

# 基于光学特性的初榨橄榄油掺假度便携式分析仪设计与试验

赵庆典, 马芸芸, 杨冕清, 汪国政, 陈百超, 刘大洋\*

(东北林业大学计算机与控制工程学院, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 针对国内愈来愈严重的橄榄油掺假问题, 该研究研发了一种基于光学特性检测技术的特级初榨橄榄油掺假度无损检测仪。以8个产地的玉米油、花生油、菜籽油和大豆油为掺假油制备了339份掺假质量分数分别为0%、1%、3%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%和60%的掺假特级初榨橄榄油样本, 采用连续投影算法分析了橄榄油掺假检测特征波长的分布情况, 最终选取包含18个波段的多通道光谱传感器, 根据特级初榨橄榄油的物理特性, 设计了一种便携、低成本的橄榄油掺假检测仪器。利用研发装置采集的掺假油光谱数据分别建立了反向传播(back propagation, BP)神经网络、支持向量回归(support vector regression, SVR)和基于偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)的橄榄油掺假率定量分析模型。结果表明, 建立的SVR模型结果最优, 其校正集和验证集决定系数分别为0.989和0.965, 均方根误差分别为0.020和0.037。为进一步评估检测装置的稳定性和准确性, 使用平均变异系数分析了特级初榨橄榄油掺假样本的测定结果, 并通过预测结果与实际掺假浓度值进行残差分析, 结果表明所研制的橄榄油掺假度分析装置对橄榄油掺假分析检测的稳定性与精度均满足现场实时检测需求。

**关键词:** 无损检测; 传感器; 橄榄油; 掺假率

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202404116

中图分类号: TN216

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-18-0321-08

赵庆典, 马芸芸, 杨冕清, 等. 基于光学特性的初榨橄榄油掺假度便携式分析仪设计与试验[J]. 农业工程学报, 2024, 40(18): 321-328. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202404116 <http://www.tcsae.org>

ZHAO Qingdian, MA Yunyun, YANG Mianqing, et al. A portable analyzer for the adulteration degree of extra virgin olive oil using optical properties[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(18): 321-328. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202404116 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

中国作为全球主要的食用油消费国之一, 对高品质的特级初榨橄榄油(extra virgin olive oil, EVOO)需求日益增长。随着人们健康意识的提高, EVOO因具有丰富的营养价值和有益健康的功效受到越来越多消费者的青睐。然而, 在巨大利益的驱使下, 掺假现象也愈加严重, 不法商贩向高档橄榄油中掺假低价食用油以降低成本, 进而获得更高的利润。根据美国药典委员会食品欺诈数据库统计, 1980年至2018年间, 全球食品掺假事件中食用油占比达22.2%<sup>[1]</sup>, 其中橄榄油是主要的食用油掺假对象。由于中国油橄榄种植规模小, 且加工技术相对落后, 油橄榄出油率低, 需大量进口橄榄油以满足不断增长的市场需求。2021年中国橄榄油进口量为46 620.8 t, 进口金额为18 382.1万美元(<https://www.chinabaogao.com/baogao/202309/666248.html>)。

针对愈来愈严重的EVOO掺假现象, 需提供一种快速、有效的掺假度检测方法和装置<sup>[2]</sup>。目前, 国内外对

食用植物油掺假检测方法包括气相色谱法<sup>[3-4]</sup>、液相色谱法<sup>[5]</sup>、气质联用法<sup>[6]</sup>、核磁共振法<sup>[7-9]</sup>等。然而, 这些方式存在样品预处理繁琐、仪器设备价格高昂、操作专业性强且复杂、分析速度迟缓等问题, 难以满足实时和现场监测的需求<sup>[10-11]</sup>。可见/近红外光谱技术凭借操作简单、检测速度快、无损伤检测、无需样品预处理的特点, 被广泛应用于食用油掺假分析<sup>[12-14]</sup>。

橄榄油的掺假方式一般是在高价橄榄油中添加玉米油、大豆油、花生油、榛子油、棕榈油等价格便宜的植物油<sup>[12]</sup>。PAN等<sup>[15]</sup>利用手持式红外光谱仪, 建立了一种EVOO与其他廉价植物油(菜籽油、花生油、玉米油、大豆油和葵花籽油)掺杂的筛选方法, 利用偏最小二乘法预测模型使用手持式红外光谱仪可以预估掺假油的含量在5%~45%, 误差在3%以内。MENDES等<sup>[16]</sup>应用近红外光谱技术结合PLS方法建立EVOO掺杂大豆油的掺假含量预测模型, 此模型的决定系数为0.998, 预测均方根误差为1.76。其对预测值与真值进行单变量配对t检验, P值为0.103。VANSTONE等<sup>[17]</sup>对橄榄油中掺杂廉价食用油进行检测研究。利用主成分分析法最低可准确鉴别掺假2.7%玉米油的橄榄油。JIMÉNEZ等<sup>[18]</sup>应用近红外光谱技术鉴别橄榄油掺假, 采用偏最小二乘-线性判别分析方法建立分类模型, 分类正确率达100%。但这些成果目前仍属于实验室研究阶段, 且掺假研究种类比较单一, 无法应用到实际的检测当中。目前, 可见/近红外光谱分析技术已被用于开发便携式检测仪器, 如对苹

收稿日期: 2024-04-17 修订日期: 2024-06-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(32202147); 中国博士后基金项目(2021M690573); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572020BF05)

作者简介: 赵庆典, 研究方向为智能化检测与技术。

Email: 17861006271@163.com

\*通信作者: 刘大洋, 副教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为农产品智能化检测与技术。Email: ldy333ldy@163.com

果, 猕猴桃, 牛奶, 猪肉, 茶叶等农产品的品质检测<sup>[19-23]</sup>。然而以上研究中开发的仪器成本较高且体积庞大, 只适用于某些研究机构或大型油制品公司的实验室中使用, 无法满足现场快速检测。

