

单位代码: 10359
学 号: 2015111080

密 级: 公开
分 类 号: TS222.1



合肥工业大学
Hefei University of Technology

硕士学位论文

MASTER'S DISSERTATION

(学术硕士)

论文题目: 基于太赫兹光谱技术的橄榄油品质
快速检测方法的研究

学科专业: 食品科学

作者姓名: 余俊杰

导师姓名: 刘健 教授

完成时间: 2018 年 4 月



单位代码： 10359
学 号： 2015111080

密 级： 公开
分类号： TS222+.1

合肥工业大学

Hefei University of Technology

硕士学位论文

MASTER'S DISSERTATION

(学术硕士)

论文题目： 基于太赫兹光谱技术的橄榄油品
质快速检测方法的研究

学位类别： 学术硕士

专业名称： 食品科学

作者姓名： 余俊杰

导师姓名： 刘健 教授

完成时间： 2018 年 4 月

合 肥 工 业 大 学

学术硕士学位论文

基于太赫兹光谱技术的橄榄油品质
快速检测方法的研究

作者姓名：余俊杰

指导教师：刘健 教授

专业名称：食品科学

研究方向：食品生物技术

2018 年 4 月

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

**Study on Rapid Detection of Olive Oil Quality Based
on Terahertz Spectroscopy**

By

Yu Junjie

Hefei University of Technology

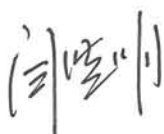
Hefei, Anhui, P.R.China

April, 2018

合 肥 工 业 大 学

本论文经答辩委员会全体委员审查，确认符合合肥工业大学硕士学位论文质量要求。


答辩委员会签名（工作单位、职称、姓名）

主席：安徽省农业科学院 

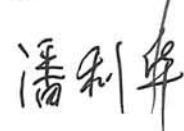
委员：合肥工业大学食品科学与工程学院

教授 

合肥工业大学食品科学与工程学院

教授 

合肥工业大学食品科学与工程学院

副教授 

合肥工业大学食品科学与工程学院

副教授 

导师：

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行独立研究工作所取得的成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的内容外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。对本文成果做出贡献的个人和集体，本人已在论文中作了明确的说明，并表示谢意。

学位论文中表达的观点纯属作者本人观点，与合肥工业大学无关。

学位论文作者签名：余俊杰

签名日期：2018年4月19日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：除保密期内的涉密学位论文外，学校有权保存并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子光盘，允许论文被查阅或借阅。本人授权合肥工业大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库，允许采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：余俊杰

签名日期：2018年4月19日

指导教师签名：

签名日期：2018年4月19日

论文作者毕业去向：

工作单位：

联系电话：

通讯地址：

E-mail：

邮政编码：

致 谢

在合肥工业大学的三年，是我人生中重要的阶段，这里有学术严谨、学识渊博的师长，他们是我学习和仰望的标杆，有斗志昂扬、活力四射的同伴，是我依靠和倾诉的对象。面对即将来临的毕业，回顾这三年自己的成长，都离不开他们悉心的指导，耐心的陪伴，在此向他们表示真诚的感谢。

首先，感谢刘健老师在这期间对我的教导和关心，从他身上，我看到一位有态度的研究者的状态，刘健老师对科学的痴迷，对自身的严格要求将激励我一生。也感谢郑磊老师在科学研究上对我的指导，并以自身严谨的学术态度和独特的科学思考方式深深地影响着我，让我重新认识到科学和研究的意义。同时也非常感谢刘长虹老师、刘伟老师以及瞿昊老师对我实验的悉心指导和帮助，最后向课题组亲爱的兄弟姐妹们表示感谢，感谢你们对我所有的帮助，也感谢你们营造了一个温暖的家，让平淡的科研生活显得那么不平凡。硕士学业的顺利完成，离不开家人的支持，感谢家人无私的关爱，给了我无穷的动力。

三年的学习使我成熟、稳重，也成就我坚韧的性格，感恩我所拥有的一切，带着你们给予的恩泽，我将加倍回馈给社会。拥有坚定的信念，对于未来，更是信心百倍。

余俊杰

2018 年 4 月

摘 要

食品的质量和安全性与人们健康的饮食息息相关。随着人们生活水平的提高和食品安全事件的频繁发生,食品品质与安全检测越来越受到人们关注。我国市场上特级初榨橄榄油大多来自于进口,来源、加工生产均不可控,因此其原产地、品质与安全深受消费者的关注。本文以特级初榨橄榄油为实验对象,应用太赫兹时域光谱技术并结合化学计量方法对特级初榨橄榄油进行了产地鉴别、掺杂掺假检测、以及氧化酸败分析。具体研究内容与结果如下:

(1) 基于太赫兹光谱技术的特级初榨橄榄油产地鉴别研究。分析了橄榄油在 0-3.0059 THz 波段区间的时域和频域光谱特性,分别采用了最小二乘支持向量机(LS-SVM)、反向传播神经网络(BPNN)、随机森林(RF)与主成分分析(PCA)、遗传算法(GA)相结合的分类识别算法进行产地鉴别。针对太赫兹光谱的高维光谱特征数据,分别比较了 PCA 和 GA 算法的降维效果,建立对橄榄油产地的快速鉴别模型。通过对比试验结果表明,GA-LS-SVM 模型结合太赫兹吸收光谱为橄榄油原产地鉴别提供了新的分析方法并取得了最好的分类结果,其建模集和预测集的准确率分别高达 100%和 96.25%。

(2) 利用太赫兹光谱和化学计量学方法对掺假橄榄油做定性鉴别和定量分析。将葵花籽油分别按照 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%的比例掺入到意大利生产的特级初榨橄榄油中,得到不同掺假比例的橄榄油样品。分析样品在太赫兹 22-30 ps 区间内的时域光谱、0-3.0059 THz 区间的频域光谱和吸收光谱,采用 LS-SVM、BPNN 和偏最小二乘(PLS)方法,同时与结合 GA 算法筛选特征变量的模型相比较,定量分析掺假比例。结果表明,GA-LS-SVM 模型对掺假比例的预测精度最高,其预测集决定系数(R_p^2)、预测均方根误差(RMSEP)和相对预测误差(RPD)分别为 0.887、0.965%和 3.856。

(3) 应用太赫兹光谱技术对不同氧化酸败程度的特级初榨橄榄油进行鉴别。通过设定贮存条件促进氧化酸败,以获得不同氧化阶段的橄榄油样品,采用太赫兹系统测量样品在 0.3051-2.0065 THz 范围内的 THz 吸收光谱,并将 GA 与 SVM、BPNN 和 PLS 模型相结合建立鉴别模型,其中 GA-SVM 所得预测模型最优,建模集和预测集的鉴别准确率分别为 98.5%和 99%。此外,运用区间偏最小二乘(iPLS)分析了过氧化值与太赫兹波段的相关性,结果表明,0.6867-0.9613 THz 区间与过氧化值有良好的线性关系,比其他光谱范围更能代表橄榄油氧化状况。

本研究表明太赫兹光谱技术能够实现对橄榄油品质的快速检测,满足工业上对橄榄油加工和贮藏过程中品质的实时监测;研究结果为太赫兹光谱检测技术在

橄榄油工业上的实际运用提供了理论支持，也为太赫兹光谱技术在其它农产品检测领域中的应用提供参考。

关键词：特级初榨橄榄油；太赫兹光谱技术；产地鉴别；掺假；氧化酸败；快速检测

ABSTRACT

The quality and safety of food is closely related to people's healthy diet. With the improvement of people's living standard and the frequent occurrence of food safety incidents, food quality and safety detection has drawn more and more attention. Most of the extra virgin olive oil (EVOO) on the Chinese market comes from imports, and its origin, processing and production are uncontrollable, so the origin, quality and safety are deeply concerned by consumers. Our study chose the extra virgin olive oil as the experimental object, and used the terahertz time-domain spectroscopy combined with chemometrics to do the analysis of origin identification, adulteration and oxidative rancidity detection. The specific research contents and results are as follows.

(1) Study on the geographic origin of extra virgin olive oil based on terahertz spectroscopy. The spectral characteristics of olive oils in time-domain and frequency range of 0-3.0059 THz band were analyzed. SVM, BPNN, PCA and GA are used respectively to produce the geographic origin identification. The least squares support vector machines (LS - SVM), back propagation neural network (BPNN) and random forests (RF) combined with principal component analysis (PCA) was used to identify the different origin of extra virgin olive oils, and compared with genetic algorithm (GA) to get the optimal discriminated model. According to the high-dimensional spectral characteristic data of terahertz spectrum, the dimension reduction effect of PCA and GA algorithms were compared, and a rapid identification model of olive oils geographic origin was established. The experimental results showed that the GA-LS-SVM model combined with THz absorption spectroscopy provided a new analytical method for the identification of olive oil origin and obtained the best classification results. The accuracies of the calibration and prediction set were as high as 100% and 96.25%, respectively.

