

基于超连续光谱特级初榨橄榄油的快速检测方法

王泓鹏, 万雄*, 袁汝俊

中国科学院空间主动光电技术重点实验室, 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083

摘要 特级初榨橄榄油作为一种冷榨植物油含有较为丰富的不饱和脂肪酸和多酚类化合物, 其营养价值较高。目前, 橄榄油的掺假问题是业界最严重的问题之一, 中国对橄榄油的消费量与日俱增, 国内橄榄油市场较为混乱, 掺假造假现象层出不穷, 从橄榄油的国外进口到国内二次包装都有可能存在人为干扰和品质造假, 如果不加以有效监督和制止, 对国民的健康和财产将造成严重损失。如果通过传统的化学分析方法获取所有成分信息势必会增加检测周期, 不利于商品的快速流通, 对生产厂商和消费者来说都是一种损失。为应对复杂多变的橄榄油掺假技术及国内具备橄榄油检测资质机构不足的问题, 提出一种基于超连续光谱特级初榨橄榄油的快速检测方法, 为实现快速鉴别提供了可能性, 研究选用特级初榨橄榄油、菜籽油、茶油、芝麻油、稻米油、葵花油、玉米油以及大豆油作为研究对象, 分别采集每种植物油的超连续光谱并对初步光谱数据进行光谱预处理, 最后计算了不同样本间超连续光谱的皮尔逊相关系数并以此作为特级初榨橄榄油判别的主要依据。实验结果显示不同样本特级初榨橄榄油间的超连续光谱的皮尔逊相关系数在 0.901 1 以上, 而特级初榨橄榄油与其他种类植物油的超连续光谱的皮尔逊相关系数在 0.172 2~0.899 0 之间。研究表明以皮尔逊相关系数 0.901 1 作为判别特级初榨橄榄油与其他植物油的检测阈值, 可实现快速实时的精准检测识别。该技术与分光光度计的吸收透射光谱相比, 最大的优势在于采集周期短和光谱指纹特征丰富, 周期短表现为光谱曝光采集时间仅为 100 ms, 光谱指纹特征丰富表现为除包含吸收光谱外还表现出各种荧光活性物质所特有的荧光光谱。除此之外, 可将超连续谱光源应用推广到食品安全检测技术领域。该技术装置简单且易于推广对国内橄榄油的检测和市场规范具有一定的研究意义。

关键词 超连续光谱; 特级初榨橄榄油; 积分球; 可见光谱; 植物油

中图分类号: O675.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1251-06

引言

未来相当长的时间内世界橄榄油消费量将继续呈稳定增长态势, 而我国食用油 60% 依赖于进口, 橄榄油的进口量高达 95% (2014 年), 粮油安全面临严峻的挑战^[1-2]。国内民众对营养保健的盲目跟风以及缺乏橄榄油的理性认识, 导致一些不法商贩为达到以次充好、以假乱真的目的大量进口低品质的橄榄油或橄榄果渣油, 危害广大人民群众的健康^[3]。Sales 等采用新型大气压化学电离 (APCI) 源与气相色谱 (GC) 相结合的技术, 通过使用多变量分析和创建具有分子片段的响应组合的统计模型对未知油品进行验证, 并获得油品分类

准确度为 70% 的结果^[4]。Torrecilla 等采用紫外-分光光度法鉴别了特级初榨橄榄油中掺入精炼橄榄油和果渣油的研究, 当掺伪量低于 10% 时, 识别效果大于 97%^[5]。Hernández-Sánchez 等利用三维荧光光谱技术模拟特级初榨橄榄油中与氧化过程相关的化合物的预期变异性, 有助于监测在零售市场获得的特级初榨橄榄油样品在 2 个月内暴露于间接光照下的光谱演变^[6]。此外红外光谱法^[7]、拉曼光谱法^[8-10]、基因检测^[11]和 DNA 条形码技术^[12]等也被应用于特级初榨橄榄油的掺伪检测。以上几种光谱技术在橄榄油检测技术中具有重要价值, 但在实际推广中又有自身的缺点和劣势。因此, 为实现更加简便、时效性更强的特级初榨橄榄油检测方法, 提出一种基于超连续光谱特级初榨橄榄油的快速检测方法。