本研究针对中国 EVOO 掺假现象现场实时检测需求, 基于多光谱传感器及橄榄油的物理特性设计一种检测速度快、结果可靠、便于现场应用的 EVOO 掺假检测仪。并以 3 个产地 EVOO 和 8 种廉价食用油可见/近红外光谱信息结合偏最小二乘回归 (partial least squares regression, PLSR)、反向传播 (back propagation, BP) 神经网络和支持向量回归 (support vector regression, SVR) 分别建立 24 种掺假油通用检测模型, 通过分析各预测模型的回归结果验证所研发仪器的检测性能, 以期对我国 EVOO 的品质检测提供参考。

## 1 特级初榨橄榄油掺假率检测仪装置设计

### 1.1 检测装置工作原理

研发装置主要由控制与显示模块、光源与电源模块和多光谱采集模块等部分组成, 检测装置结构图如图 1 所示。可见/近红外光谱适用于有机物质的物理和化学参数测定。油脂属于天然有机化合物, 在可见/近红外区其主要化学成分 (三酰甘油酯、甾醇和磷脂等) 存在吸收特性, 因此能够有效反映食用油的结构和组成信息<sup>[24]</sup>。可见/近红外光谱技术依照检测方式不同可分为透射光谱检测和漫反射光谱检测。对于液体食用油分析主要是使用透射<sup>[12]</sup>。因此, 开发的特级初榨橄榄油掺假度分析仪采用透射方式采集光谱。当检测仪处于工作状态时, 光源发出的光被匀光准直镜转换为平行光, 并透过石英比

色皿中的待检测样品, 携带有 EVOO 掺假程度信息的光谱信号被多光谱传感器收集并被转换为电信号传送给仪器内置的树莓派 4B 控制器。运行在树莓派内部的特级初榨橄榄油掺假率分析软件预测出待测特级初榨橄榄油的掺假程度并将计算结果通过触摸屏反馈给用户。

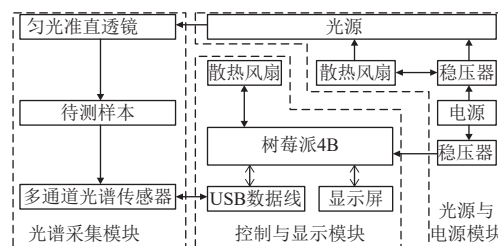


图 1 特级初榨橄榄油掺假率检测装置结构图

Fig.1 Structure diagram of the device for detecting the adulteration rate of extra virgin olive oil

### 1.2 试验材料

试验所用 EVOO 样品共 3 种, 产地分别为西班牙、意大利和希腊, 用作掺假的植物油为大豆油、花生油、玉米油和菜籽油, 每类植物油均有 2 个品牌。故用于掺假的植物油样品共计 8 种。试验所用油均购于京东某官方旗舰店, 试验期间, 所有样品均在保质期内。试验所用掺假橄榄油样本制备方法如下: 以 3 个产地特级初榨橄榄油为底油, 向每种底油样品中按掺假质量分数为 0%、1%、3%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55% 和 60% 的梯度分别掺入 8 种用于掺假的植物油样品 (每份掺假样品约 13 g), 并用混匀仪混合均匀, 静置 24 h 后, 共得到 339 个试验样品, 试验样品产地、品牌信息与掺假方法如表 1 所示。

表 1 试验样品信息与掺假方法

Table 1 Test sample information and adulteration methods

序号 Number	产地 Place of origin	掺假油品牌及种类 Adulterated oil brands and types	掺假质量分数 Adulteration mass fraction/%	掺假样品份数 Number of adulterated samples
EVOO-1	西班牙	金龙鱼牌大豆油, 九三牌大豆油,		113
EVOO-2	意大利	金龙鱼牌花生油, 胡姬花牌花生油,		113
EVOO-3	希腊	西王牌玉米油, 长寿花牌玉米油, 金菜花牌菜籽油, 天府牌菜籽油	0、1、3、6、10、15、20、25、 30、35、40、45、50、55、60	113
总计 Total				339

注: EVOO 为特级初榨橄榄油。

Note: EVOO denotes extra virgin olive oil.

### 1.3 硬件部分

#### 1.3.1 多光谱传感器

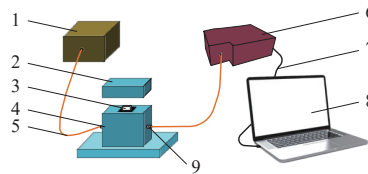
光谱采集模块作为检测装置的核心部件, 对检测结果起着决定性作用, 可见/近红外光谱仪的成本较高, 对检测 EVOO 的广泛推广有一定的局限性。本研究选用的 18 通道多光谱传感器采集模块成本为 1 000 元左右, 相比于昂贵的可见/近红外光谱仪成本大大降低。

根据文献 [25-26] 并基于台湾超微光学光谱仪 (oto photonics inc, 200~1 025 nm) 利用自行搭建的光谱采集系统采集了试验样品的可见/近红外透射光谱, 系统示

意图如图 2 所示。卤钨灯光源发出的光通过石英光纤传入准直镜, 准直后的光透过盛放在石英比色皿里面的 EVOO 掺假样本 (石英比色皿的光程为 10 mm), 携带有 EVOO 掺假程度信息的光再次被准直镜进行准直, 通过石英光纤传入光谱仪, 进行分析检测。

为了观察仪器选用的多光谱传感器是否能够有效的反应 EVOO 的掺假率信息, 对掺假样本主要品质特征波长的分布情况进行了分析。首先用移动窗口平滑 (savitzky golay, SG) 法对获得样品的可见/近红外光谱进行预处理, 然后分别再用多元散射校正 (multiple scatter correction,