(2) A qualitative and quantitative analysis of adulterated olive oil was performed using terahertz spectroscopy and chemometric methods. The sunflower seed oil was added to the extra virgin olive oil produced in Italy according to the proportion of 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, and 100% to obtain samples with different adulteration ratios. The time-domain spectra in 22-30 ps, the frequency domain spectra in 0-3.0059 THz and the absorption spectra of the sample were analyzed. Using LS-SVM, BPNN and partial least squares (PLS) methods, the adulteration ratio was quantitatively analyzed in comparison with the GA algorithm which can select

characteristic variables. The results showed that GA-LS-SVM model has the highest prediction accuracy for adulteration ratio with the determination coefficient (R_p^2), root mean square error of prediction (RMSEP) and ratio of prediction to deviation (RPD) of 0.887, 0.965% and 3.856, respectively.

(3) Terahertz spectroscopy was used to identify the extra virgin olive oil with different degrees of oxidative rancidity. By setting the storage conditions to promote the oxidative rancidity to obtain the olive oil samples in different oxidation stages, samples are measured with the terahertz system in the range of 0.3051-2.0065 THz. The identification models of GA combined with SVM, BPNN and PLS were established. Among these models, the identification accuracy of calibration set and prediction set were 98.5% and 99% using GA-SVM model, which was the best prediction model. In addition, the correlation between peroxide values and terahertz bands was analyzed by interval partial least squares (iPLS). The results showed that there was a good linear relationship between terahertz spectrum and oxidation state in the range of 0.6867-0.9613 THz and which were more representative for the oxidation state of olive oil than other spectral ranges.

This study showed that terahertz spectroscopy could realize the rapid detection of olive oil quality and meet the real-time monitoring requirement of olive oil quality during processing and storage in the industry. The results provide a theoretical support for the practical application of terahertz spectroscopy in olive oil industry, and also a reference for the application in other agricultural products inspection field.

KEYWORDS: Extra virgin olive oil; Terahertz spectroscopy; Identification of geographic origin; Adulteration; Oxidative Rancidity; Rapid detection

目 录

第一章 绪论	1
1.1 橄榄油简介	1
1.2 橄榄油分类	1
1.3 橄榄油的主要化学成分	1
1.4 橄榄油品质影响因素	2
1.4.1 生长环境与农艺因素	2
1.4.2 加工、储存条件	3
1.4.3 人为掺杂掺假	5
1.5 橄榄油品质分析方法	5
1.5.1 橄榄油产地鉴别方法	5
1.5.2 橄榄油掺假鉴别方法	7
1.5.3 橄榄油氧化酸败检测方法	8
1.6 太赫兹时域光谱分析技术介绍	9
1.6.1 太赫兹时域光谱技术发展概况	9
1.6.2 太赫兹时域光谱技术特性及优势	9
1.6.3 太赫兹时域光谱装置与基本原理	10
1.6.4 太赫兹时域光谱技术在食品品质安全中的研究及应用	12
1.6.5 太赫兹光谱检测系统的操作步骤	13
1.7 立题背景及主要研究内容	13
1.7.1 立题背景	13
1.7.2 研究内容	14
第二章 基于太赫兹光谱技术的不同产地橄榄油的鉴别	15
2.1 引言	15
2.2 实验材料	15
2.3 脂肪酸组成分析	15
2.4 太赫兹光谱获取	16
2.5 太赫兹特征光谱分析方法	17
2.5.1 主成分分析	17
2.5.2 遗传算法	17
2.6 化学计量方法	18
2.6.1 最小二乘支持向量机	18
2.6.2 反向传播神经网络	18

2.6.3 随机森林	19
2.7 结果分析与讨论	20
2.7.1 不同产地橄榄油的脂肪酸组成	20
2.7.2 不同产地橄榄油太赫兹光谱分析	20
2.7.3 不同产地橄榄油的鉴别分析	21
2.8 本章小结	23
第三章 基于太赫兹光谱技术的橄榄油掺假鉴别	25
3.1 引言	25
3.2 实验材料与样品准备	25
3.2.1 实验材料	25
3.2.2 样品准备	25
3.3 太赫兹光谱获取	25
3.4 太赫兹光谱数据分析方法	26
3.4.1 偏最小二乘	26
3.4.2 遗传算法	26
3.4.3 最小二乘支持向量机	26
3.4.4 反向神经传播网络	26
3.5 模型评价标准	27
3.6 结果分析与讨论	27
3.6.1 不同掺假比例橄榄油太赫兹光谱分析	27
3.6.2 全波段太赫兹光谱建立掺假橄榄油检测模型	29
3.7 基于最优光谱筛选的橄榄油掺假检测模型	30
3.7.1 最优光谱选择	30
3.7.2 模型建立与鉴别性能评估	30
3.8 本章小结	31
第四章 基于太赫兹光谱技术的橄榄油品质和脂质氧化过程监测	32
4.1 引言	32
4.2 实验材料与装置	32
4.2.1 样品来源	32
4.2.2 装置及设备	32
4.2.3 实验试剂	32
4.3 橄榄油理化性质分析	33
4.3.1 脂肪酸组成分析	33
4.3.2 酸度	33

4.3.3 过氧化值	33
4.3.4 茴香胺值	34
4.3.5 紫外消光系数	35
4.3.6 抗氧化性	35
4.3.7 颜色	35
4.4 太赫兹光谱获取	35
4.5 化学计量方法	35
4.5.1 主成分分析	36
4.5.2 最小二乘-支持向量机	36
4.5.3 反向传播神经网络	36
4.5.4 随机森林	36
4.5.5 偏最小二乘	36
4.5.6 区间偏最小二乘	36
4.6 结果分析与讨论	36
4.6.1 脂肪酸组成分析	36
4.6.2 酸价	37
4.6.3 在 232 nm 和 270 nm 的特定消光系数	38
4.6.4 颜色	38
4.6.5 氧化与抗氧化性质分析	38
4.7 不同氧化程度橄榄油太赫兹光谱分析	39
4.8 主成分分析	40
4.9 基于最优光谱筛选的橄榄油氧化程度检测模型	41
4.9.1 最优光谱选择	41
4.9.2 模型建立与鉴别性能评估	41
4.10 氧化程度与不同波段太赫兹光谱的相关性	42
4.11 本章小结	44
第五章 总结与展望	46
5.1 论文小结	46
5.2 展望	46
5.2.1 研究中遇到的问题与挑战	46
5.2.2 展望	46
参考文献	48
攻读硕士学位期间的学术活动及成果情况	61

插图清单

图 1.1 TAS7500TS THz-TDs 光谱系统透射模式光路原理图	11
图 2.1 应用太赫兹技术鉴别特级初榨橄榄油产地的数据采集和分析的主要步骤流程图.....	17
图 2.2 四种不同产地 EVOOs 的时域光谱(a)、频率域谱(b)和吸收光谱(c).....	21
图 2.3 来自澳大利亚(\diamond)、西班牙(\circ)、希腊($*$)、意大利($+$)EVOOs 时域(a)、频域(b)和吸收光谱(c)的前三个主成分三维得分图	22
图 3.1 不同掺假浓度 EVOOs 的太赫兹时域光谱图	28
图 3.2 不同掺假浓度 EVOOs 的太赫兹频域光谱图	28
图 3.3 不同掺假浓度 EVOOs 的太赫兹吸收光谱	29
图 4.1 不同氧化程度 EVOOs 在频域范围内的平均吸收光谱	40
图 4.2 使用前三个主成分分析不同氧化程度 EVOOs 的三维得分图	41
图 4.3 不同 PLS 成分数量与 RMSECV 的关系图.....	43
图 4.4 iPLS 模型分析结果	43
图 4.5 iPLS 光谱变量选择结果	44
图 4.6 光谱变量与过氧化值的线性分析	44

表格清单

表 2.1 对不同地理起源 EVOOs 脂肪酸组成的分析(%)	20
表 2.2 使用 LS-SVM、BPNN、RF 和特征选择模型鉴别性能的比较	23
表 2.3 使用 LS-SVM 和 GA 方法结合 THz 光谱对四种不同地理来源 EVOOs 混淆 矩阵的鉴别结果.....	23
表 3.1 LS-SVM、BPNN 和 PLS 模型鉴别性能的比较	30
表 3.2 GA-LS-SVM、GA-BPNN 和 GA-PLS 模型鉴别性能的比较.....	31
表 4.1 不同氧化程度 EVOOs 脂肪酸组成 (%) 分析	36
表 4.2 不同氧化程度 EVOOs 理化指标的变化	37
表 4.3 GA-SVM、GA-BPNN、GA-PLS 和 GA-RF 模型鉴别性能的比较.....	42