收稿日期: 2017-07-15, **修订日期:** 2018-02-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”项目 (2015AA021103), 民用航天技术预先研究项目 (D030207), 国家自然科学基金项目 (81260225, 51428302), 上海技术物理研究所创新专项 (CX-110), 中国科学院重点实验室基金项目 (CXJJ-14-S134), 中国科学院“百人计划”择优项目, 国家重点研发计划项目 (2018YFC1200202), 上海市自然科学基金项目 (19ZR1465800) 资助

作者简介: 王泓鹏, 1989 年生, 中国科学院上海技术物理研究所工程师 e-mail: wanghongpeng813@163.com

* 通讯联系人 e-mail: wanxiong@mail.sitp.ac.cn

超连续谱光源的光谱覆盖范围从可见光到红外波段,平均功率可达数瓦,由于超连续谱光源可保持入射光的光学相干性,并将激光的高亮度和聚焦性质结合起来,同时又具有白炽灯般的连续光谱。作为光源既可在较短的时间内获得检测样本的宽波段光谱信息又能体现出样本与激光相互作用的光谱特性。与分光光度计的吸收透射光谱法相比,采用超连续谱光源的检测方法可在更短的时间内、以更简便的操作流程实现特级初榨橄榄油的检测。

1 实验部分

1.1 仪器

实验系统采用安扬超连续谱光源 SC-PRO, 可见光增强型超连续谱光源, 光谱范围 400~2 400 nm, 功率 ≥ 4 W, 可见光功率大于 900 mW, 重复频率可调(0.1~25 MHz), 功率稳定性小于 1%, 脉冲能量大于 1 μ J, 脉宽 100 ps; 光谱仪选用爱万提斯光谱仪型号为 AvaSpec-2048-USB2, 光谱测量范围 200~750 nm, 狭缝宽度 10 μ m, 光学分辨率最高可达 0.05 nm。实验装置如图 1 所示, 激光器功率 900 mW, 光谱仪曝光时间 50 ms, 平均 2 次保存一条光谱, 超连续谱光源的可见光谱如图 2 所示。