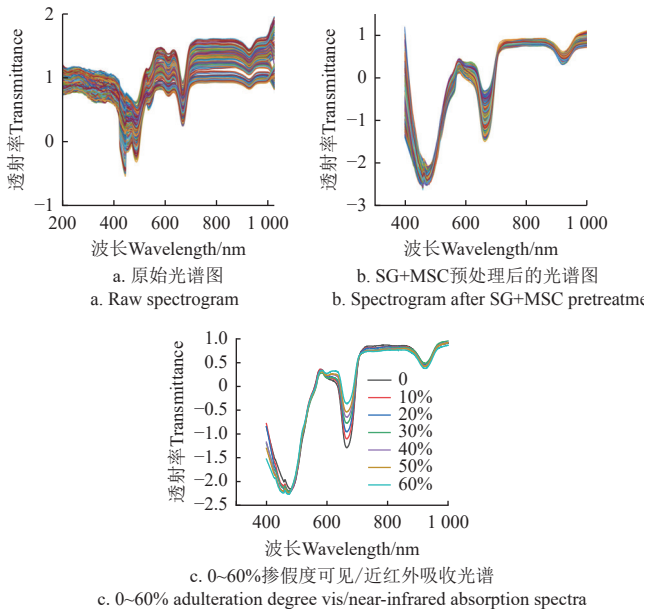
MSC) 和标准正态变换 (standard normal variate, SNV) 进行预处理, 分别命名为 SG+MSC 和 SG+SNV。原始的光谱图与 SG+MSC 预处理后的光谱图对比如图 3a 和图 3b 所示。观察经过 SG+MSC 预处理后的透光率光谱, 有 3 处明显的吸收峰, 其中在 430~480 nm 之间为类胡萝卜素吸收波段, 在约 670 nm 处为叶绿素吸收波段, 928 nm 处的吸收波段可归属于油的碳氢官能团特征吸收峰<sup>[26-27]</sup>。由于只有 EVOO 含有叶绿素, 且类胡萝卜素含量也相对较高, EVOO 样品具有不同的光谱特征, 可以根据其吸收光谱的差异性来区分 EVOO 和其他 4 类食用油<sup>[27]</sup>。当 EVOO 与其他食用油按一定比例掺假时, 可以通过吸收峰的强度在光谱上区分。为了更方便的观察橄榄油的掺假情况, 单独绘出了掺假率 0~60% 的 EVOO 可见/近红外吸收光谱, 图 3c 所示的结果清楚地表明了可见吸收光谱在鉴别 EVOO 和其他种子油之间的潜力。



1.卤钨灯光源 2.遮光罩 3.比色皿 4.石英比色皿支架槽 5.石英光纤 6.可见/近红外光谱仪 7.数据线 8.笔记本电脑 9.准直镜  
1.Tungsten halogen light source 2.Light shield 3.Cuvette 4.Quartz cuvette holder slot 5.Quartz optical fiber 6.Visible/near-infrared spectrometer 7.Data cable 8.Laptop 9.Collimator

图 2 自行搭建的光谱采集系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of the self-built spectrum acquisition system



注: SG 为移动窗口平滑; MSC 为多元散射校正, 下同。  
Note: SG denotes savitzky-golay; MSC denotes multiple scatter correction, the same below.

图 3 特级初榨橄榄油掺假样本光谱图 (光谱仪)

Fig.3 Spectrogram of adulterated samples of extra virgin olive oil (spectrometer)

原始光谱中处于两端的光谱波段存在较大的噪声, 不能用于分析, 因此只将在 339.2~999.4 nm 信噪比较高

的波段截取了出来, 共计 1 432 个用于后续的光谱处理分析。对经 SG+SNV 处理后的光谱采用基于 x-y 距离结合的样本划分 (sample set partitioning based on joint X-Y distance, SPXY) 算法按 2:1 的比例对 339 个特级初榨橄榄油掺假样本进行划分, 得到校正集样品 226 个, 测试集样品 113 个。使用连续投影算法进行数据降维, 提取特征波长。最后分别建立了 PLSR、SVR 和 BP 神经网络识别模型。建模结果如表 2 所示。建立模型时, 选取相关系数  $R$  和均方根误差 (root mean squares error, RMSE) 作为模型评价指标。具体计算式如下:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (1)$$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2)$$

式中  $y_i$  为掺假率真实值;  $\hat{y}_i$  为回归模型预测出的掺假率值;  $\bar{y}$  为实际掺假率的平均值;  $n$  为样本数量。

表 2 不同预处理方式下三种模型的建模结果

Table 2 Modeling results of three models under different preprocessing methods

模型 Model	预处理方式 Pretreatment methods	$R_c$	RMSEC	$R_p$	RMSEP
BP	原始光谱	0.972	0.047	0.931	0.066
	SG	0.983	0.037	0.977	0.038
	SG+SNV	0.981	0.040	0.980	0.037
	SG+MSC	0.964	0.056	0.958	0.060
PLSR	原始光谱	0.893	0.090	0.870	0.091
	SG	0.966	0.052	0.958	0.060
	SG+SNV	0.957	0.057	0.956	0.060
	SG+MSC	0.947	0.063	0.965	0.063
SVR	原始光谱	0.987	0.032	0.958	0.051
	SG	0.987	0.032	0.990	0.026
	SG+SNV	0.985	0.034	0.982	0.035
	SG+MSC	0.987	0.031	0.986	0.031

注: BP 为误差反向传播; PLSR 为偏最小二乘回归; SVR 为支持向量回归; SNV 为标准正态变换;  $R_c$  为校正集相关系数;  $R_p$  为验证集相关系数; RMSEC 为校正集均方根误差; RMSEP 为验证集均方根误差, 下同。  
Note: BP denotes error back propagation; PLSR denotes partial least squares regression; SVR denotes support vector regression; SNV denotes standard normal variate;  $R_c$  denotes correlation coefficient of the calibration set;  $R_p$  denotes correlation coefficient of the validation set; RMSEC denotes root mean square error of the calibration set; RMSEP denotes root mean square error of the validation set, the same below.