第一章 绪论

1.1 橄榄油简介

橄榄油是地中海国家的一种重要的经济产物。它具有良好的香气和宜人的口感，再加上橄榄油的许多功能性成分对人体健康有益，例如，能够预防多种癌症，减少氧化应激和心血管疾病风险，以及延缓衰老等^[1]，因此是国际上最受欢迎的植物油品种之一。地中海盆地主要的橄榄生产商包括西班牙、意大利、突尼斯和希腊等国，这些国家气候适宜、土壤肥沃，加上长期种植橄榄有着丰富的经验，种植的橄榄油产量大、品质高，使产地具有明显的商业和标签意义。全球橄榄油产量在 2016 年达到 255 万吨，欧盟作为橄榄油主要生产地域，当年的产量为 190 万吨，占全球橄榄油总产量的 74.5%。近年来，在地中海盆地以外的地区，橄榄油的产量一直延伸到南半球的非传统地区^[2]。1956 年，橄榄被引入中国，主要是在炎热干旱的山谷里沿着金沙河种植。随着社会经济的发展和进步，人们开始注重健康饮食，寻求回归自然的生活方式，尽管橄榄油的食用已有几千年的历史，但现在它比以往任何时候都更受欢迎。

1.2 橄榄油分类

国际橄榄油理事会(International Olive Oil Council, IOOC)将橄榄油分为初榨橄榄油 (Virgin Olive Oil) 和精炼橄榄油 (Lampante Olive Oil 或 Refined Olive Oil) 两大类。初榨橄榄油或天然橄榄油：是直接采用新鲜、健康的橄榄果实，通过机械冷榨、过滤、离心等处理提取油脂，加工过程中完全不经化学处理。也就是说，橄榄油相当于鲜榨果汁，这是它和普通油脂的最大区别，也是它可以直接饮用的原因。特级初榨橄榄油 (Extra Virgin olive oil, EVOO)：是最高级别、质量最高的橄榄油，提取过程不添加任何溶剂，也没有任何初步精炼工艺^[3]，非热处理防止了橄榄油中大量维生素被破坏，从而最大程度地保存了其营养成分，它是可以在原生状态下直接食用的植物油。精炼橄榄油：榨过第一遍油的橄榄渣里仍含有大量橄榄油，可采用溶剂浸出法从中提取，这种“二次油”一般被称为精炼橄榄油，但质量不及初榨油，橄榄油的风味也少了。

1.3 橄榄油的主要化学成分

橄榄油的价值可以从商业、营养和感官三个层面来评估^[4]。研究表明，富含橄榄油的饮食可以帮助预防和治疗不同类型的疾病(动脉粥样硬化、癌症、糖尿病、肥胖、肺部疾病、认知障碍等)^[5-7]，这也是其营养价值所在。皂化物及不皂化物是食用橄榄油的主要组成，皂化物约占 99%，形成甘油酯的脂肪酸，包括有饱和脂肪

酸及不饱和脂肪酸。橄榄油与传统油脂的最大区别在于橄榄油的不饱和脂肪酸含量是所有油脂中最高的，其中的单不饱和脂肪酸能降低血清胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇的含量，维持高密度脂蛋白胆固醇，从而预防和阻止脂肪团的形成，预防心血管疾病^[8,9]。而多不饱和脂肪酸包括亚油酸，即 ω -6 脂肪酸，亚麻酸，即 ω -3 脂肪酸等人体无法合成的必需脂肪酸。

酚类化合物是主要的非皂化物成分^[10-11]，主要包括羟基醇类化合物（羟基酚 醇与酚醇）、酚酸及其衍生物（香草酸、咖啡酸、香草素）、黄酮类化合物（芹菜素及其糖苷、木犀草素及其糖苷）、木酚素、橄榄苦苷及其衍生物等，除了抗氧化、抗炎、抗菌活性^[12]及潜在的营养食品用途^[13]，还能通过阻止自动氧化维持橄榄油的稳定性，对其感官特性也有重要的作用^[14]。角鲨烯是橄榄油中另一种重要的非皂化物，也是橄榄油中最为突出的功能性油脂成分，是一种天然的抗氧化剂，但是其含量会随着加工工艺、生长环境、成熟度的不同而发生变化^[15]。包括维生素和类胡萝卜素等，这些代谢物一方面对人体有益，另一方面，又可作为内源性特征成分，用来描述橄榄油的典型性、原产地、和真伪性^[16-18]。

EVOO 的感官特性(主要是香气)则是复杂的挥发性化合物共同作用的结果^[19]，挥发性成分主要由 C6 化合物组成，尤其是醛类、酮类、醇类和酯类，这些化合物来源于脂氧合酶代谢途径，受脂肪氧合酶和过氧化氢裂解酶的刺激而成，并提供“绿色”型香气^[20]。橄榄油中的苦味物质主要源于橄榄苦苷和女贞苷两种物质，而酚类化合物会引起橄榄油中的涩味和辛辣味。

1.4 橄榄油品质影响因素

1.4.1 生长环境与农艺因素

因纬度和海拔的不同，橄榄的扩大生产需要适应气候特征(降雨、温度、湿度)。橄榄果实的品质受到品种、地理位置、气候条件、灌溉方式以及采摘时机等多种因素影响，橄榄在不同生长期对雨水的需求量也不一致。这些因素导致橄榄具有不同的物理及生物化学性质，因此具有不同的化学组成。

最近一篇研究分析了来自巴西和西班牙的同一品种特级初榨橄榄油 (Arbequina)，以及西班牙不同地区 Arbequina 的品质特征，并对其品质与地理、气候条件的关系进行了研究，结果显示虽然所有样品质量良好，符合欧盟特级初榨橄榄油的标准，但在巴西和西班牙的样品中，主要的差异是在游离酸度和油的颜色上，以及脂肪酸组成上的微小变化。颜色差异与降雨有关，而脂肪酸含量受海拔和温度的影响较大^[21]。这些结果突出表明，地理区域和环境因素影响了 Arbequina 油的特征，对其作为新引进的品种分析有着重要作用。

另外一项研究涉及智利两个重要的生产 EVOO 商业果园。该调查评估了气候、土壤组成、农业实践(施肥和灌溉)和品种对 EVOO 挥发物和酚类化合物的影响，

以及使用这些化合物解释地理起源、品种和果实成熟阶段的化学特征差异。挥发性化合物与气候之间的显著性关系表明，通过脂氧合酶联反应产生的化合物受到温度的影响最大，受蒸发蒸腾和灌溉的影响较小。智利地区的土壤和气候对感官质量化合物浓度的影响远远大于栽培品种。果园与果园之间的纬度差异增加了原始的橄榄油化学成分的地理来源的重要性，而充分灌溉则减少了品种的影响^[22]。

Bakhouche 等人^[23]的工作目的是依据酚类物质组成，描述加泰罗尼亚南部不同地区的 Arbequina 特级初榨橄榄油品质特征，并将不同地理区域的油样进行分类，32 个油样分析显示，不同地理区域的 EVOO 酚类化合物不存在定性差异，而存在量的差异。发现特级初榨橄榄油的酚含量高度依赖于地理区域。Samia 等人^[24]的一项研究表明，从欧洲国家引进和栽培的 3 种原始橄榄油，与在突尼斯不同地区种植的一些本土品种相比，抗氧化成分和挥发性化合物的差异可以用遗传因素和地理区域来解释。橄榄油化学成分的差异，也与基因内部多样性和基因型与环境相互作用有关^[25-26]。

在橄榄油品质的化学参数中，脂肪酸组成是最重要的一种，油中各脂肪酸的含量，因产地不同而有所差异^[27]。希腊，意大利和西班牙橄榄油中亚油酸和棕榈酸含量低，油酸相对含量较高，突尼斯橄榄油中的亚油酸、棕榈酸和油酸含量较低^[28]。Cerretani 等^[29]研究发现初榨橄榄油中棕榈酸和油酸的含量占有所有脂肪酸含量的 85%，亚麻酸含量则低于 1%，纯橄榄油中脂肪酸组成与初榨橄榄油类似，而橄榄果渣油中亚油酸、亚麻酸和多不饱和脂肪酸等显著高于初榨和纯橄榄油。

1.4.2 加工、储存条件

橄榄油由于其细腻的风味和保健功效，在食用油中有着独特的地位。其中，提取方法、包装材料和贮藏条件对橄榄油品质有重要影响。橄榄油变质的主要原因是在收获和加工期间对橄榄的处理不当。根据国际橄榄油理事会的规定，初榨橄榄油从橄榄树的果实中获得的，只接受最低限度的处理，如冲洗，压榨，倾注，离心和过滤。橄榄果采摘后到进行压榨的时间越短，橄榄油品质越好，从原则上说，这一过程不能超过 24 小时。在希腊，有的农庄甚至可以达到在 2 小时之内压榨。压榨过程中尽量采用干果，避免更多的水分进入，采用全密闭压榨，尤其在研磨阶段，避免与空气接触，减少氧化。压榨是比较传统的方式，被广泛使用，但技术的进步使其被连续的离心系统所取代。有研究表明多酚类物质会受到提取系统的显著影响^[30]。