1.2 样本采集

实验所用的植物油均来自上海市某大型超市, 不同品牌的特级初榨橄榄油、菜籽油、茶油、芝麻油、稻米油、葵花

油、玉米油以及大豆油, 如表 1 所示。

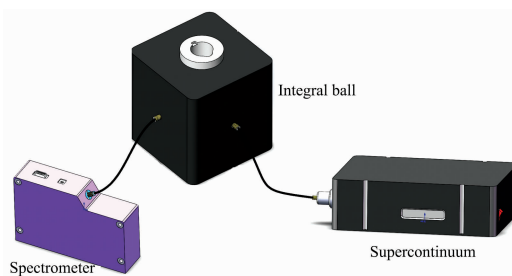


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

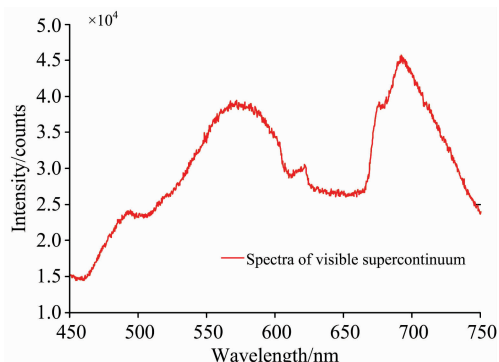


图 2 超连续谱光源的可见光谱

Fig. 2 Visible spectrum of supercontinuum source

表 1 不同品牌的植物油

Table 1 Different bands of vegetable oils

植物油种类	实验品牌及编号
Extra virgin olive oil	1 品利、2 千岛源、3 贝蒂斯、4 阿格利司、5 欧丽薇娜、6 伯爵、7 捷森、8 大笨钟、9 岁岁康、10 甘蒂、11 翡丽百瑞、12 和乐康、13 欧萨莫利、14 欧莱欧、15 麦乐诗、16 库博、17 佰多力(ABACO)、18 玛伊哇(Maeva)、19 包诺(BONO)、20 莱瑞、21 皇家蒙特垒、22 蓓琳娜、23 福发斯华源生命、24 欧萝、25 德库普(DCOOP)、26 奇洛世家、27 融氏(RONGS)、28 帆船(FRAGATA)
Colesseed oil	29 金龙鱼、30 鲁花、31 悦生合
Camellia oil	32 千岛源、33 天子山茶油、34 绿海
Sesame oil	35 金龙鱼、36 香满园、37 鲁花
Rice oil	38 金龙鱼、39 长寿花、40 天赐谷韵
Sunflower oil	41 金龙鱼、42 鲁花、43 刀唛
Corn oil	44 金龙鱼、45 西王、46 刀唛
Soybean oil	47 金龙鱼、48 香满园、49 喜燕

1.3 积分球中植物油的可见光超连续谱吸收透射光谱采集及预处理

控制室温恒定, 确保采集时植物油及所处环境的温度恒为 25 $^{\circ}$ C (± 1 $^{\circ}$ C)。调试光谱仪及超连续谱光源, 采集激光器原始光谱数据并控制光源光谱的抖动; 使用移液枪将 49 个样本分别注入编号的采样管中(1.5 mL); 分别采集不同种类植物油在超连续谱光源激发下的透射光谱和吸收光谱, 如图 3(a)、图 4(a)所示, 图 3(b)、图 4(b)是相对应的透射光谱和吸收光谱强度等高线图。图 3(c)、图 4(c)为对光谱数据校正, 去除无关信息(如噪声、杂散光以及背景信号等)的光谱预处理结果; 图 3(d)、图 4(d)是相对应的透射光谱和吸收光

谱强度等高线图; 图 3(e)、图 4(e)分别是面积归一化的透射光谱和吸收光谱图。为更好地了解每种植物油的光谱指纹特性受非物种差异(如品牌、产地及气候等)的影响, 实验对每种植物油进行了不同品牌的光谱测量。