由表 2 可知, 在 339.2~999.4 nm 光谱波段内所建立的 3 种模型在进行光谱预处理之后模型校正集相关系数  $R_c$  在 0.947~0.987 之间, 校正集均方根误差 (RMSEC) 在 0.031~0.063 之间; 验证集相关系数  $R_p$  在 0.956~0.990 之间, 验证集均方根误差 (RMSEP) 在 0.026~0.063 之间。一般来说, 好的模型应该有较高的  $R_c$  和  $R_p$  值, 较低的 RMSEC 和 RMSEP 值<sup>[28]</sup>。所建立模型的结果均较优, 说明建模时通过连续投影算法所提取光谱的特征波段能有效的体现 EVOO 不同掺假浓度之间的差异。其中 SVR 模型结果最优, 经过 SG+MSC 预处理后的 SVR 模型结果散点图如图 4 所示。综合以上, 在 SG+MSC 预处理后, 使用连续投影算法提取占比权重较大的 20 个与 EVOO 掺假率相关的特征波长。如图 5 所示, 其中特

征波长普遍包含在 410~940 nm 之间, 且 410~940 nm 波段范围内所包含特征波长数共 19 个, 占比 95%, 为多通道光谱传感器的使用提供了理论支持。

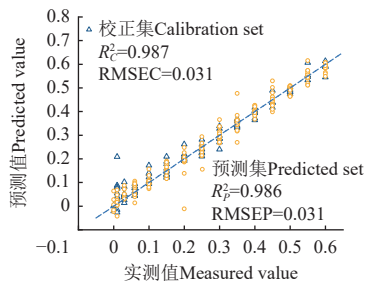


图 4 SG + MSC 预处理后的 SVR 模型结果散点图  
Fig.4 Scatter plot of SVR model results after SG+MSC pretreatment

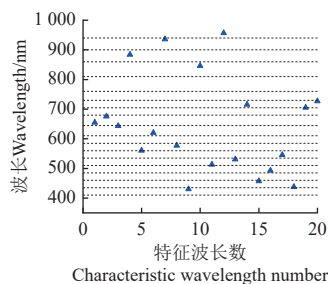


图 5 特征波长分布直观图

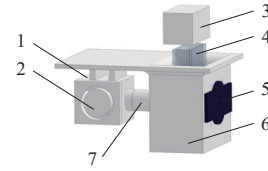
Fig.5 Intuitive diagram of characteristic wavelength distribution

根据特级初榨橄榄油品质相关特征波长, 选择有效波长范围为 410~940 nm 由奥地利艾迈斯欧司朗公司生产的 AS7265x 多通道光谱传感器。该传感器由 AS72651、AS72652 和 AS72653 3 个可以分别检测 6 个波段的光谱检测模块集成, 每次检测可提供 18 个光谱数据, 其中心波长分别为 410、435、460、485、510、535、560、585、610、645、680、705、730、760、810、860、900 和 940 nm, 半峰全宽为 20 nm。传感器可通过通用串行总线 (universal serial bus, USB) 进行通讯、数据传输, 为低成本特级初榨橄榄油掺假率检测装置的开发提供了技术保证。

### 1.3.2 光谱采集模块设计

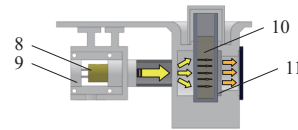
光谱采集模块在装置检测过程中起到的作用是非常关键的, 本设计结合 EVOO 的物理特性, 设计了可以进行透射光谱检测的光谱采集模块, 整个光谱采集模块的检测光路结构图如图 6a 和图 6b 所示。采用了一个微型卤素灯 (welchallyn, mgg.8288-20, USA) 作为光源, 它能以足够的光强度发出波长范围为 360~2 500 nm 的可见/近红外光, 并且具有良好的稳定性。该灯的电源电压为 5 V, 功率为 5 W, 宽度为 5 mm, 长度为 11.5 mm。卤钨灯灯头集成了一个微型凸透镜, 可以将发散的光聚集到一个点, 形成点光源, 用匀光准直镜可以将光源发出的光转换为均匀的平行光, 低功耗、低成本的同时提高检测的准确率。采用石英玻璃制成的比色皿盛放特级初榨橄榄油掺假样品, 比色皿体积为 32.5 mm×12.5 mm×45.0 mm, 光程为 10 mm。进行检测时均匀的平行光透过

盛放在石英比色皿里面的待检测掺假样品, 携带有特级初榨橄榄油掺假程度信息的光谱信号被多光谱传感器收集。为了防止仪器使用过程中对多光谱传感器检测部分造成污染, 导致测量结果不准确, 用一个厚度为 1 mm, 直径为 25 mm 的圆形石英玻璃片作为保护。



a. 检测光路外部结构图

a. Diagram of the external structure of the detection optical path



b. 检测光路剖面视图

b. Detection optical path profile view

1. 光源模块 2. 散热扇 3. 遮光罩 4. 石英比色皿 5. AS7365x 光谱传感器 6. 样品槽
7. 匀光准直镜 8. 微型卤钨灯 9. 耐高温灯座 10. 样品 11. 石英玻璃片
1. Light source module 2. Heat dissipation fan 3. Light shield 4. Quartz cuvette
5. AS7365x spectral sensor 6. Sample cell 7. Homogenization collimator
8. Micro tungsten halogen lamp 9. High temperature resistant lampholder
10. Sample 11. Quartz glass sheet



c. 特级初榨橄榄油掺假度检测仪实物图

c. Physical diagram of extra virgin olive oil adulteration detector

图 6 特级初榨橄榄油掺假度检测仪光谱采集模块与实物图  
Fig.6 Spectrum acquisition module and physical diagram of extra virgin olive oil adulteration detector

### 1.3.3 控制和显示模块

为降低特级初榨橄榄油掺假率分析仪成本, 选用成本约 350 元的树莓派 4B 作为控制器。它配备 1.5 GHz 四核 ARM 处理器, 支持多种硬件接口如 USB、高清多媒体接口 (high-definition multimedia interface, HDMI)、通用输入输出端口 (general prpose input/output, GPIO) 等, 以及 WIFI 和蓝牙等无线协议。树莓派 4B 适用于 Linux 操作系统, 支持 Python、C 语言及多个第三方库, 便于开发多光谱采集和掺假率分析软件。其体积小, 功耗低, 非常适合便携式仪器开发。随着技术的发展, 触摸屏的价格逐渐降低, 且使用触摸屏可以替代物理按钮, 减小多光谱采集软件和特级初榨橄榄油掺假率分析软件的编写难度。因此, 本文设计的装置采用了一块物理分辨率为 800 像素×480 像素, 尺寸为 121.1 mm×77.9 mm 的触摸屏来显示用户界面并实现用户交互。该触摸屏通过移动处理器显示串行接口与树莓派 4B 通信。

