

基于便携式拉曼光谱的进口散装橄榄油品质现场快速无损鉴别方法

马金鸽¹, 杨巧玲², 邓晓军^{1*}, 时逸吟¹, 古淑青¹, 赵超敏¹, 于永爱³, 张峰⁴

1. 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心, 上海 200135
2. 上海大学生命科学学院, 上海 200444
3. 上海如海光电科技有限公司, 上海 201201
4. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176

摘要 随着食品全球产业链的整合和大众生活水平提高, 进口植物油在日常饮食中占比逐步增加, 具有丰富营养价值的橄榄油在植物油产品中备受关注。在进口散装橄榄油的跨境运输和通关过程中, 由于环境、温度和时间等因素的影响, 分仓储运的橄榄油中不饱和脂肪酸可能发生氧化, 以及初榨橄榄油中果肉碎渣沉淀在多次换仓时进行累积, 导致橄榄油不同分仓和同一仓位不同位置的植物油品质出现较大差异, 给橄榄油口岸现场的抽样监管和质量评价带来较大困扰。针对散装橄榄油现场快速品质评价的需求, 在偏最小二乘法的基础上, 将拉曼响应强度转换为向量空间角度值, 建立橄榄油品质指标分析预测模型, 针对不同抽样点样本进行橄榄油品质的快速现场预判, 确保散装橄榄油在进出口环节的精准监管。首先采用传统方法分别测定经过 220, 240 和 260 °C 温度下, 加热不同时间的橄榄油的酸价、过氧化值和亚麻酸的实测值, 同时采用便携式拉曼光谱仪检测对应油样的拉曼光谱, 通过平滑滤波求导等手段对光谱数据进行预处理, 采用偏最小二乘法及角度度量法, 对橄榄油的酸价、过氧化值、亚麻酸三种指标进行建模分析, 两种方法建立的指标模型相关系数均达到 0.99 以上, 其中角度度量法的相对误差范围不超过 -5.43%。在进口散装橄榄油中随机抽取七个不同的样品进行验证, 角度度量法建立的三种模型预测结果均方根误差分别为 0.025 8, 0.222 8 和 17.064 1, 相对误差范围在 -4.71%~5.98% 之间, 结果显示角度度量法建立的模型更准确, 具有更好的预测性及稳定性。该方法可应用于进口散装橄榄油品质的现场快速品质鉴别, 提升口岸现场监管环节质量评价的精准性, 为进出口散装橄榄油质量综合评价提供技术保障。

关键词 便携式拉曼; 现场无损检测; 橄榄油; 品质指标

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2789-06

引言

橄榄油是利用冷榨等物理压榨方法直接从油橄榄鲜果中提取的油脂, 含有丰富的不饱和脂肪酸、维生素、 β -谷甾醇、类胡萝卜素、角鲨烯等天然营养成分^[1], 被广泛应用于食品、医药、日化等行业^[2], 由于其丰富的营养价值, 我国橄榄油的进口和销量逐年增加, 其中以进口散装报关为主要形式之一。在跨境散装集运过程中, 受储藏环境、时间和温度等诸多因素影响, 橄榄油中果肉碎末发生沉淀和累积, 同时不饱和脂肪酸易发生氧化、酸败, 产生初级氧化产物和次级

氧化产物, 甚至是致癌物质, 降低品质, 危害消费者的健康^[3]。由于散装油轮分仓数量多, 导致不同分仓甚至同一分仓不同位置的植物油品质存在较大差异, 由于散装油轮货重动辄上万吨, 产品货值高, 急需一种在口岸监管现场进行品质快速鉴别的技术手段, 确保对整批油品质在科学评判的基础上快速通关。

按照现行橄榄油产品国家标准进行品质质量鉴别时, 通常进行气味、滋味、色泽等感官评价以及酸价、不饱和脂肪酸等常规关注品质指标的分项检测^[4], 其中酸价、过氧化值、亚麻酸等分别测定受存放时间及仓储环境影响而产生的一级氧化产物和二级氧化产物, 可以直观快速的反映出油脂