2 结果与讨论

2.1 造成不同植物油的超连续光谱差异的主要因素

荧光活性物质是导致超连续光谱差异的主要因素, 其中叶绿素是绿色植物中广泛存在的一种天然荧光活性物质。叶绿素作为一种植物光合色素, 在植物光合作用中具有吸收光

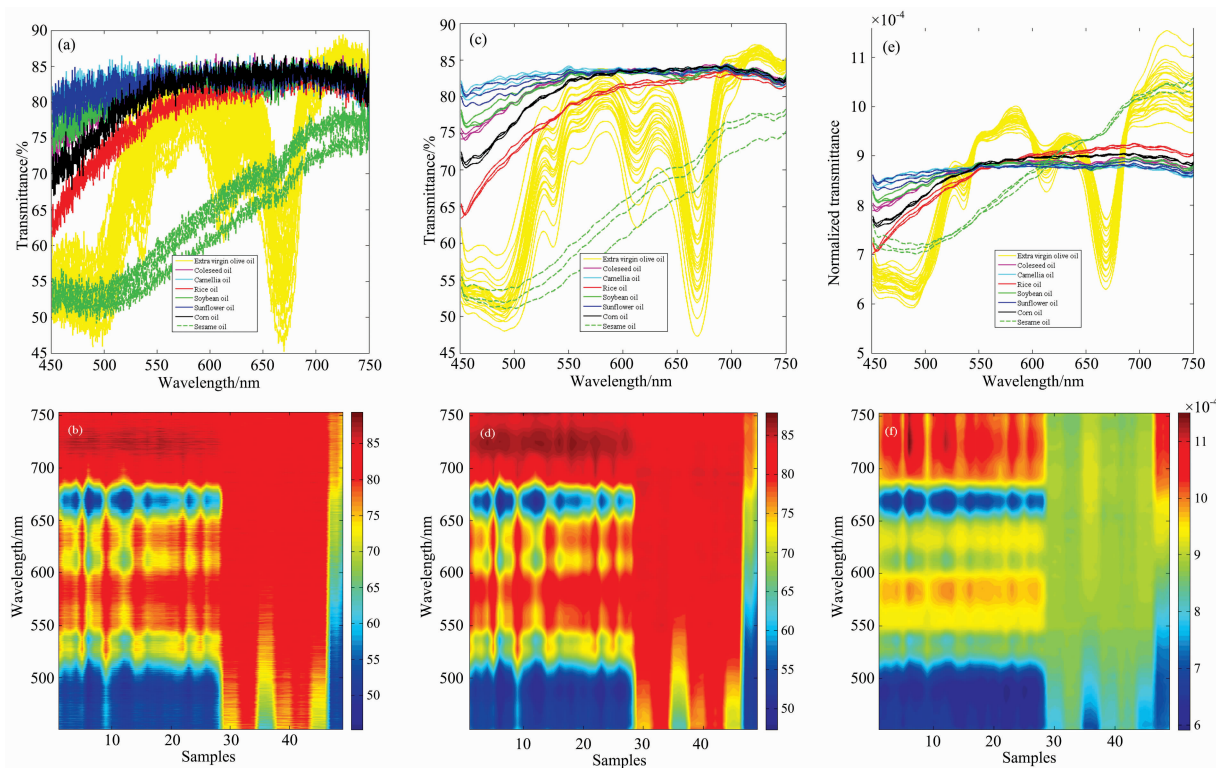


图 3 不同植物油样本的超连续激光透射光谱

(a): 透射光谱; (b): 透射光谱等高线; (c): 数据处理后透射光谱; (d): 数据处理后的等高线;
 (e): 面积归一化后透射光谱; (f): 面积归一化后的等高线

Fig. 3 The different samples of vegetable oil of the transmission spectrum based on supercontinuum lasers

(a): Transmission spectrum; (b): Transmission spectrum contour map; (c): Transmission spectrum after date preprocessing;
 (d): Contour map after date preprocessing; (e): Transmission spectrum after area normalization; (f): Contour map after area normalization

能以实现自身离子化的作用，并非只有叶子才存在叶绿素，叶柄、果实及种子中都含有一定量的植物色素。植物油在加工和生产的过程中会保留一定量的植物色素，而不同种类植物油所含有的色素和比例均有一定差异，这种光合色素的差异就会在超连续光谱中体现出不同的光谱特性。特级初榨橄榄油由于采用物理冷榨的加工工艺，像光合色素这种不稳定的抗氧化物质得以大量保留，如图 5 所示，叶绿素 a 的分解代谢过程。除此之外，特级初榨橄榄油富含酚类等抗氧化剂以及大量的单不饱和脂肪酸，此为特级初榨橄榄油与其他植物油超连续光谱差异的主要因素。

2.2 超连续光谱曲线相关系数在特级初榨橄榄油检测中的应用

皮尔逊相关系数公式如式(1)所示

$$\rho_{X,Y} = \text{corr}(X,Y) = \frac{\text{cov}(X,Y)}{\sigma_X\sigma_Y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{(n-1)\sigma_X\sigma_Y} \quad (1)$$

式(1)中，协方差 $\text{cov}(X,Y)$ 是反应随机变量 X 和 Y 相关程度的指标，若两变量同时变大或是变小，则两变量的协方差为正值，说明两变量正相关；若其中一变量随着另一变量的增加而变小，则两变量的协方差为负值，说明两变量负相

关。虽然协方差可反映出两个变量的相关性，但协方差值的大小难以度量两个随机变量的相关程度。为更好地度量不同变量间(不同光谱数据)的相关程度，在协方差的基础上除以两个变量的标准差，因此皮尔逊相关系数的取值在 -1 和 1 之间。当 $0 < \rho_{X,Y} < 1$ 时，表示正相关，当 $-1 < \rho_{X,Y} < 0$ 时，表示负相关，当 $\rho_{X,Y} = 0$ 时，表示两变量之间不存在线性相关关系。实验中采集 49 个样本的透射光谱和吸收光谱曲线，分别计算 49 个样本除噪后归一化的透射光谱和吸收光谱曲线皮尔逊相关系数，如图 6 所示。