### 1.3.4 供电模块

为保证装置适应工作环境且便于携带与操作, 选用

输出电压为 12 V 的可充电锂电池。由于树莓派 4B、光源的输入电压均为 5 V，为了保证树莓派 4B 稳定运行和光源发光强度的稳定性，配备了降压稳压模块，该模块可同时输出多路稳定电压，满足设计要求。显示器通过树莓派 4B 的 MIPI-DSI 接口供电，多光谱传感器通过树莓派 4B 的 USB 接口供电，经计算选择电量为 6 Ah 的锂电池，可保证装置工作时间达到 2.5 h 以上。

### 1.3.5 整机设计

分析仪的外壳使用 Solidworks 软件设计，并使用 3D 打印机制造。图 6c 是开发的基于光学特性的的特级初榨橄榄油掺假率分析仪的原型机，该分析仪的长、宽、高分别为 150, 140 和 123 mm，质量小于 1 kg。

### 1.4 软件部分

为特级初榨橄榄油掺假率分析系统开发了两套软件。一个用于系统开发期间的光谱采集，另一个用于系统开发后的特级初榨橄榄油掺假率检测分析。

特级初榨橄榄油掺假率分析软件的用户界面如图 7 所示。界面有 4 个区域，分别是采集光谱的显示区，光谱显示状态选择区，采集光谱与分析结果区。将装有特级初榨橄榄油掺假样品的比色皿放入样品槽，盖上遮光罩，点击“采集光谱”按钮，仪器自动采集保存光谱，并将光谱绘制的光谱曲线显示出来，最后点击“分析”按钮。特级初榨橄榄油的掺假率直接显示在显示屏上。

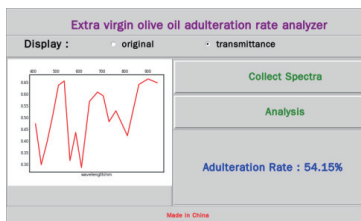


图 7 掺假率分析软件用户界面

Fig.7 User interface of adulteration rate analysis software

## 2 特级初榨橄榄油掺假率检测预测模型的建立

### 2.1 试验方法

#### 2.1.1 多光谱数据采集

采集光谱数据前分析仪预热不少于 10 min，然后关闭光源。积分时间，平均次数和放大倍数依次设置为 200 ms、3、1。点击更新参数，将一个空比色皿放入样品槽，盖上遮光罩，依次采集黑白光谱并保存。然后将盛有掺假特级初榨橄榄油的比色皿放入样品槽，盖上遮光罩，依次点击“获取数据”和“保存数据”按钮（试验材料同 1.2 节）。对每个样品重复测量 3 次，计算并显示其平均光谱。并将传感器收集到的原始输出值和校正后的样品透射系数保存，样品透射系数  $R_s$  由式 (3) 计算。采用 18 通道多光谱传感器模块作为多光谱数据采集器，基于研发装置采集了 339 份掺假样品的离散光谱数据，如图 8 所示。每份掺假样品图中有几个明显的吸收峰，其中 435、460 和 485 nm 与掺假样品中类胡萝卜素含量有关，550~600 nm 之间的吸收峰很有可能与橄

榄油所含有的叶绿素有关<sup>[26-27]</sup>。因此基于多光谱传感器采集橄榄油掺假样品的可见/近红外光谱是可行的，为下一步的模型建立提供了理论依据。

$$R_s = \frac{R_R - R_D}{R_W - R_D} \quad (3)$$

式中  $R_s$  表示样品透射系数， $R_R$  表示光谱传感器原始输出值， $R_D$  表示暗参考多光谱， $R_W$  表示白参考光谱。

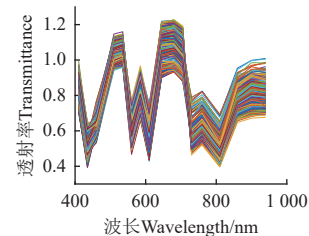


图 8 特级初榨橄榄油掺假度分析仪采集的离散光谱曲线  
Fig.8 Discrete spectral curves acquired by an extra virgin olive oil adulteration analyzer

#### 2.1.2 样本集划分

由特级初榨橄榄油掺假度分析仪采集的离散光谱样本集划分方法及比例与 1.3.1 节一致，即采用 SPXY 算法按 2:1 的比例进行样本划分。

#### 2.1.3 特级初榨橄榄油掺假率预测模型建立

多光谱传感器在光谱分析过程中过滤了冗余信息，减少了噪声，建立预测模型时无需对离散光谱进行光谱预处理。为提高仪器对掺假度的预测效果，选取合适的预测模型至关重要，本研究分别采用 PLSR 预测模型、SVR 模型和 BP 神经网络识别模型 3 种传统回归方法基于采集的 339 个特级初榨橄榄油掺假样品的离散光谱数据，建立了特级初榨橄榄油的掺假率预测模型。同时，选取均方根误差 RMSE 和决定系数  $R^2$  作为模型评价指标。

### 2.2 建模结果与分析

PLSR 是一种线性多变量数据分析方法，结合了主成分分析和典型相关分析的特点，通过从自变量和因变量数据中提取包含原数据变异信息的主成分来建立回归模型<sup>[29-30]</sup>，本研究以 10 折交叉验证法确定主成分的最佳数量为 11，建模结果散点图如图 9a 所示。BP 神经网络是一种基于误差逆传播算法的多层前馈网络，它可以处理复杂的非线性问题<sup>[31-32]</sup>。本研究采用 3 层结构的 BP 神经网络：输入层、隐含层和输出层，隐含层节点数设为 59，迭代次数设置为 100、训练目标误差和学习速率分别为 0.000 4 和 0.01，建模结果散点图如图 9b 所示。SVR 模型利用网格搜索法寻找最佳超参数，其惩罚因子=16，松弛变量  $g=0.25$ ，建模结果散点图如图 9c 所示。