在储存过程中影响橄榄油质量的重要因素是包装材料、温度、光照、氧气和金属的释放等，这些因素使得橄榄油品质变得多样化和复杂化，难以有效地监督和控制。关于包装材料和贮藏条件对橄榄油品质的影响，已经有很多报道。包装通过免受氧气和光照直接影响保护橄榄油品质，已经用于橄榄油包装的材料包括

玻璃、金属(镀锡钢)和塑料,在塑料中,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)因具有透明性、化学惰性、低氧渗透性和优良的机械性能等优点,在橄榄油零售市场占据了很大的份额^[31]。研究者们已经进行了多项关于玻璃和 PET 的研究,以确定包装性能对橄榄油品质的影响^[32-34]。现在市场上橄榄油的包装主要包括深色的玻璃瓶和 PET 瓶,而且这些瓶子中加入颜料和/或防紫外线剂或除氧剂可以改善塑料的性能^[35]。

Pagliarini 等人^[36]研究了不同类型的包装瓶和不同商业条件下特级初榨橄榄油的稳定性,并证明了在超市中不同包装瓶、运输和储存条件对其没有显著影响。一些学者还研究了提取方法对橄榄油质量的影响^[37-38]。在希腊市场,橄榄油包装最常用的材料是塑料瓶(聚乙烯和聚氯乙烯)、铁罐、绿色或棕色玻璃瓶。

脂质分解和氧化是造成橄榄油严重恶化,在橄榄果阶段时脂类分解就开始了,而氧化则从加工阶段开始。大量的科学研究证明,在存储期间氧气、光和温度会反向影响 EVOO 化学品质(多酚类物质减少、感官性状变化),主要是因为氧化生成一些不稳定的化合物,改变了橄榄油的感官和营养特性,从而缩短了保质期^[39-40]。这三个环境因素分别对应于自氧化、光氧化、热降解。自氧化,即在没有光的情况下氧化,遵循自由基机制,最初吸收氧气会导致氢过氧化物的形成,这些不稳定的化合物进一步分解产生一种复杂的混合物,如醛类、酮类、碳氢化合物、醇类和酯类化合物,导致橄榄油风味的恶化,称为氧化性腐臭^[41]。反过来,当油暴露在光下时,光氧化会通过自然光敏剂(即叶绿素)的作用发生,它与三线态氧发生反应,形成激发态的单态氧,然后将氧从不饱和脂肪酸中释放出来,形成氢过氧化物并最终生成羰基化合物,从而产生不受欢迎的油的味道^[42]。

Kiritsakis 等和 Vekiari^[43-44]研究了光照(黑暗、散光、阳光直射)和包装材料(透明玻璃和聚乙烯塑料瓶)对希腊橄榄油品质的影响。发现随着光照增强,氧化程度加深。玻璃瓶比聚乙烯塑料瓶更能防止橄榄油氧化,因此,橄榄油应该储存在不透明的玻璃瓶里,以便在储存过程中减少氧化变质。

Vekiari 等人^[40]通过模拟模拟商业贮藏条件,研究了机械系统、包装材料和光照强度对氧化变质、过氧化值、消光系数 K_{232} 和 K_{270} 的作用。这种多变量研究的目的是评估特级初榨橄榄油的质量退化程度,在橄榄油的贮藏过程中,过氧化氢的含量受到萃取机械类型、包装材料和光照强度的影响。重要的是,在第二个或第三个月,暴露在日光和人造光下的油能过氧化值最高。

Pristouri 等人^[39]以特级初榨橄榄油为研究对象,研究了包装参数(光、氧、总空间体积)和贮藏温度对特级初榨橄榄油品质特性的影响,包装材料包括透明玻璃、透明聚乙烯对苯二甲酸酯(PET)、透明 PET+ UV 阻隔剂、用铝箔纸包裹的透明 PET、和透明聚丙烯(PP),结果表明,橄榄油的最好包装材料是玻璃,其次是 PET。将橄

榄油样本暴露于光、高储存温度(35℃)和大量的空间体积下,导致产品质量参数严重恶化。研究表明最明显的影响因素是温度和光,而顶部氧气空间体积和包装材料对氧的渗透性的影响较小。

意大利学者^[45]将单品种特级初榨橄榄油分别在光照和黑暗环境下储存 18 个月,检测的质量参数、抗氧化成分、氧化稳定性和抗氧化活性变化的结果表明,在贮藏期间,酚类物质、 α -生育酚、叶绿素和类胡萝卜素不同程度的下降,酚类物质与油的抗氧化活性有显著的相关性,而氧化稳定性与类胡萝卜素、叶绿素、酚、 α -生育酚并没有表现出明显关系。显然在黑暗中储存更能保持橄榄油质量。

1.4.3 人为掺杂掺假

作为一种被公认的健康特性的高品质食品,特级初榨橄榄油价格比主要种子类的油、精炼橄榄油和橄榄果渣油贵。因此,对特级初榨橄榄油的掺假增加了无良生产者或销售者的利润。橄榄油的掺假主要分为两种:一种是在高价橄榄油中掺入其他的低价植物油,在原生橄榄油中发现的最常见的掺假油是种子油,如葵花籽油、大豆油、玉米油、油菜籽油以及坚果油,包括榛子油和花生油^[46];另一种是将低级别种初榨橄榄油或橄榄果渣油添加到特级初榨橄榄油中。最新的和最常见的掺假方式是用温和除臭低质量的橄榄油稀释特级初榨橄榄油^[47],除臭橄榄油便是橄榄灯油经过轻微的热除臭,在真空和低温(100–120℃)处理下消除影响其风味、不受欢迎的物质(主要有酒酸味、陈腐味和霉潮味)而制成的,精炼过程破坏了橄榄油的口感和基本的多酚抗氧化物,常被非法用于掺入特级纯橄榄油中^[48]。一般来说,由于除臭条件比较温和,这种掺假不易被检测出来。由于我国目前市场规范尚不完善等原因,橄榄油市场比较混乱,一方面,部分从国外进口的橄榄油就已经被掺假;另一方面,分装的橄榄油从国外进口后,一些不法商家为利益所驱,重新勾兑其他植物油或价格便宜的油橄榄果渣油,再分装销售,以牟取暴利。

EVOO 和其他食用油主要由三酰基甘油组成,与不同产地和掺假橄榄油单从外观和感官上有时很难区分。传统上要求对几种有机化合物进行监测,以建立与典型无掺假油的比较,并确定掺假成分,从这一层面来看,产地鉴别和质量检测关键在于寻找其“特征指标”。如 Cayuela 等人^[49]通过评估 α -生育酚和总酚含量,鉴别出不同产地、不同特性的橄榄油,我国学者将豆甾二烯、风味特征物质用于橄榄油掺假的研究^[50]。山茶油具有与橄榄油相似的脂肪酸组成,并被誉为“东方橄榄油”,常被用于掺假。因此,当便宜和劣质的油混入 EVOO 时,就很难发现掺假。

1.5 橄榄油品质分析方法

1.5.1 橄榄油产地鉴别方法

橄榄果实的品质受到橄榄地理位置、品种、成熟度、生长地区、气候条件、

灌溉状况等多种因素的影响,因此产地鉴别也是橄榄油品质控制的一项重要内容。目前有很多技术用于油样分析,如高效液相色谱(HPLC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、气象色谱(GC)、毛细管电色谱,通过测量物理化学参数,如脂肪酸^[51]、甘油三酯^[52]、酚类化合物^[53]、脂肪酸甲基酯^[54]和挥发性化合物^[55],来区分地理起源或保证橄榄油的真实性。

近年来,我国学者致力于开发国内橄榄油资源,探索国产橄榄油原料替代进口原料的可能性,方便原料质量管理。许文东等人^[56]利用气相色谱-质谱联用技术分析国内外不同产地橄榄油样品中脂肪酸组成及反式脂肪酸含量,比较其差异。扩大其相关药物制剂的原料来源,为制药行业国产橄榄油原料替代进口提供依据,结果表明,国产橄榄油原料在脂肪酸组成方面与进口基本一致,主要脂肪酸含量的变异系数均在 0.3% 以下,具备替代进口橄榄油原料用于脂肪乳制剂的可行性。

四川省凉山区是我国橄榄树种植和栽培的重要代表区。鉴于特级初榨橄榄油在不同的环境中的营养价值,向春荣等人^[57]研究了来自以色列、意大利、希腊和西班牙的四种不同引进繁育品种,使用酸碱滴定、氧化还原滴定、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法来评价在凉山引入的四种特级初榨橄榄油的质量、成分和抗氧化活性,强调了橄榄油作为植物化学资源和功能性食品的潜力。