图 6(a) 为 49 个样本除噪后归一化的透射光谱曲线皮尔逊相关系数雷达图，坐标范围图 6(b) 为 49 个样本除噪后归一化的透射光谱曲线皮尔逊相关系数伪彩色图；图 6(c) 为 49 个样本除噪后归一化的吸收光谱曲线皮尔逊相关系数雷达图，坐标范围图 6(d) 为 49 个样本除噪后归一化的吸收光谱曲线皮尔逊相关系数伪彩色图。

由图 6(a, b, c, d) 可以看出，不同种类样本间光谱的皮尔逊相关系数差异较大，同种类样本间光谱的皮尔逊相关系数差异较小，其中除噪后归一化的吸收光谱曲线皮尔逊相关系数显示不同橄榄油样本间光谱曲线皮尔逊相关系数均大于 0.901 1，其他种类植物油与橄榄油样本的光谱曲线皮尔逊相关系数在 0.172 2 ~ 0.899 0 之间。因此，可设 $\rho_{X,Y} = 0.901 1$ 为橄榄油的判别阈值，将未知样本与已知橄榄油样

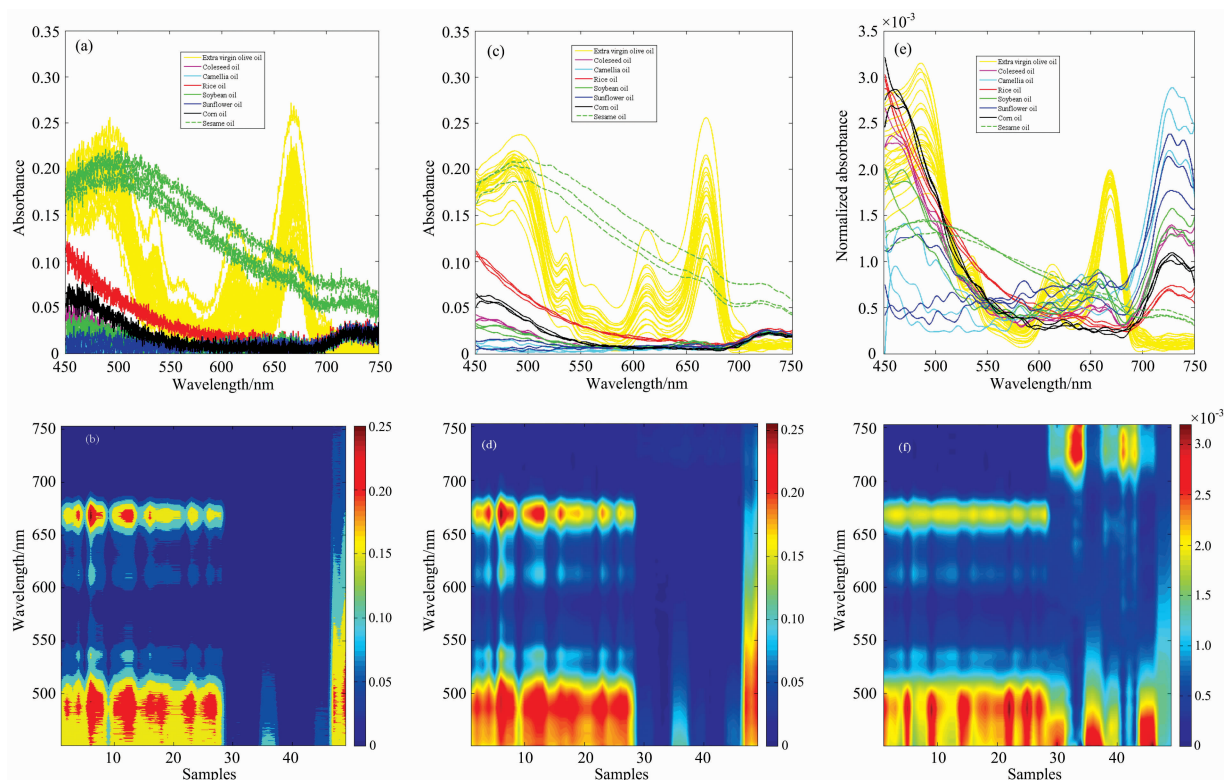


图 4 不同植物油样本的超连续激光吸收光谱

(a): 吸收光谱; (b): 吸收光谱等高线; (c): 数据处理后吸收光谱; (d): 数据处理后的等高线;
(e): 面积归一化后吸收光谱; (f): 面积归一化后的等高线