对 3 种模型的 RMSE 和  $R^2$  进行比较。SVR 模型的校正集决定系数  $R_c^2$  和验证集决定系数  $R_v^2$  均大于 BP 神经网络和 PLSR 模型；RMSEC 和 RMSEP 均低于 BP 神经网络和 PLSR 模型；结果说明 SVR 预测模型在数据拟合和预测方面表现最优。整体来看，橄榄油掺假率预测模型的预测效果表现为 SVR>BP>PLSR。

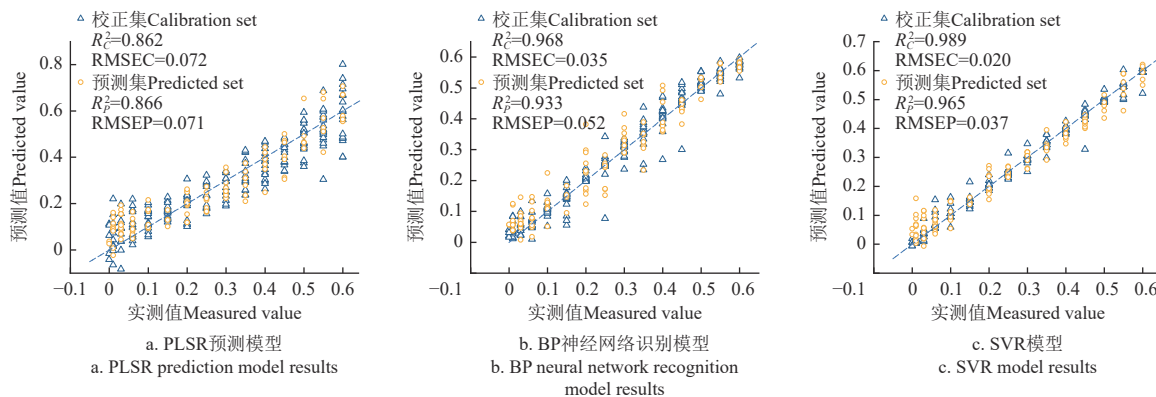


图9 三种建模方法模型结果的散点图

Fig.9 Scatter plots of model results for three modeling methods

### 3 装置验证结果

为验证模型和检测装置对掺假橄榄油分析能力的精度和稳定性,将通过SVR建立的预测模型载入到检测装置中。在掺假率0~60%以内每隔10%随机配置3种不与模型训练样品浓度重合的特级初榨橄榄油掺假样本共18个,用特级初榨橄榄油掺假率分析仪对每个样本分别检测3次。通过3次预测结果的变异系数来表征装置的稳定性<sup>[33]</sup>,变异系数结果如图10所示,掺假样品的平均变异系数为0.019,模型展示了良好的适应性和一致性。李永玉等<sup>[34]</sup>利用研发的柑橘多品质无损检测装置对两类柑橘的可溶性固形物含量和水分含量进行检测,并通过平均变异系数验证装置的稳定性,所得结果分别为0.024、0.021、0.014和0.019。以该研究结果为参考,本研究开发的检测仪器在多次检测中的预测结果波动很小,表现出高度稳定的性能。将装置对掺假样品的预测结果与真实值进行残差分析验证装置的精度,如图11所示,掺假样品最大残差绝对值为4.43。结果表明,研发的便携式特级初榨橄榄油掺假率分析装置的稳定性与精度均可以满足现场检测需求。

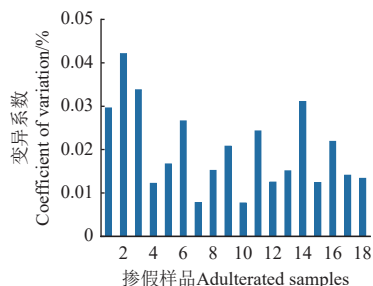


图10 变异系数图

Fig.10 Coefficient of variation plot

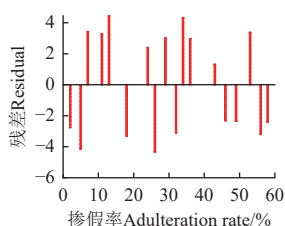


图11 残差图

Fig.11 Residual plot

与传统的实验室分析方法相比,该装置具有显著的便携性和灵活性,能够在现场快速检测掺假率,每个样本的检测时间在5s以内,这在实际应用中尤为重要。此外,设备成本相对较低,易于推广和应用,为食品安全监测提供了经济有效的解决方案。

### 4 结论

本研究针对中国特级初榨橄榄油掺假实时检测需求,以18通道多光谱传感器模块作为可见/近红外光谱数据采集器设计了一款低成本的特级初榨橄榄油掺假检测装置。

1) 基于检测装置采集了3个产地特级初榨橄榄油和8种廉价食用油按不同浓度(0~60%)掺假的掺假油可见/近红外光谱,利用采集的24种掺假橄榄油光谱信息结合基于偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)、支持向量回归(support vector regression, SVR)和反向传播(back propagation, BP)神经网络分别建立了掺假油通用检测模型,结果表明,建立的SVR模型结果最优,其校正集决定系数 $R_c^2$ 为0.989,均方根误差为0.020,验证集决定系数 $R_v^2$ 为0.965,均方根误差为0.037。

2) 通过特级初榨橄榄油掺假率测定结果的平均变异系数、装置预测结果和标准理化值的残差对研制的检测装置精度和稳定性进行了分析验证。结果表明,所研发的特级初榨橄榄油掺假率分析仪检测稳定性与精度均可以满足现场实时检测需求。