陈永明等人^[58]选取意大利、西班牙、土耳其三个产地的特级初榨橄榄油为样本,提出了一种基于遗传算法的近红外光谱技术对不同产地橄榄油进行快速、无损检测的新方法。作者从简化数据的方法进行分析,使用遗传算法筛选特征波长,然后用主成分分析法对特征波长进行主成分提取,再用反向传播神经网络对三种不同橄榄油产地成功进行分类。结果表明,建模样本产地类型的拟合率和预测识别率均为 100%,同时该建模方法为其他油类品种产地鉴别提供了新方法。

Lanteri 等人^[59]运用化学计量方法,以原生橄榄油的 14 个化学参数为主要成分,以其起源和橄榄基因型为特征,对其来源和橄榄基因型进行了研究,预测率在 60-94%。

Sun 等人^[60]的研究采集了意大利、希腊、西班牙和中国四种产地的 EVOO 样品和 5 个纯山茶油、5 个大豆油、5 个葵花籽油和 5 个不同品牌的玉米油样本的 FT-IR 光谱。研究可以清楚地确定哪些食用油被掺假,并准确地量化了 EVOO 中掺假的百分比。此外,在 EVOO 中掺假的最低检测含量为 1%。

其他技术,如同位素分析^[61-62],核磁共振^[63-64]和气相色谱电子鼻^[65],也被用于鉴别产地来源。Zamora 等人^[66]为了研究高分辨率 ¹³C 核磁共振波谱技术对初榨橄榄油的常规筛选,分析了来自欧洲和北非不同地区、不同品种的橄榄油,并混合

不同产地的初榨橄榄油,以及混合 5-50%的榛子油。通过逐步判别分析,实现了对某些特定油样的鉴别。意大利学者运用相同技术建立了测定高等级橄榄油组成的定量方法。对特级初榨橄榄油中甘油三酯的化学结构进行定量测定,并说明总甘油三酯含量与 sn-1、2 和 sn-1、3 甘油三酯的比值均与成熟度相关。这种相关性的应用可以用于不同产地油的鉴别^[67]。

Sacchi 等人^[68]采用高场(600 MHz)核磁共振(NMR)光谱学对初榨橄榄油小组分进行了研究,以评价油品的质量和真实性。研究重点放在了亚麻酸、固醇、部分甘油、苯酚和醛类化合物上,此外,醇类和其他挥发性成分对于初榨橄榄油来源提供鉴定信息,从不同的橄榄品种获得的几个油样本中,根据这些峰强度的统计分析,对来源相同橄榄品种的油进行聚类 and 鉴定。

此外,还有一些用于快速测定食品质量,以及识别纯品、掺假和地理起源的非接触式技术,例如,近红外光谱、多光谱和高光谱成像,由于对 C-H, O-H, N-H, S-H 和 C=O 分子内振动敏感,已经越来越多成为一个强大的分析工具^[69-74]。尽管上述光谱技术已经用于食品检测,但很少有人使用太赫兹光谱,因为它作为非破坏性和高效的方式,在实现橄榄油产地快速鉴别方面,仍然是一个挑战。

1.5.2 橄榄油掺假鉴别方法

脂肪酸是橄榄油中的主要成分,许多橄榄油的营养价值都与其平衡的脂肪酸组成有关。因此对橄榄油中的脂肪酸组成进行分析显得尤为有意义。韩深等^[75]利用油酸含量百分比,亚油酸和亚麻酸的比例对不同产地和等级的橄榄油进行品质鉴别。

然而研究者们经常结合色谱方法进行分析。Dourtoglou 等^[76]采用气相色谱法结合主成分分析,获得了橄榄油和其他植物油的全部脂肪酸和 1,3 位脂肪酸信息,该方法不仅可对橄榄油掺假进行定性分析,而且能够鉴别出橄榄油中掺入的其他种类油脂的质量分数低至 5%的水平。除了脂肪酸,研究者还以橄榄油中的特征性物质为目标,对样品进行定性、定量检测。钟诚等^[77]对特级初榨橄榄油—油茶籽油二元掺伪体系种的风味物质进行分析。但此项研究是针对 EVOO 中唯一一种掺杂物的检测。Chen 等^[78]采用液相色谱—荧光检测法测定特级初榨橄榄油、葵花籽油、榛子油、大豆油、玉米油等食用油中的游离生育酚含量,以 α 、 β 生育酚含量比率和 δ 、 β 生育酚含量比率为指标,判断特级初榨橄榄油中是否掺杂了其他植物油。初榨橄榄油中的豆甾二烯含量很低,而掺杂了其他植物油后,豆甾二烯含量明显增高,张欣等人^[50]采用高效液相色谱法测定掺假油中的 3,5-豆甾二烯含量来判断 EVOO 的真实性。但是,色谱技术需要专业人员操作,受实验条件、仪器状态的限制,同时它产生庞大的多维数据使分析很耗时。

对于常规控制,有太多不同的分析方法,而这些方法大多数都需要通过费时

费力, 程序复杂。因此, 许多研究都是为了开发新的分析技术, 这些技术很少或根本没有对样品进行操作, 却能够提供类似于传统程序所得到的结果。具体地说, 近年来, 光谱技术已经成为潜在的工具, 橄榄油及其潜在掺假生物样本的复杂性和内在可变性要求应用多元校准或模式识别技术, 以辅助解释使用这些仪器方法获得的数据。王传现等人^[79]采用近红外光谱法(NIR)对掺假橄榄油进行鉴别, 本方法对未知样本的鉴别率达到 100%。此外, 电子鼻^[80]、同步荧光光谱^[81]等方法也成功应用橄榄油的掺假分析中。

1.5.3 橄榄油氧化酸败检测方法

橄榄油质量评价方法可分为传统实验方法和创新技术。传统方法包括酸度(Acidity)、过氧化值(Peroxide)、特定消光系数(Specific extinction coefficient)、脂肪酸组成(Fatty acid composition)、总多酚含量(Total polyphenols contents)、色素含量(Pigment contents)等质量指标测定, 以及感官评价, 创新技术包括核磁共振(NMR)、同位素比值质谱(IRMS)、差示扫描量热法(DSC)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和用于测定挥发物的固相微萃取气相色谱/质谱(SP-ME GC/MS)。

最近的一项研究基于传统方法, 通过对质量参数、氧化稳定性、色素、颜色和脂肪酸组成的评价, 来分析特级初榨橄榄油的品质特征^[21]。Dabbou 等^[82]通过检测脂类、色素、 α -生育酚和酚类物质的含量, 研究了在突尼斯种植的 5 种初榨橄榄油的抗氧化能力。它们的光谱显示了与分子亚结构相对应的特征峰, 而不是在非皂化物质中存在的单个成分。观察到角鲨烯和其他碳氢化合物、甾醇和三萜醇的存在, 以及其他一些化合物的存在。在分析这些光谱的基础上逐步判别, 可以区分不同等级的橄榄油^[83]。Bakhouche 等^[23]运用高效液相色谱与飞行时间质谱联用(HPLC-EST-TOF)的方法检测酚类物质组成, 描述特级初榨橄榄油品质特征。橄榄油的综合质量控制需要很多分析性评估, 包括化学分析以及人工感官评定方法, 复杂程度也有所不同, 从简单的分析(如紫外线吸收的测定)到复杂的检测(如测定不同化合物如固醇、脂肪醇和其他微量化合物), 但是, 这些方法其中的一些过程可能很耗时, 操作很复杂且可能损坏样本, 程序中的大多数要么被应用于有限数量的样本, 而且这些方法需要技术水平好和熟练程度高的专业人员来完成, 不能经常使用。因此, 发展一种简单、快速、高效的品质检测方法对保障消费者的健康和杜绝劣质橄榄油的流通具有非常重要的意义。

光谱技术是最理想的方法, 因为它们操作简单, 成本低, 检测速度快, 不需要对样品进行前处理。其中太赫兹技术可以为监测食品质量和工艺状态提供物理和化学信息, 并已广泛应用于食用油分析。Liu 等人^[84]的研究表明, 太赫兹光谱为转基因棉籽油的理化性质参数提供了一种无损快速的识别方法。根据理论研究大多数生物分子(DNA、蛋白质和氨基酸)的振动和转动能级在太赫兹波段^[85-87], 太赫

兹光谱已经被证明有检测和鉴别样本差异的能力。然而,对太赫兹技术在橄榄油中脂质氧化过程的监测和鉴定方面的研究还没有报道。

1.6 太赫兹时域光谱分析技术介绍

1.6.1 太赫兹时域光谱技术发展概况

太赫兹(Terahertz, THz)光谱范围在 0.03-3 mm,介于微波与红外之间,其频率为 0.1-10 THz($1\text{ THz}=10^{12}\text{ Hz}$)。在 1983-1989 年,由 IBM 公司的 Fettinger 等人和 AT&T Bell 实验室共同研究发展了太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)^[88-89]。