收稿日期: 2020-08-19, 修订日期: 2021-01-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603503), 长三角科技合作项目(19395810100), 上海市农业领域项目(19391901500), 上海市技术标准专项(18DZ2201200)资助

作者简介: 马金鸽, 女, 1993年生, 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心研究助理 e-mail: 15678092339@163.com

* 通讯作者 e-mail: xjdeng@yeah.net

的氧化程度,是评价油脂品质优劣的重要指标^[5]。目前对散装橄榄油的酸价、过氧化值、不饱和脂肪酸等进行检测时,传统方式主要是进行分仓抽样后送实验室进行检验,方法包括氧化还原滴定法、气相色谱法^[6]、电极法^[7]等,这些方法样品前处理过程复杂,操作繁琐且耗时长^[8],产生较高的现场仓储成本及监管成本。近年来,一些无损检测技术以及小型便捷仪器发展迅速,具有样品无需前处理或前处理过程简单,分析速度快等优点,采用便携类光谱仪器进行橄榄油品质检测,可以在油船和码头等口岸监管现场对橄榄油抽检样品进行实时快速评价,确保整个抽取样品的代表性和针对性,提升对整批次橄榄油质量监管的科学性。

本文采用便携式拉曼设备采集了不同加热温度、加热时长下初榨橄榄油的光谱数据,使用产品标准中指定的氧化还原滴定法和脂肪酸内标法等经典方法获得对应橄榄油的酸价、过氧化值、亚麻酸的实测值,采取偏最小二乘法(PLS)和角度度量算法(VAPLS)分别对光谱数据和品质指标进行建模,并随机抽取 7 个不同类型进口散装橄榄油样本对模型进行了验证,判断方法的稳定性和准确性。该方法无需前处理,通过光谱数据建模来预测橄榄油的品质指标,进行橄榄油氧化程度和品质的快速检测,可应用于散装橄榄油口岸现场品质指标实时评价,确保进出口大宗散装植物油监管的科学性。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

特级初榨橄榄油(市售某品牌特级初榨橄榄油);异丙醇(AR);乙醚(AR);百里香酚酞(AR);氢氧化钠滴定溶液标准物质($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);冰乙酸(AR);三氯甲烷(AR);碘化钾(AR);硫代硫酸钠滴定溶液标准物质($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);可溶性淀粉(AR);十一碳酸甘油三酯(AR);正己烷(AR);氢氧化钾(AR);甲醇(AR)。

1.2 仪器

便携式拉曼光谱仪(SEED 3000,上海如海光电科技有限公司);精密电子天平(德国 Sartorius 公司);涡旋混合器(VORTEX-GENIE2,美国 Scientific Industries 公司);Eppendorf 5810R 离心机(20050647GZ,德国 Eppendorf 公司);气相色谱仪(7890A,安捷伦科技有限公司);集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,上海力辰邦西仪器科技有限公司);酸碱滴定管。

1.3 方法

1.3.1 建模样本的制备

据研究^[9]表明,橄榄油在 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热条件下,橄榄油酸价缓慢上升,说明在此加热条件下,橄榄油开始发生氧化反应,而 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热条件下酸价快速上升,说明氧化反应出现加速现象,而当加热条件为 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,橄榄油中的多不饱和脂肪酸急剧下降,处于不稳定状态^[10]。为了确保样本的稳定性和品质指标的范围,实验取 2 L 橄榄油倒入恒温加热磁力搅拌器中,在 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 9 h,第一个样本加热 1 h 后取出,之后每隔 0.5 h 取样,测量该温度下样品的酸价,发现

该温度下加热后酸价变化范围不大,提高加热温度,另取两份 2 L 橄榄油在 240 和 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别加热 9 和 8 h,每隔 0.5 h 取样,收集共 51 份样本,将样本 S1—S51 冷却至室温备用。