#### [参考文献]

- [1] 王文强, 文豪, 张文众, 等. 基于美国药典委EMA数据库的全球经济利益驱动型掺假和食品欺诈的分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(3): 804-810. WANG Wenqiang, WEN Hao, ZHANG Wenzhong, et al. Analysis of global economically motivated adulteration and food fraud based on the EMA database of the United States Pharmacopoeia[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(3): 804-810. (in Chinese with English abstract)
- [2] MOORE J C, SPINK J, LIPP M. Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(4): R118-R126.
- [3] JABEUR H, DRIRA M, REBAI A, et al. Putative markers of adulteration of higher-grade olive oil with less expensive pomace olive oil identified by gas chromatography combined with chemometrics[J]. Journal of Agricultural and Food

- Chemistry*, 2017, 65(26): 5375-5383.
- [4] PENG D, BI Y L, REN X N, et al. Detection and quantification of adulteration of sesame oils with vegetable oils using gas chromatography and multivariate data analysis[J]. *Food Chemistry*, 2015, 188: 415-421.
- [5] GREEN H S, LI X Q, DE P M, et al. A rapid method for the detection of extra virgin olive oil adulteration using UHPLC-CAD profiling of triacylglycerols and PCA[J]. *Food Control*, 2020, 107: 106773.
- [6] WARDENCKI W, CHMIEL T, DYMERSKI T, et al. Application of gas chromatography, mass spectrometry and olfactometry for quality assessment of selected food products[J]. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2009, 16: 287-300.
- [7] ZHU W R, WANG X, CHEN L H. Rapid detection of peanut oil adulteration using low-field nuclear magnetic resonance and chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2017, 216: 268-274.
- [8] ŠMEJKALOVÁ D, PICCOLO A. High-power gradient diffusion NMR spectroscopy for the rapid assessment of extra-virgin olive oil adulteration[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(1): 153-158.
- [9] SCHRIPEMA J, DA S S M, DAGNINO D. Differential NMR and chromatography for the detection and analysis of adulteration of vetiver essential oils[J]. *Talanta*, 2022, 237: 122928.
- [10] MEENU M, CAI Q X, XU B J. A critical review on analytical techniques to detect adulteration of extra virgin olive oil[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 91: 391-408.
- [11] LEE K, HERRMAN T J, YUN U. Application of Raman spectroscopy for qualitative and quantitative analysis of aflatoxins in ground maize samples[J]. *Journal of Cereal Science*, 2014, 59(1): 70-78.
- [12] 吴成招, 王一韬, 胡栋, 等. 近红外光谱技术在食用油掺伪检测中的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(3): 685-691. WU Chengzhao, WANG Yitao, HU Dong, et al. Research progress of near-infrared spectroscopy in the detection of edible oil adulteration[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(3): 685-691. (in Chinese with English abstract)
- [13] OZULKU G, YILDIRIM R M, TOKER O S, et al. Rapid detection of adulteration of cold pressed sesame oil adulterated with hazelnut, canola, and sunflower oils using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometric[J]. *Food Control*, 2017, 82: 212-216.
- [14] 郭文川, 朱德宽, 张乾, 等. 基于近红外光谱的掺伪油茶籽油检测[J]. *农业机械学报*, 2020, 51(9): 350-357. GUO Wenchuan, ZHU Dekuan, ZHANG Qian, et al. Detection on adulterated oil-tea camellia seed oil based on near-infrared spectroscopy[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(9): 350-357. (in Chinese with English abstract)
- [15] PAN M, SUN S Q, ZHOU Q, et al. A simple and portable screening method for adulterated olive oils using the hand-held FTIR spectrometer and chemometrics tools[J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(6): 1605-1612.
- [16] MENDES T O, DA R R A, PORTO B L S, et al. Quantification of extra-virgin olive oil Adulteration with soybean oil: A comparative study of NIR, MIR, and raman spectroscopy associated with chemometric approaches[J]. *Food Analytical Methods*, 2015, 8(9): 2339-2346.
- [17] VANSTONE N, MOORE A, MARTOS P, et al. Detection of the adulteration of extra virgin olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometric techniques[J]. *Food Quality and Safety*, 2018, 2(4): 189-198.
- [18] JIMÉNEZ A M, LOZANO V A, OLIVIERI A C. Comparative chemometric analysis of fluorescence and near infrared spectroscopies for authenticity confirmation and geographical origin of Argentinean extra virgin olive oils[J]. *Food Control*, 2019, 96: 22-28.
- [19] 郭志明, 王郡艺, 宋焯, 等. 手持式可见近红外苹果品质无损检测系统设计及试验[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(22): 271-277. GUO Zhiming, WANG Junyi, SONG Ye, et al. Design and experiment of the handheld visible-near infrared nondestructive detecting system for apple quality[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(22): 271-277. (in Chinese with English abstract)
- [20] YANG B, GUO W C, HUANG X L, et al. A portable, low-cost and sensor-based detector on sweetness and firmness grades of kiwifruit[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2020, 179: 105831.
- [21] YANG B, HUANG X L, YAN X, et al. A cost-effective on-site milk analyzer based on multispectral sensor[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2020, 179: 105823.
- [22] 彭彦昆, 邹文龙, 李荣娇, 等. 掌上式生鲜猪肉新鲜度无损智能检测分级装置[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(18): 262-269. PENG Yankun, ZOU Wenlong, LI Rongjiao, et al. A handheld non-destructive intelligent detection and grading device for the freshness of pork[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2023, 39(18): 262-269. (in Chinese with English abstract)
- [23] 王凡, 赵春江, 徐波, 等. 便携式茶鲜叶品质光谱检测装置研制[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(24): 273-280. WANG Fan, ZHAO Chunjiang, XU Bo, et al. Development of a portable detection device for the quality of fresh tea leaves using spectral technology[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(24): 273-280. (in Chinese with English abstract)
- [24] 朱雨田, 李锦才, 高素君, 等. 近红外光谱技术在食用油快速检测领域中的研究进展[J]. *中国油脂*, 2017, 42(7): 140-143. ZHU Yutian, LI Jincai, GAO Sujun, et al. Progress in rapid determination field of edible oils by near infrared spectroscopy technology[J]. *China Oils and Fats*, 2017, 42(7): 140-143. (in Chinese with English abstract)
- [25] ABU-KHALAF N, HMIDAT M. Visible/Near infrared (VIS/NIR) spectroscopy as an optical sensor for evaluating olive oil quality[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2020, 173: 105445.
- [26] 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 and Bioprocess Technology*, 2012, 5(1): 235-242.
- [27] SHI J L, YUAN D P, HAO S G, et al. Stimulated Brillouin scattering in combination with visible absorption spectroscopy for authentication of vegetable oils and detection of olive oil adulteration[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 206: 320-327.
- [28] NICOLAÏ B M, BEULLENS K, BOBELYN E, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 46(2): 99-118.
- [29] 冯海宽, 杨福芹, 杨贵军, 等. 基于特征光谱参数的苹果叶片叶绿素含量估算[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(6): 182-188. FENG Haikuan, YANG Fuqin, YANG Guijun, et al.