THz 波段处于电子学与光子学的特殊区域,低能量的特性使其不会对生物分子造成电离破坏,被认为是进行食品检测的理想光源。虽然自然界中充斥着太赫兹的辐射源,但这些辐射源大多是不连贯的,不能被利用,由于科学发展的限制,缺乏对先进材料和新技术开发的研究,无论从宏观经典理论还是微观量子理论,都无法精确解释其探测与产生,导致该波段的研究出现断层。直到 20 世纪 80 年代末 90 年代初,由于化合物半导体技术和超快激光等技术的发展,THz 的研究才慢慢深入。研究初期,THz 时域光谱技术主要用于半导体^[90]、纳米材料^[91]和生物大分子^[92-93]的样品测量。2000 年,Markelz 等人^[94]第一次用技术研究了 DNA,牛血清蛋白和胶原蛋白在 THz 波段的性质,引发了学者们运用 THz-TDS 技术研究生物大分子的兴趣。对蛋白质和氨基酸的集体振动^[95-96]、纺织品鉴定^[97]等的研究,逐渐凸显 THz 指纹图谱的特性,随后迅速扩展到制药、安检、农业与食品、化学等领域^[98-101]。太赫兹与其他学科之间相辅相成,共同发展,已成为无可取代的有力工具。

食品中的生物分子种类繁多,大量生物分子的转动和振动模式处于太赫兹波段,分子集团的集体振动,使得分子对某些特定频段的太赫兹辐射有特征吸收峰,利用物质的“太赫兹指纹谱峰”,可有效地进行物质鉴别和量化分析。目前,THz 作为一种新型的无损检测技术,已广泛应用于食品生产的质量评价和安全控制。作为电磁波谱中仅存的未知波段,其巨大的科学研究价值与实际应用前景,使太赫兹的研究成为新世纪科学研究的热点与焦点。

1.6.2 太赫兹时域光谱技术特性及优势

农产品和食品检测中最先进的技术可以分为两类:破坏性检测和无损检测。破坏性检测,如气相色谱法,是一种既准确又易于操作方法,但非常费时,而且需要大量的溶剂和广泛的样品预处理。因此非破坏性检测技术更能满足我们的需要。最常用的无损检测技术之一是光谱学。最近的光谱和激光系统的发展可以提供稳定的光谱测量,这是定量分析所必需的。然而,大多数传统的光谱学方法都有其局限性。例如,紫外光谱对食物中的活性成分是有利的^[102],荧光光谱法仅限于荧

光化合物的样品^[103]，近红外光谱不适合高含水率的样品(>80%)，因为样品光谱被水信号强烈控制。

与红外波相比，太赫兹波的散射更小、穿透性更强、光谱分辨本领更高；与微波相比，太赫兹波拥有更高的空间分辨率、更宽的通讯带宽和更好的方向性；与多光谱和高光谱成像相比，THz 光谱最重要的特征是它能够观察分子间和低频化学分子模式的信息。同时，THz 技术可以同时提供时间和频域的信息，且对热背景辐射不敏感，不需要样品前处理。除此之外，太赫兹波有如下独特性质：

(1) 瞬态性:太赫兹技术具有很好的时间分辨率，其脉宽是皮秒数量级，因此具备分析分子、电子瞬态变化的能力，适用于对各种材料的时间分辨光谱分析，包括液体、气体、超材料和生物样品。

(2) 相干性:作为一种相干探测技术，太赫兹能够直接测量与样品吸收系数、折射率和消光系数有关的电场振幅和相位信息，使计算复杂度和不确定性最小化。

(3) 高信噪比: THz-TDS 具有较高的信噪比，且不受热噪音影响。比远红外光子探测器的信噪比更高。

(4) 低能量性:太赫兹波有低能量和非电离特性，对样品和操作人员都是安全的，可以直接作用于生物组织进行活体检测成像^[104]，还可以对振幅和相位直接测量，振幅和相位与吸收系数和样品的介电常数有关^[5]，是食品无损检测的最佳光源。

(5) 指纹图谱: 分子转动能级之间跃迁的能量恰好位于太赫兹波段，因此太赫兹光谱包含了晶格的振动、分子间相互作用影响下分子的振动和转动等丰富的信息，可以对分子微观结构进行指纹识别，如，纤维素同素异形体鉴别^[105]、全反式 β -胡萝卜素在太赫兹波段的指纹谱峰测试^[106]等。

(6) 吸水特性:水在太赫兹波具有极强的吸收性。具体地说，1 THz 的水吸收系数约为 200 cm^{-1} ，比可见区域^[107]高出 10^5 倍。该特性能有效地监测和分析农产品和食品的含水率，如，对饼干水分的定量分析^[108]、对番茄表面水分差异的无损检测^[109]。

太赫兹时域光谱图像的每一个像素点不仅包含物质的外观几何信息，而且还囊括物质对太赫兹脉冲响应的时间波形，给出相关光学参数，为物质成分鉴定、化学结构分析、隐藏物体检测提供了必要的信息。每一个像素还对应一个时域谱，通过对时域谱进行傅里叶变换得到每个像素点的频域谱。这些特性是太赫兹时域光谱成像技术区别于其他技术的主要特点。由于 THz 技术的优越性，在生物、食品、制药、安全等多个领域被用作定性和定量分析工具。但 THz-TDs 也因成像速度慢、造价高等缺点，限制了其在实际中的应用。

1.6.3 太赫兹时域光谱装置与基本原理

本论文所采用的 THz-TDs 光谱装置为日本 AdvanTest 公司研发的

TAS7500TS 型号设备, 脉冲信号范围为 0.1-4 THz, 频率分辨率为 7.6 GHz, 累加次数 2048 次。该设备由 5 个模块集成的系统: 测量模块、分析模块、系统控制模块、空气干燥模块、X-Y 测量移动平台和 X-Y 测量移动平台控制模块, 太赫兹光谱技术的核心和平台是测量模块, 它为不同的样品提供了许多不同的测试方法, 通常分为反射型和透射型。本小节主要对这两种检测系统做简单介绍。

THz-TDS 透射模式装置如图 1.1 所示, 该装置主要分为飞秒激光器、太赫兹脉冲产生器、延时装置及探测器组成。THz 脉冲由砷化镓晶片产生, 该晶片由 Ti:蓝宝石激光器发出, 激光发射平均功率为 20 mW, 中心波长为 1550 nm, 脉冲宽度为 50 fs, 重复频率为 50 MHz。

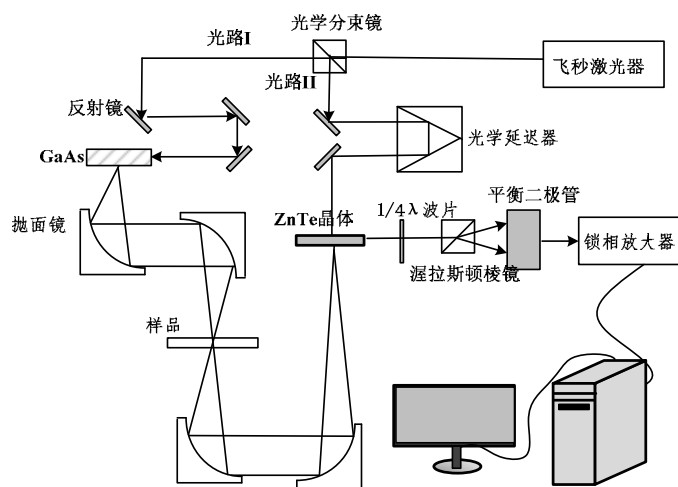


图 1.1 TAS7500TS THz-TDs 光谱系统透射模式光路原理图

Fig 1.1 Light path schematic diagram of transmission mode of TAS7500TS THz-TDs spectrum system.

