circ$); v_s 为声速且 $v_s = \sqrt{E/\rho}$ (E 为弹性模量, ρ 为密度)。通常情况下,折射率的影响可以被忽略。因此,频移的变化取决于弹性模量和密度的比值。本课题组认为,弹性模量和密度比值的变化是导致橄榄油布里渊频移指数衰减的主要原因,单独考虑弹性模量或密度一种参量对布里渊频移的影响是不科学的。橄榄油的黏度-温度特性将是下一步研究的主要内容。

可以通过实验数据建立橄榄油吸收光谱以及 SBS 频移特征数据库,该数据库不仅可以揭示初榨橄榄油和精炼橄榄油在近紫外-可见光波段的吸收光谱特征,从而达到初步鉴别两大类橄榄油的目的,还可以揭示不同等级橄榄油 SBS 频移与温度的关系,即不同等级橄榄油 SBS 频移特征曲线。建立数据库后,对待测油品的吸收光谱进行检测,并在此基

础上开展温度和此温度下激发的 SBS 频移的测定。通过将测定数据与数据库进行对比即可确定待测油品的等级。

4 结 论

为了研究不同等级橄榄油的鉴别问题,搭建了基于 SBS 及吸收光谱的检测系统。实验结果表明:吸收光谱法可以实现两大类橄榄油的初步区分,同类橄榄油表现出相似的吸收光谱,但 SBS 频移存在明显差异,可通过建立相应的指纹数据库来实现不同等级橄榄油的快速鉴别。

参 考 文 献

- [1] Rashvand M, Omid M, Mobli H, *et al.* Adulteration detection in olive oil using dielectric technique and data mining [J]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2016, 11: 33-36.
- [2] Casale M, Casolino C, Ferrari G, *et al.* Near infrared spectroscopy and class modelling techniques for the geographical authentication of Ligurian extra virgin olive oil [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2008, 16(1): 39-47.
- [3] Shi J L, Tang Y J, Wei H J, *et al.* Temperature dependence of threshold and gain coefficient of stimulated Brillouin scattering in water [J]. *Applied Physics B*, 2012, 108(4): 717-720.
- [4] Shi J, Chen X, Ouyang M, *et al.* Theoretical investigation on the threshold value of stimulated Brillouin scattering in terms of laser intensity [J]. *Applied Physics B*, 2009, 95(4): 657-660.
- [5] Kang K J. Detection of adulteration in sesame oil by UV spectrophotometry [J]. *Food Science & Biotechnology*, 2004, 13(5): 662-665.
- [6] Tanilgan K, Özcanb M M, Ünverb A. Physical and chemical characteristics of five Turkish olive varieties and their oils [J]. *Grasas Y Aceites*, 2007, 58(2): 142-147.
- [7] Xu X Q, Tran V H, Palmer M, *et al.* Chemical and physical analyses and sensory evaluation of six deep-frying oils [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, 76(9): 1091-1099.
- [8] Tao C X, Ruan J, Shu S P, *et al.* Detection of fried oil in edible oil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(1): 0115001.
陶春先, 阮俊, 舒顺朋, 等. 三维荧光光谱对食用植物油中煎炸油的检测 [J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0115001.
- [9] Li Y P, Huang F R, Xian R Y, *et al.* Discrimination

- analysis of adulterating olive oil with soybean oil by attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectrometry combined with pattern recognition methods [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(3): 033001.
- 黎远鹏, 黄富荣, 洗瑞仪, 等. 衰减全反射傅里叶变换红外光谱法结合模式识别分析橄榄油中掺杂大豆油的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(3): 033001.
- [10] Galtier O, Abbas O, le Dréau Y, *et al.* Comparison of PLS1-DA, PLS2-DA and SIMCA for classification by origin of crude petroleum oils by MIR and virgin olive oils by NIR for different spectral regions [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2011, 55(1): 132-140.
- [11] Lin P, Chen Y M, He Y. Identification of geographical origin of olive oil using visible and near-infrared spectroscopy technique combined with chemometrics [J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2012, 5(1): 235-242.
- [12] Torrecilla J S, Rojo E, Domínguez J C, *et al.* A novel method to quantify the adulteration of extra virgin olive oil with low-grade olive oils by UV-vis [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 58(3): 1679-1684.
- [13] McReynolds N, Auñón García J M, Guengerich Z, *et al.* Optical spectroscopic analysis for the discrimination of extra-virgin olive oil [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(11): 1872-1882.
- [14] Bortoleto G G, Pataca L C M, Bueno M I M S. A new application of X-ray scattering using principal component analysis-classification of vegetable oils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 539(1/2): 283-287.
- [15] Fang G H, Goh J Y, Tay M, *et al.* Characterization of oils and fats by ¹H NMR and GC/MS fingerprinting: classification, prediction and detection of adulteration [J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(2/3): 1461-1469.
- [16] Ruiz-Aracama A, Goicoechea E, Guillén M D. Direct study of minor extra-virgin olive oil components without any sample modification. ¹H NMR multisuppression experiment: a powerful tool [J]. *Food Chemistry*, 2017, 228: 301-314.
- [17] Melucci D, Bendini A, Tesini F, *et al.* Rapid direct analysis to discriminate geographic origin of extra virgin olive oils by flash gas chromatography electronic nose and chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2016, 204: 263-273.
- [18] Valli E, Bendini A, Berardinelli A, *et al.* Rapid and innovative instrumental approaches for quality and authenticity of olive oils [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, 118(11): 1601-1619.
- [19] Ferreiro-González M, Barbero G F, Álvarez J A, *et al.* Authentication of virgin olive oil by a novel curve resolution approach combined with visible spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2017, 220: 331-336.
- [20] Domenici V, Ancora D, Cifelli M, *et al.* Extraction of pigment information from near-UV vis absorption spectra of extra virgin olive oils [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62 (38): 9317-9325.
- [21] Lazzarini C, Cifelli M, Domenici V. Pigments in extra virgin olive oils produced in different mediterranean countries in 2014: near UV-visible spectroscopy versus HPLC-DAD [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2017, 84: 586-594.
- [22] He X D, Wei H J, Shi J L, *et al.* Experimental measurement of bulk viscosity of water based on stimulated Brillouin scattering [J]. *Optics Communications*, 2012, 285(20): 4120-4124.