- Estimation of chlorophyll content in apple leaves base on spectral feature parameters[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(6): 182-188. (in Chinese with English abstract)
- [30] 钟亮, 钱家炜, 储学远, 等. 利用高光谱遥感技术监测小麦土壤重金属污染[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(5): 265-270. ZHONG Liang, QIAN Jiawei, CHU Xueyuan, et al. Monitoring heavy metal contamination of wheat soil using hyperspectral remote sensing technology[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2023, 39(5): 265-270. (in Chinese with English abstract)
- [31] 孙少杰, 吴门新, 庄立伟, 等. 基于 CNN 卷积神经网络和 BP 神经网络的冬小麦县级产量预测[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(11): 151-160. SUN Shaojie, WU Menxin, ZHUANG Liwei, et al. Forecasting winter wheat yield at county level using CNN and BP neural networks[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(11): 151-160. (in Chinese with English abstract)
- [32] 王洪波, 马哲, 乌兰图雅, 等. 采用 BP 神经网络和 Burgers 模型的细观参数标定[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(23): 152-161. WANG Hongbo, MA Zhe, WU Lantuya, et al. Calibration method of mesoscopic parameters using BP neural network and Burgers model[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(23): 152-161. (in Chinese with English abstract)
- [33] 孙俊, 唐宝文, 周鑫, 等. 等作物叶片表面农药残留的便携式检测仪器的设计与试验[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(7): 61-67. SUN Jun, TANG Baowen, ZHOU Xin, et al. Design and test of a portable detection instrument for pesticide residues on crop leaves[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(7): 61-67. (in Chinese with English abstract)
- [34] 李永玉, 吴继峰, 王威, 等. 便携式双档位柑橘多品质无损检测装置设计与试验[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(23): 259-267. LI Yongyu, WU Jifeng, WANG Wei, et al. A portable dual-gear device for non-destructive testing on multi quality of citrus[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2023, 39(23): 259-267. (in Chinese with English abstract)

## A portable analyzer for the adulteration degree of extra virgin olive oil using optical properties

ZHAO Qingdian, MA Yunyun, YANG Mianqing, WANG Guozheng, CHEN Baichao, LIU Dayang<sup>\*</sup>

(College of Computer and Control Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Olive oil adulteration is has ever been increasing in China in recent years. In this study, a portable non-destructive testing instrument was developed to detect the extra virgin olive oil adulteration using the visible/near-infrared spectroscopy. The instrument was consisted mainly of a multi-spectral acquisition module, a control and display module, a power supply module, and peripheral circuits. And then, the transmission spectrum of the adulterated sample was collected, according to the characteristics of extra virgin olive oil. Firstly, corn oil, peanut oil, rapeseed oil, and soybean oil from eight origins were used as the adulterated oils, and then mixed with the extra virgin olive oil from three origins in Spain, Italy, and Greece. 339 adulterated extra virgin olive oil samples were prepared with the mass fractions of 0, 1%, 3%, 6%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, and 60%, respectively. Secondly, a self-built spectral acquisition system was used to collect transmission spectra of the samples. Finally, partial least squares regression, support vector regression, and error back-propagation neural network models were used to analyze the feasibility of adulteration detection. The results show that the correlation coefficients of the calibration set were between 0.947 and 0.987 after spectral preprocessing. RMSEC values were between 0.031 and 0.063. The correlation coefficients of the validation set were between 0.956 and 0.990, and RMSEP values were between 0.026 and 0.063. The characteristic wavelengths for olive oil adulteration detection were extracted using the successive projection. A multi-channel spectral sensor was finally selected to contain 18 bands. A portable and low-cost olive oil adulteration detection instrument was designed, according to the physical characteristics of extra virgin olive oil. The spectral data of adulterated oil was collected by the R&D device. The quantitative analysis models were established for the olive oil adulteration rate using partial least squares regression, support vector regression, and error back propagation neural network. The prediction models were compared as well. The support vector regression model shared the best fit and optimal prediction, with the correction and validation set coefficients of determination of 0.989 and 0.965, and root mean square errors of 0.020 and 0.037, respectively. The prediction model with the support vector regression models was loaded into the detection device, in order to verify the accuracy and stability of the model and detection device. Within the range of 0-60% adulteration rate, three types of extra virgin olive oil adulterated samples were failed to coincide with the concentration of the model training set samples, which were randomly configured every 10%. The stability of the device was characterized by the coefficient of variation in the three predicted adulteration rates of the extra virgin olive oil. Within the range of adulteration rates, the average coefficient of variation was 0.019 in the adulterated samples, indicating the better adaptability and consistency of the model. The testing instrument showed the a highly stable performance with little fluctuation in the prediction over multiple tests. The accuracy of the device was verified to analyze the residuals between the predicted and the true values of the adulterated samples. The maximum absolute value was 4.43 for the residuals of the adulterated samples. The stability and accuracy of the portable device were achieved to analyze the adulteration rate of extra virgin olive oil, fully meeting the needs of on-site testing.

**Keywords:** non-destructive examination; sensor; olive oil; adulteration rate