1.3.2 模型建立及分析方法

(1)采用国标 GB23347 中规定的检验方法确定橄榄油样本为特级初榨橄榄油^[11-12]。

(2)分别采用国标 GB5009.229—2016 中的冷溶剂指示剂滴定法、GB5009.227—2016 中滴定法和 GB5009.168—2016 中内标法测定样本的酸价、过氧化值及亚麻酸,其中气相色谱采用毛细管色谱柱,聚二氰丙基硅氧烷强极性固定相, $100 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.2 \mu\text{m}$,程序升温:初始温度 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,持续 13 min; $100 \sim 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保持 6 min; $180 \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $1 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保持 20 min; $200 \sim 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $4 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保持 10.5 min。载气为氮气,进样体积 $1 \mu\text{L}$ 。为减少误差,每一样本同一指标重复测定三次,取平均值。

(3)采集样本拉曼光谱。室温环境下,将样本 S1—S51 分别置于测量瓶中,采集相应拉曼光谱数据,每份采集 3 次,取平均。拉曼采集参数:激光光源波长 785 nm,功率 200 mW,积分时间 300 ms。

(4)采用主成分分析法^[13]对校正集进行分析,选取最佳主成分数,对样本拉曼光谱数据进行算法分析计算,将响应强度转换为角度值^[14],采用偏最小二乘法及角度度量法,结合最佳主成分数,分别建立橄榄油品质预测模型。

(5)模型预测结果与实测值对比,通过线性相关系数(R^2)、均方根误差(RMSE)及相对误差进行模型效果评价。

2. 结果与讨论

2.1 油样品质检测

通过不同温度恒温加热橄榄油得到 51 个样本,分别检测每个油样的酸价、过氧化值和亚麻酸,变化趋势如图 1 所示。

由图 1 可知,随加热时长的增加,油样酸价在 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下基本稳定不变, $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 4 h 以后呈上升趋势, $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下加热 1.5 h 后迅速上升,加热过程酸价整体范围在 $0.36 \sim 1.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间;油样过氧化值整体均显示为波动状态,且 $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的值明显高于 220 与 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$,实测值范围在 $1.95 \sim 5.46 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;而亚麻酸含量处于不断下降趋势,且温度越高,加热时间越长,含量越低,处于 $35 \sim 1109 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 之间。油样品质变化趋势和文献^[15]中得到的结论基本一致,即在高温加热条件下,橄榄油中不饱和脂肪酸发生一级氧化,产生氢过氧化物,在 $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 4 h 以后酸价开始明显增长,说明此时橄榄油开始初步发生二级氧化,部分氢过氧化物不稳定分解成醛和酮,随即氧化生成酸,导致酸价升高,过氧化值降低,而在 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,由于温度过高,氢过氧化物基本分解完全,此时过氧化值降低到与 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下持平,而亚麻酸由于在加热过程中不断的氧化分解,含量一直呈降低趋势。

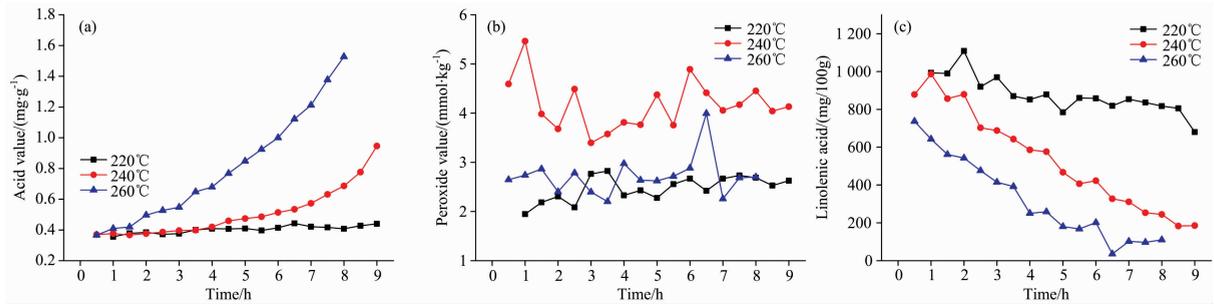


图 1 橄榄油加热的品质指标变化趋势图

(a): 酸价变化; (b): 过氧化值变化; (c): 亚麻酸变化

Fig. 1 Trend chart of quality indicators of olive oil heating

(a): Change in acid value; (b): Change in peroxide value; (c): Change in linolenic acid