Fig. 4 The different samples of vegetable oil of the absorption spectrum based on supercontinuum lasers

(a): Absorption spectrum; (b): Absorption spectrum contour map; (c): Absorption spectrum after date preprocessing;
(d): Contour map after date preprocessing; (e): Absorption spectrum after area normalization; (f): Contour map after area normalization

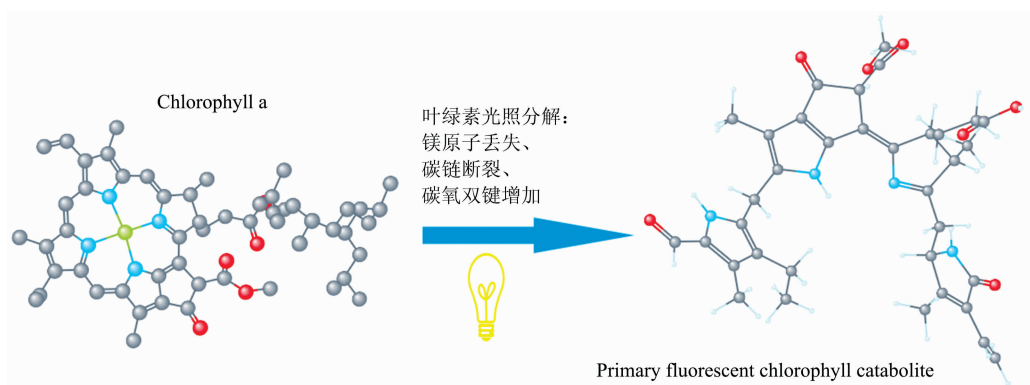


图 5 叶绿素 a 的分解代谢过程

注: 图 5 引自美国国家生物信息中心

Fig. 5 The decomposition and metabolism of chlorophyll

Note: Figure 5 is from the national bioinformatics center of the United States

本除噪后归一化的吸收光谱曲线皮尔逊相关系数对比并将 $\rho_{X,Y} > 0.901$ 1 作为橄榄油的识别依据, 图 6(d) 更为直观的说明透射光谱的皮尔逊相关系数优于吸收光谱的皮尔逊相关系数。