该系统的主要工作原理为: 飞秒激光器发射激光脉冲进入 THz-TDS 系统, 被分光分束镜(CBS)分割为泵浦光(光路 I)和探测光(光路 II)。探测光束最初到达并通过自动延迟阶段传送。泵浦光用于产生 THz 辐射, 泵浦光由透镜多次反射后入射到砷化镓(GaAs)底衬的光电导天线上, 激发的光产生自由载流子在偏执电场中加速运动而辐射出 THz 脉冲, 脉冲经由两个抛物面镜校准后透射过样品, 再经由两个抛物面透镜校准, 与此同时, 携带样本信息的 THz 光束通过反射, 然后在 THz 探测器上遇到探测激光束。在检测系统中, 探头和 THz 脉冲共线, 并通过超球面透镜, 将混合光束聚焦到碲化锌 (ZnTe) 探测晶体上, 该晶体的椭球面可由 THz 电场改变。因此, 由于电光晶体 ZnTe 的存在, 使探针光束的偏振状态发生了改变。期间发生自由空间电光取样效应, 然后经 1/4 波片后由线偏振光变为椭圆偏振光, 随后入射到渥拉斯顿棱镜变成两束发射方向不同的光, 被一对平衡二极管接收, 探测器的信号由控制器中的锁相放大器放大并处理, 也用于控制延时装置的移动,

最后使用计算机来给出指令并设置参数。可以不断调整探测光和 THz 脉冲两者间的延时装置来获得完整的 THz 波形,再经由计算机处理,不仅可以检测出被测样品光学信息,还可以检测出被测样品的物理信息以及化学信息。此外,由于空气中水蒸气等极性分子对太赫兹波有强烈的吸收作用,因此我们需要将产生太赫兹波的探测装置密封于充满干燥氮气的罩子中,在相对湿度小于 3%,温度控制在 295 K 左右的环境中检测。

反射型与透射型 THz-TDs 工作原理相似,区别在于反射型系统产生的 THz 脉冲经抛物面镜校准后从样品表面反射出去,THz 光束携带的样品反射的信息。两种模式各有优势,应根据实验情况择优选择。

1.6.4 太赫兹时域光谱技术在食品品质安全中的应用

食品品质安全检测不仅关乎人体健康,而且对经济价值都很重要。太赫兹光谱能够识别奶粉中 10% 的三聚氰胺^[110]。Redo-Sanchez 等人^[111]报道了 THz 光谱学在实际食物基质中检测抗生素的潜在应用,在这 11 种抗生素中,有 8 种在太赫兹波段发现了指纹图谱。在进一步的研究中,两种抗生素的指纹图谱(强力霉素和磺胺吡啶)在与三种食物基质混合时仍然可以检测出 50% 的比例。这些初步结果表明,THz 光谱学可以用于检测未包装或包装食品中的抗生素残留。同时作者指出,未来的研究应该集中在 THz 光谱学的检测极限上。

农药残留也是牵动民心的热门问题。Suzuki 等人^[112]声明,六种杀虫剂和冷冻干燥的番茄、菠菜、卷心菜和草莓样品在太赫兹波段有一定的吸收,此外,浓度与农药本身光谱的二阶导数之间存在高度相关性,说明太赫兹有对农药定量评价的潜力。多菌灵有一种特殊的吸光峰,而柑桔则没有,该混合物具有柑桔和多菌灵的光谱特征,可以利用太赫兹光谱法对其进行检测^[113]。Wang 等人^[114]使用 THz-TDS 测量了纯氨磺酸铵(AMS)以及纯氨磺酸铵和橘子混合物的光谱,在他们的定性分析中,他们发现 AMS 在 1.26 THz 有特征吸收峰。在对橘子中 AMS 的定量分析中,发现平均吸收率和重量比之间的关系是线性的,误差控制在 4.5% 以内,最低检测极限水平为 2.5%。

异物检测能有效保障食品安全。Jördens 等人^[115]提出了一种用小石子、玻璃碎片或 M2 金属螺丝人工污染巧克力棒的 THz 二维图像,污染物作为散射对象,由于吸收和散射损耗改变了测量脉冲的形状,所有的污染物都可以清晰地定位在太赫兹的图像中。此外,作者开发了一种新的快速测量方法,只采样了太赫兹波形的几个关键点,便可以收集所有主要的信息,大大提高了在纯巧克力条中识别污染物的速度。在进一步的研究中,Jördens 和 Koch^[116]证明了通过分析时间波的形状来区分异物和像坚果一样的材料的可行性。由于巧克力和污染物的折射率不同,受污染的巧克力呈现双脉冲结构,相比之下,纯巧克力和坚果导致了单一脉冲结

构。用这种方法，能够在榛子巧克力棒中发现玻璃碎片。

大多数分子在太赫兹区域都有指纹光谱，所以可以用太赫兹光谱来检测生物分子和微生物。氨基酸、维生素、DNA、蛋白质等生物分子在农产品和食品中发挥着重要作用，对其结构的认识将有助于农产品和食品检测的质量评价和安全控制。Ueno 等人^[117]利用 TDZ-TDS 定量分析氨基酸，结果表明，氨基酸的光密度与浓度成正比。在后来的一项研究中，Ueno 等人^[118]使用太赫兹技术成功地识别了实际膳食氨基酸补充剂中的五种氨基酸浓度，误差为 $\pm 12\%$ 。在 Yu 等人^[119]的一篇论文中，得到了维生素分子的特征太赫兹光谱。Ogawa 等^[120]将 THz 光谱与 PLS 回归定量相结合研究维生素 C 溶液，并发现，利用原始光谱校准的模型对偏差和测距误差的预测率最高，平均误差为 0.73%。在另一项测定维生素 C 溶液浓度的研究中，采用 iPLS 回归方法，选择有效的 THz 光谱区域和变量建立校准模型，与全谱 PLS 回归方法相比，iPLS 回归方法的模型效果较好^[121]。

1.6.5 太赫兹光谱检测系统的操作步骤

- 1) 打开电源、测量模块开关，同时打开氮气泵开关，向密封罩内充入氮气，排除水分对实验的影响；
- 2) 点开电脑桌面的 Remote Desktop Connection，等待激光器输出功率稳定，约 5-10 分钟；
- 3) 打开 TAS7500SP/IM 软件，单击左边的 Measurement 图标，系统需要约 20 分钟完成初始化；
- 4) 观察湿度计，若湿度低于 3%，则可进行实验；
- 5) 在采集样品太赫兹光谱之前，先要采集对照光谱信息；
- 6) 样品采集完成后，关闭氮气泵开关，单击 EXIT 按钮，在 TAS7500 Analysis Unit Shutdown 软件中输入 y，退出程序，关闭所有电子设备开关，并清理实验台。

1.7 立题背景及主要研究内容

1.7.1 立题背景

食用油是人们日常饮食中不可或缺的原料，而橄榄油因富含不饱和脂肪酸、功能性成分（多酚类、维生素、微量成分等）在食用油中有着独特的地位，再加上细腻的风味、纯香的口感，已经成为公认的高品质食品。我国市场销售的绝大多数橄榄油依赖进口，2016 年，我国橄榄油市场零售额达 38.79 亿元，同比增长 14.39%。目前橄榄油面临的品质危机主要包括原产地、真伪性和内在品质退化。生产橄榄油的地区众多，产地标签能够为橄榄油品质等级提供一定的参考价值，由于普通消费者对橄榄油认识有限，因此，产地鉴别也是橄榄油品质控制的一项重要内容；特级初榨橄榄油的市场价格比普通植物油贵 5-6 倍，一些贪婪的制造商

和供应商在特级初榨橄榄油中掺入低成本的植物油，这不仅是一种经济欺诈行为，而且还会对消费者构成重大的健康威胁；此外，橄榄油的品质在加工、储存和使用过程中容易受外界环境的影响，如氧气、温度、光照和包装材料等，使其内在品质复杂化。这也是国内外围绕橄榄油开展的主要研究方向。

人们对食品的新鲜度和质量安全的意识显著提高，促使生产商和监管机构对 EVOO 的品质变化进行了重大控制。国际橄榄油理事会(IOOC)和欧洲共同体管理委员(European Commission, EC)制定了不同的物理和化学参数来确保特级初榨橄榄油的质量和安全性。这些方法大多都很灵敏、具体、精确，但同时也存在消耗时间、使用有害试剂、不适合在线应用等明显缺点。因此，发展一种简单、快速、非接触的检测技术对橄榄油品质检测领域十分迫切。

1.7.2 研究内容

本文以特级初榨橄榄油为研究对象，基于太赫兹光谱技术结合多种化学计量方法实现对橄榄油的产地识别、掺假检测以及氧化酸败分析，具体内容分为如下：

(1) 首先利用太赫兹光谱对特级初榨橄榄油的产地进行快速鉴别。样品选取意大利、西班牙、希腊和澳大利亚四个产地，分析了橄榄油在 0-3.0059 THz 波段区间的时域和频域光谱特性，提出一种基于最小二乘支持向量机、反向传播神经网络、随机森林与主成分分析、遗传算法相结合的分类识别算法，并通过主成分分析和遗传算法提取太赫兹光谱的优选变量建立对橄榄油产地快速鉴别的模型，最后对不同模型的结果进行了分析和讨论。

(2) 利用太赫兹光谱和化学计量学方法对掺假橄榄油的检测。将葵花籽油分别按照 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100% 的比例掺入到意大利生产的特级初榨橄榄油中，得到不同掺假比例的橄榄油样品。分析样品在太赫兹 22-30 ps 区间内的时域光谱、0-3.0059 THz 区间的频域和吸收光谱，采用最小二乘支持向量机、反向传播神经网络和偏最小二乘方法，同时与结合遗传算法筛选特征变量的模型相比较，定量分析掺假比例，最后对不同模型的结果进行了分析和讨论。