2.2 样本拉曼光谱分析

选取未加热的橄榄油及分别在 220, 240 和 260 °C 下加热 4 h 的油样进行拉曼光谱图分析对比, 如图 2 所示。

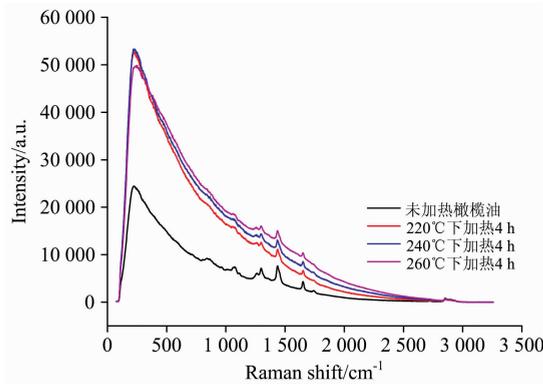


图 2 不同处理条件下橄榄油的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of olive oil under different processing conditions

由图 2 可知, 油样特征峰集中在 800~1 800 和 2 800~

3 000 cm^{-1} 波段范围内, 随着加热温度的升高, 在 800~1 800 cm^{-1} 的特征峰响应强度明显增大, 而 2 800~3 000 cm^{-1} 处特征峰强度基本没有变化。

2.3 建立品质指标分析模型

2.3.1 建模样本确定

在全部样本中指标范围内随机分散选取 10 个样本作为验证集, 剩余样本作为校正集样本。

2.3.2 橄榄油品质指标模型的建立

分别采用偏最小二乘法(PLS)、角度度量法(VAPLS)建立橄榄油酸价、过氧化值、亚麻酸等三个品质指标的分析模型。本文首先对未经处理的校正集、验证集进行分析, 对校正集进行主成分分析降维, 根据二阶差分序列确定最佳主成分数为 11。将校正集光谱数据作为自变量(X), 酸值、过氧化值、亚麻酸的真实值作为因变量(Y), 进行偏最小二乘回归以及角度度量法运算, 分别建立橄榄油的三种品质指标分析模型, 采用预测值与真实值之间的线性相关系数(R^2)、均方根误差(RMSE)及相对误差进行模型的预测性能进行评价, 其中 R^2 越接近 1, RMSE 和相对误差越小, 说明模型的准确性和稳定性越好。结果如表 1 所示。

表 1 全光谱下模型评价结果

Table 1 Model evaluation results under full spectrum

方法	品质指标	校正集			验证集		
		R^2	RMSE	相对误差范围/%	R^2	RMSE	相对误差范围/%
PLS	酸价	0.992 7	0.025	-9.33~10.12	0.939 6	0.073 3	-15.50~26.14
	过氧化值	0.917 7	0.187 4	-11.25~14.28	0.702 7	0.341 8	-25.81~19.61
	亚麻酸	0.998 9	9.919 3	-3.33~7.04	0.890 3	89.877 5	-18.70~139.77
VAPLS	酸价	0.992 7	0.025 5	-14.00~10.04	0.844 6	0.128 1	-105.30~22.53
	过氧化值	0.911 3	0.258 4	-17.00~11.42	0.904 3	0.235 7	14.80~21.30
	亚麻酸	0.952 0	65.416 4	-60.42~42.85	0.809 2	32.454 9	-34.61~172.03