3 结论

采用超连续谱光源可以在极短的时间内获得满意的光谱信息, 与分光光度法相比, 本研究所设计的方案可有效缩短测量时间、简化操作流程、降低检测成本, 充分发挥实时性。

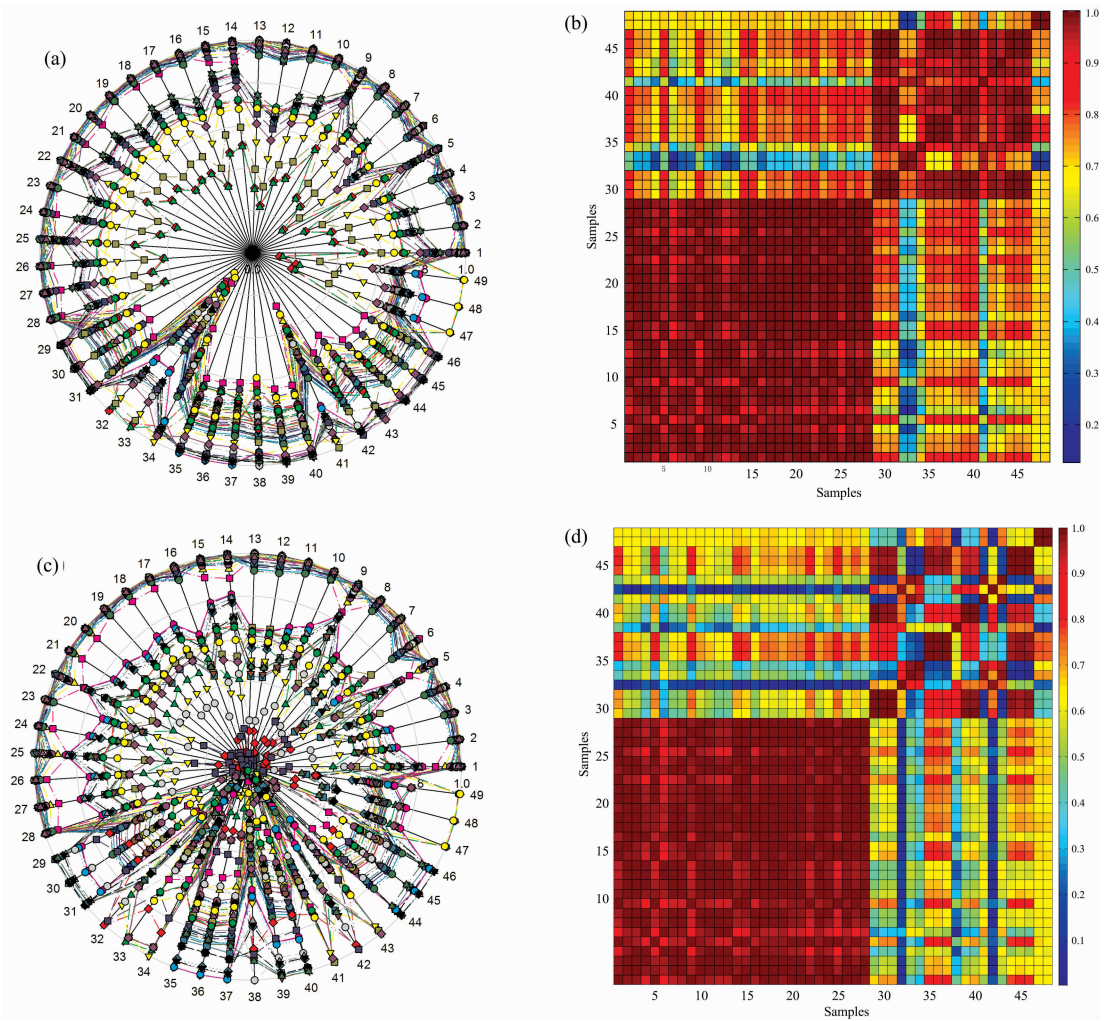


图 6 光谱曲线皮尔逊相关系数雷达和伪彩色图

(a): 透射光谱曲线皮尔逊相关系数雷达图; (b): 透射光谱曲线皮尔逊相关系数伪彩色图;
(c): 吸收光谱曲线皮尔逊相关系数雷达图; (d): 吸收光谱曲线皮尔逊相关系数伪彩色图

雷达图中的 49 个样本分别有与之对应的一维坐标轴并均匀分布在 360° 范围内, 不同编号的坐标轴上分布该编号样本与其他 48 个样本的皮尔逊相关系数。伪彩色图中两坐标轴均为样本编号, 不同样本间的透射光谱曲线皮尔逊相关系数用彩色表示

Fig. 6 The spectral curve Pearson correlation coefficient radar and pseudo-color map

(a): Pearson correlation coefficient radar map of transmission spectrum curve; (b): Pearson correlation coefficient pseudo color map of transmission spectrum curve; (c): Pearson correlation coefficient radar map of absorption spectrum curve; (d): Pearson correlation coefficient pseudo color map of absorption spectrum curve

Note: 49 samples in the radar map have corresponding one-dimensional coordinate axes and are evenly distributed within 360°, the pearson correlation coefficients of the numbered samples and the other 48 samples were distributed on the coordinate axes of different numbers. In the pseudo color image, the two axes are sample numbers. The pearson correlation coefficient of transmission spectrum curve between different samples is expressed in color

在同一种实验方案下, 采用超连续透射光谱的有效识别率低于超连续吸收光谱的有效识别率, 研究表明, 采用超连续谱光源、积分球和皮尔逊相关系数法相结合的技术方案可对橄榄油进行有效的检测。该研究对橄榄油的人工智能

快速实时检测技术具有一定的参考价值, 并对目前国内橄榄油市场乱象的整治和国内橄榄油市场的规范具有一定的应用价值。

References

[1] WU Xue-jun, TANG Ting(吴学君, 汤婷). China Oils and Fats(中国油脂), 2015, (12): 1.