由表 1 可以看出, 当对未经处理的全光谱波段进行橄榄油酸价、过氧化值、亚麻酸等品质指标模型分析时, PLS 方法计算的校正集的相关系数分别为 0.992 7, 0.917 7 和 0.998 9, 而相对误差均比较大; VAPLS 建立的校正集的相关系数分别为 0.992 7, 0.911 3 和 0.952 0, 其中亚麻酸的相对误差高达 60.42, 说明此时两种方法建立的模型缺乏稳定

性, 预测能力较低。

已由图 2 可知, 橄榄油样品的特征峰集中在 800~1 800 和 2 800~3 000 cm^{-1} 波段范围内, 截取样本光谱该特征波段作为建模数据, 分别通过一阶导(D1)、二阶导(D2)、多元散射校正(MSC)、标准正态变换(SNV)等方法对已截取的光谱进行预处理, 分别建立模型, 其中经过一阶导处理后的光谱

建立模型效果最佳, 结果如表 2 所示。

由表 2 可看出, 经过预处理后的光谱建立的模型稳定性大幅提升, 酸价、过氧化值、亚麻酸等 PLS 方法校正集模型的相关系数分别达到 0.998 8, 0.995 4 和 0.998 2, 亚麻酸的相对误差在 $-9.92 \sim 9.34$ 范围内, 第一种方法建模更优, 而酸价及过氧化值模型的均方根误差均降低, 效果更好; VA-

PLS 建立的校正集的相关系数分别为 0.995 7, 0.998 6 和 0.992 9, 相对误差范围在 $-5.43\% \sim 4.60\%$ 之间, 效果优于 PLS 方法, 建立的模型更稳定, 预测能力更佳。两种方法模型的预测值和实际值的散点关系图如图 3 所示, 可以看出, 模型数据稳定的分布在回归线上。

表 2 光谱预处理后的模型评价结果

Table 2 Model evaluation results after spectral preprocessing

方法	品质指标	校正集			验证集		
		R^2	RMSE	相对误差范围/%	R^2	RMSE	相对误差范围/%
PLS	酸价	0.998 8	0.013 0	$-5.36 \sim 4.10$	0.993 1	0.019 8	$-8.45 \sim 7.41$
	过氧化值	0.995 4	0.060 8	$-3.46 \sim 4.50$	0.989 8	0.100 9	$-7.43 \sim 6.35$
	亚麻酸	0.998 2	13.334 1	$-9.92 \sim 9.34$	0.983 8	37.407 4	$-12.42 \sim 8.19$
VAPLS	酸价	0.995 7	0.022 0	$-5.43 \sim 4.60$	0.992 5	0.023 5	$-4.81 \sim 4.37$
	过氧化值	0.998 6	0.030 9	$-2.04 \sim 3.41$	0.994 6	0.076 6	$-5.00 \sim 3.42$
	亚麻酸	0.992 9	19.767 6	$-4.51 \sim 4.46$	0.994 2	25.074 4	$-3.90 \sim 4.35$

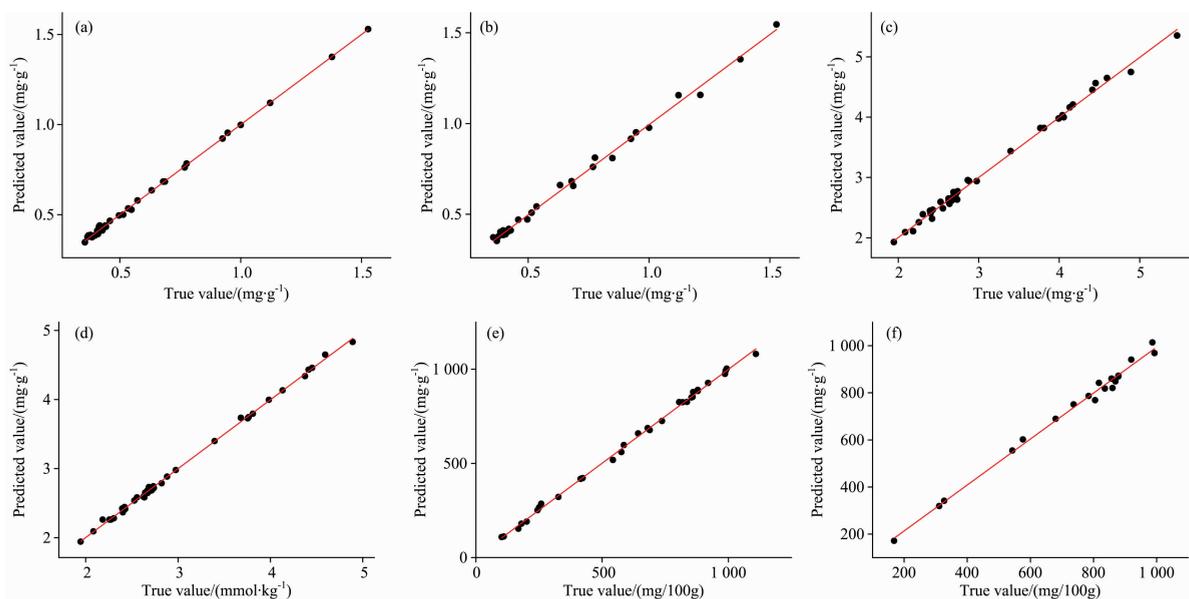


图 3 校正集预测值与实际值之间的关系

(a): PLS 法酸价校正集; (b): VAPLS 法酸价校正集; (c): PLS 法过氧化值校正集

(d): VAPLS 法过氧化值校正集; (e): PLS 法亚麻酸校正集; (f): VAPLS 法亚麻酸校正集

Fig. 3 The relationship between the predicted value and the actual value of the calibration set

(a): The acid value correction set of the PLS method; (b): The acid value correction set of the VAPLS method;

(c): Peroxide value correction set of PLS method; (d): Peroxide value correction set of VAPLS method;

(e): Linolenic acid correction set of PLS method; (f): Linolenic acid correction set of VAPLS method

2.3.3 模型准确性评价

在进口散装橄榄油中随机抽取 7 份样本, 分别采集其拉曼光谱, 并用 1.3.2 中的分析方法, 将光谱数据作为验证集带入模型计算其酸价、过氧化值、亚麻酸的预测值, 各结果如表 3—表 5 所示。

由表 3—表 5 可以看出, 两种方法建立模型的预测结果对比下, VAPLS 法酸价、过氧化值、亚麻酸预测值和实测值非常接近, 模型的均方根误差分别为 0.025 8, 0.222 8 和

17.064 1, 相对误差范围分别在 $-4.71\% \sim 5.34\%$, $-4.24\% \sim 3.17\%$, $-1.28\% \sim 5.98\%$ 之间, 结果表明此模型预测精度高、稳定性好, 相比 PLS 方法更稳定, 预测结果更准确。拉曼光谱结合 VAPLS 法, 可以无需配制溶液, 耗时短、操作难度低, 在无损的前提下, 能真正实现进口散装橄榄油酸价、过氧化值、亚麻酸等品质的现场快速无损鉴别。

表3 酸价模型评价结果

Table 3 Evaluation results of acid value model

样品	酸值/(mg·g ⁻¹)				
	实测值	预测值 (PLS)	相对误差 /%	预测值 (VAPLS)	相对误差 /%
1	0.724 8	0.686 3	-5.32	0.690 7	-4.71
2	0.588 5	0.544 2	-7.54	0.608 8	3.44
3	0.389 1	0.383 7	-1.40	0.378 3	-2.78
4	0.528 4	0.601 9	13.91	0.508 7	-3.73
5	0.679 8	0.670 0	-1.44	0.657 3	-3.32
6	0.522 7	0.544 9	4.25	0.545 8	4.42
7	0.538 9	0.514 7	-4.51	0.567 7	5.34
RMSE		0.041 3		0.025 8	