- [2] ZHONG Cheng, XUE Ya-lin, WANG Xing-guo, et al(钟 诚, 薛雅琳, 王兴国, 等). Journal of the Chinese Cereals and Oils Association(中国粮油学报), 2014, (12): 77.
- [3] ZHANG Xin, YU Rui-xiang, FANG Xiao-ming, et al(张 欣, 于瑞祥, 方晓明, 等). China Oils and Fats(中国油脂), 2013, (3): 67.
- [4] Sales C, Cervera M I, Gil R, et al. Food Chemistry, 2017, 216: 365.
- [5] Torrecilla J S, Rojo E, Dominguez J C, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(3): 1679.
- [6] Hernández-Sánchez N, Lleó L, Ammari F, et al. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(5): 949.
- [7] Herrero A M, Ruiz-Capillas C, Pintado T, et al. Food Chemistry, 2017, 221: 1333.
- [8] Li Y, Fang T, Zhu S, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017.
- [9] Georgouli K, Del Rincon J M, Koidis A. Food Chemistry, 2017, 217: 735.
- [10] Moudache M, Nerín C, Colón M, et al. Food Chemistry, 2017, 229: 98.
- [11] Alonso-Rebollo A, Ramos-Gómez S, Busto M D, et al. Food Chemistry, 2017, 232: 827.
- [12] Uncu A T, Uncu A O, Frary A, et al. Food Chemistry, 2017, 221: 1026.

Rapid Detection of Extra Virgin Olive Oil Based on Supercontinuum Spectroscopy

WANG Hong-peng, WAN Xiong*, YUAN Ru-jun

Key Laboratory of Space Active Opto-Electronics Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

Abstract As a kind of cold pressed vegetable oil, extra virgin olive oil is abundant in unsaturated fatty acids and polyphenols. Therefore, the problem of olive oil adulteration is also one of the most serious problems in the industry. China's consumption of olive oil is increasing day by day, the domestic olive oil market is more chaotic, and the phenomenon of adulteration and counterfeiting is emerging in an endless stream. From the overseas import of olive oil to the domestic secondary packaging, there may be human interference and quality counterfeiting. If it is not effectively monitored and stopped, the national health and property will be affected. If the traditional chemical analysis method is used to obtain all the information of ingredients, it will increase the detection cycle, which is not conducive to the rapid circulation of goods, and it is a loss for manufacturers and consumers. In order to deal with the complex and changeable adulteration technology of olive oil and the shortage of qualified olive oil testing institutions in China, this paper proposes a rapid detection method based on supercontinuum Spectra of extra virgin olive oil, which provides the possibility for rapid identification. It studies and selects extra virgin olive oil, rapeseed oil, tea oil, sesame oil, rice oil, sunflower oil, corn oil and soybean oil as the research object, the supercontinuum spectra of each kind of vegetable oil were collected and the preliminary spectral data were preprocessed. Finally, the Pearson correlation coefficients of supercontinuum spectra between different samples were calculated and used as the main basis for the discrimination of extra virgin olive oil. The experimental results show that the Pearson correlation coefficients of supercontinuum spectra of different samples are more than 0.901 1, while those of supercontinuum spectra of extra virgin olive oil and other kinds of vegetable oil are between 0.172 2 and 0.899 0. The results show that the Pearson correlation coefficient of 0.901 1 is used as the detection threshold to distinguish the extra virgin olive oil and other vegetable oil, which can achieve fast and real-time accurate detection and recognition. Compared with the absorption and transmission spectrum of spectrophotometer, the biggest advantage of this technology lies in the short collection period and rich spectrum fingerprint features, which are manifested by the collection time of spectrum exposure being only 100 ms, and the rich spectrum fingerprint features as the unique fluorescence spectrum of various fluorescent active substances. In addition, the application of supercontinuum light source is extended to the field of food safety detection technology. The device is simple and easy to be popularized, which has certain research significance for the detection and market specification of olive oil in China.

Keywords Supercontinuum spectrum; Extra virgin olive oil; Integrating sphere; Visible spectrum; Vegetable oil

(Received Jul. 15, 2017; accepted Feb. 5, 2018)