表4 过氧化值模型评价结果

Table 4 Model evaluation results of peroxide value

样品	过氧化值/[g·(100 g) ⁻¹]				
	实测值	预测值 (PLS)	相对误差 /%	预测值 (VAPLS)	相对误差 /%
1	5.224 0	5.570 2	6.63	5.111 4	-2.16
2	5.427 2	4.965 5	-8.51	5.196 9	-4.24
3	2.206 3	2.259 1	2.40	2.189 6	-0.76
4	5.917 0	5.846 5	-1.19	6.036 6	2.02
5	7.383 9	7.616 3	3.15	7.606 1	3.01
6	5.299 2	5.142 2	-2.96	5.350 9	0.98
7	4.363 3	4.592 4	5.25	4.501 4	3.17
RMSE		0.305 9		0.162 8	

表5 亚麻酸模型评价结果

Table 5 Model evaluation results of linolenic acid

样品	亚麻酸/[mg·(100 g) ⁻¹]				
	实测值	预测值 (PLS)	相对误差 /%	预测值 (VAPLS)	相对误差 /%
1	869.681	890.111	2.35	891.425	2.50
2	890.074	929.070	4.38	943.282	5.99
3	881.528	869.104	-1.41	913.661	3.65
4	837.253	869.983	3.91	878.404	4.91
5	856.288	917.450	7.14	888.411	3.75
6	985.232	925.638	-6.05	974.550	-1.08
7	886.793	910.629	2.69	890.081	0.37
RMSE		23.298 5		17.064 1	

储存时间过长而导致品质变化等问题,提供一种可在口岸现场进行快速品质检测方法,采用便携式拉曼光谱仪结合基于偏最小二乘法的角度度量化学计量学算法,对橄榄油的酸值、过氧化值、亚麻酸三个关键品质指标进行建模分析,得到的三种模型校正集相关系数均大于0.99;采用模型对7份散装进口橄榄油进行检测,VAPLS法模型均方根误差分别为0.025 8,0.222 8和17.064 1,效果均优于PLS模型。

相较于传统检测手段,拉曼光谱法具有样品无需前处理过程,耗时短、操作难度小等优势,本方法采用的化学计量学手段有效的消除了光谱测量的乘性效应,模型更具稳定性和准确性,单个样品测量的过程不超过1 min,适用于进口散装橄榄油品质的快速品质鉴别,提高大宗散装产品口岸通关效率,为后续的进口橄榄油的监管科学性以及抽样准确性提供相应的技术手段。

3 结论

针对进口大宗散装橄榄油不同分仓内因仓储环境差异及

References

- [1] Foscolou A, Critselis E, Panagiotakos D. *Maturitas*, 2018, 118: 60.
- [2] WANG Cheng-zhang, CHEN Qiang, LUO Jian-jun, et al(王成章, 陈强, 罗建军, 等). *Biomass Chemical Engineering(生物质化学工程)*, 2013, 47(2): 41.
- [3] DU Xin, SUN Xiao-rong, LIU Cui-ling, et al(杜馨, 孙晓荣, 刘翠玲, 等). *China Brewing(中国酿造)*, 2019, 38(12): 171.
- [4] GB23347-2009. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局)
- [5] ZHOU Ling-ling, YAO Zhi-xiang, SU Hui, et al(周玲玲, 姚志湘, 粟晖, 等). *China Oils and Fats(中国油脂)*, 2016, 41(4): 96.
- [6] Hewavitharana G, Perera D N, Navaratne S B, et al. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(8): 6865.
- [7] TAO Sha, WANG Wei, CHEN Fu-sheng, et al(陶莎, 王玮, 陈复生, 等). *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association(中国粮油学报)*, 2015, 30(1): 129.
- [8] LIU Fang, WANG Chao, YANG Ju, et al(刘芳, 王超, 杨菊, 等). *Journal of Food Safety & Quality(食品安全质量检测学报)*, 2019, 10(14): 4478.
- [9] Santos C S P, Cruz R, Cunha S C, et al. *Food Research International*, 2013, 54(2): 2016.
- [10] WU Xin-ling, WANG Feng-ling, GUAN Wen-qiang(伍新龄, 王凤玲, 关文强). *Journal of Anhui Agricultural Sciences(安徽农业科学)*, 2014, 42(27): 9522.
- [11] Jiang H, Liu T, Chen Q. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 240: 118620.
- [12] Songül Kesen. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 2019, 23(3): 335.
- [13] YAO Zhi-xiang, JIAN Hua-li, LIU Huan-bin(姚志湘, 蹇华丽, 刘焕彬). *Journal of South China University of Technology · Natural Science Edition(华南理工大学学报·自然科学版)*, 2007, (1): 123.

- [14] YAO Zhi-xiang, SUN Zeng-qiang, SU Hui, et al(姚志湘, 孙增强, 粟 晖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(2): 419.
- [15] YANG Ming, SHAO Peng, SHEN Gan-ni, et al(杨 明, 邵 鹏, 沈甘霓, 等). Analytical Instrumentation(分析仪器), 2018, (2): 138.

On-Site Rapid and Non-Destructive Identification Method for Imported Bulk Olive Oil Quality Based on Portable Raman Spectroscopy

MA Jin-ge¹, YANG Qiao-ling², DENG Xiao-jun^{1*}, SHI Yi-yin¹, GU Shu-qing¹, ZHAO Chao-min¹, YU Yong-ai³, ZHANG Feng⁴

1. Technical Center for Animal Plant and Food Inspection and Quarantine, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China

2. School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China

3. Shanghai Oceanhood Opto-electronics Tech Co., LTD., Shanghai 201201, China

4. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China

Abstract With the integration of the global food industry chain and the improvement of people's living standards, the proportion of imported vegetable oil in the daily diet has gradually increased. Olive oil with rich nutritional value has attracted much attention in vegetable oil products. During the cross-border transportation and customs clearance of imported bulk olive oil, due to the influence of factors such as environment, temperature and time, the unsaturated fatty acids in the olive oil transported in storage may be oxidized. The pulp residue in the virgin olive oil may precipitate in The accumulation of multiple warehouse exchanges has resulted in large differences in the quality of vegetable oil in different locations of the olive oil warehouses and in the same warehouse, which has caused great difficulties for the on-site sampling supervision and quality evaluation of olive oil ports. In response to the need for rapid quality evaluation of bulk olive oil on-site, this paper converts the Raman response intensity into a vector space angle value based on the partial least square method, establishes an olive oil quality index analysis and prediction model, and conducts olive oil based on samples from different sampling points. The fast on-site prediction of quality ensures the precise supervision of bulk olive oil in the import and export links. Firstly, the traditional method is used to measure the acid value, peroxide value and linolenic acid value of olive oil heated for different durations at 220, 240 and 260 °C respectively. At the same time, a portable Raman spectrometer is used to detect the corresponding oil sample. Mann spectroscopy, preprocessing the spectral data by means of smoothing filtering and derivation, combining the partial least squares method and the angle measurement method to model and analyze the acid value, peroxide value, and linolenic acid of olive oil. The correlation coefficients of the index models established by the method are all above 0.99, and the relative error range of the angle measurement method does not exceed -5.43% . Seven different samples were randomly selected from imported bulk olive oil for verification. The root means square errors of the three models established by the angle measurement method were 0.025 8, 0.222 8, and 17.064 1 respectively, and the relative error range was $-4.71\% \sim 5.98\%$. The results show that the model established by the angle measurement method is more accurate, with better predictability and stability. This method can be applied to the on-site rapid quality identification of imported bulk olive oil quality, improve the quality evaluation of the port on-site supervision link, and provide technical guarantee for the comprehensive evaluation of imported and exported bulk olive oil quality.

Keywords Portable Raman spectrometer; On-site non-destructive testing; Olive oil; Quality index

(Received Aug. 19, 2020; accepted Jan. 8, 2021)

* Corresponding author