(3) 研究基于特级初榨橄榄油的氧化特性，利用太赫兹光谱技术对不同氧化酸败程度橄榄油的鉴别。通过设定贮存条件促进氧化酸败，以获得不同氧化阶段的橄榄油样品，采用太赫兹系统测量样品在 0.3051-2.0065 THz 范围内的太赫兹吸收光谱，并将遗传算法与支持向量机、反向传播神经网络和偏最小二乘模型相结合。此外，运用区间偏最小二乘(iPLS)进行过氧化值与太赫兹波段的相关性分析，最后评价模型鉴别性能以及寻找与氧化相关的区间。

第二章 基于太赫兹光谱技术的不同产地橄榄油的鉴别

2.1 引言

特级初榨橄榄油，作为地中海饮食中最重要的食品之一，因其营养、感官特性和健康效益而广受消费者的青睐^[122]。许多研究报告指出，EVOO 品质，包括物理化学性质、氧化稳定性和脂肪酸含量等，主要受不同纬度和海拔的气候特征(降雨量、温度、湿度)的影响^[123]。欧洲共同体管理委员会已经制定了关于橄榄油生产的标准，并对初榨橄榄油的原产标识地做了相关规定。为了防止商家欺诈，保护消费者利益，特级初榨橄榄油产地来源的真实性和可追溯性已成为社会关注的热点问题。

作为一种新兴的光谱测量技术，THz 在食品监测和质量控制等诸多领域有着广泛应用，如刘伟和刘长虹等人^[124-125]应用太赫兹对转基因水稻和大豆种子的鉴别，食品中三聚氰胺含量检测^[126]，牛奶成分定量分析^[127]等。THz 技术还可以同时提供时域和频域的信息，而且对热背景辐射不敏感，不需要样品前处理，比如稀释，这对油脂分析是有必要的。因此，基于太赫兹时域光谱的几种方法已被用于油脂质量的定性和定量测量^[128-129]。然而，到目前为止，还没有关于 THz 光谱技术与化学计量方法相结合以快速鉴别橄榄油产地的研究。

因此，本章内容目标是利用 THz 光谱结合不同的化学计量方法，包括最小二乘支持向量机(LS-SVM)、反向传播神经网络(BPNN)和随机森林(RF)，建立不同产地 EVOOs 的鉴别模型。同时讨论了基于主成分分析(PCA)和遗传算法(GA)的最优太赫兹光谱特征筛选问题，寻找降低 THz 光谱数据高维的最佳方法。

2.2 实验材料

西班牙、希腊和意大利的市场份额占全球的 50% 以上，作为非地中海国家，特别是在澳大利亚，近年来 EVOO 的生产和消费增长迅速，故本研究购买了澳大利亚、西班牙、希腊和意大利四个典型的地理产地的 EVOOs 样本。

原料：金歌斯达橄榄油（意大利）、斯巴达橄榄油（希腊）、圣菲利普橄榄油（西班牙）和树之灵橄榄油（澳大利亚），购于麦德龙，安徽 合肥。

试剂：纯正己烷（色谱级）、KOH-CH₃OH 试剂、无水 Na₂SO₄、蒸馏水。

2.3 脂肪酸组成分析

本实验首先对四种不同产地的 EVOOs 进行脂肪酸组成分析。

用移液枪取少量纯品橄榄油，在离心管中加入油样 1~2 滴，加入色谱级纯正己烷 3 mL，再加入 500 μ L 1 mol/L KOH-CH₃OH 溶液，剧烈摇晃 2 min，加入 3

mL 蒸馏水静置，待两相分层后，用无水 Na_2SO_4 干燥上清液，吸取上清至样品瓶中，每个产地橄榄油做 3 个重复。

色谱柱条件：DB-WAX 毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 mm）；载气：高纯氮；进样口温度：230 °C；检测器温度：250 °C；升温程序：100 °C 保持 1 min，以 20 °C/min 升至 200 °C，保持 1 min 后，以 3 °C/min 升至 230 °C，保持 12 min；氮气流速为 0.8 mL/min，进样量为 1 μL ；分流比为：30:1。质谱仪是在电子碰撞电离(70 eV)、全扫描(40-800 m/z)模式下运行的，通过比较它们的保留指数和质谱来鉴定化合物，用峰面积归一化法检测各脂肪酸的相对含量。

2.4 太赫兹光谱获取

本研究采用透射模式(图 1.1)，在测量前，光谱系统需要预热半小时达到稳定状态，应在干燥的空气下进行整个测试。实验使用的油样容器是由具有高透光率的聚乙烯圆片制成的密封槽，聚乙烯圆片的直径为 2 cm，厚度为 3 mm，两片聚乙烯之间有厚度分别为 50 μm 、100 μm 的垫圈，垫圈形成一定的空间用于盛放测试样品。该样品杯外形是一个大约 1.5 cm 厚的圆柱体，周围是不锈钢圈，边缘上有四个螺丝孔，用来拧紧两个部件并排除液体中的气泡。螺丝孔中间还有两个对称的小孔，每次测试加入 500 μL 的 EVOO 样本，拧紧螺丝后能观察到油样从两边的小孔中溢出，从而确保样本厚度的一致性和均匀性。

测试开始之前，先采集空气背景作为对照，之后在采集装有油样的样本信息。将装好 EVOO 样品的聚乙烯样品杯放置在 TAS7500TS HF1 的测试台上，获取 3 个不同位置的 THz 信号，利用傅立叶快速变换(FFT)的时域谱得到频率域光谱，最后取平均值作为一个样本信息。

吸收光谱可表示为：

$$A(\omega) = (P_{\text{Log_ref}}(\omega) - P_{\text{Log_sam}}(\omega)) / 10 \quad (2.1)$$

其中， $P_{\text{Log_ref}}(\omega)$ 为反射信号的 THz 电磁波的功率， $P_{\text{Log_sam}}(\omega)$ 是透过率信号的功率。

每个产地的橄榄油有 80 个样本，共有 320 个样本，并随机分配 240 个为校准集(60×4)，80 个为预测集(20×4)。研究的主要步骤如图 2.1 所示。

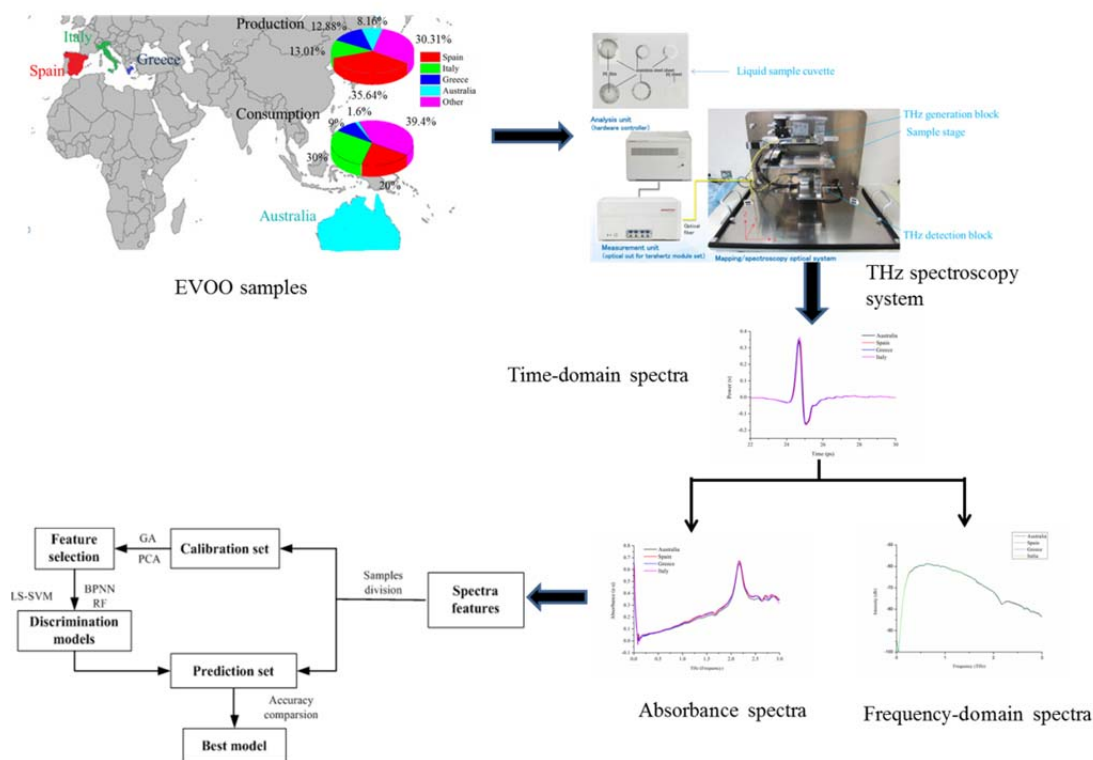


图 2.1 应用太赫兹技术鉴别特级初榨橄榄油产地的数据采集和分析的主要步骤流程图

Fig 2.1 Flow chart of main steps in data acquisition and analysis using terahertz technology for discrimination of geographical origin of extra virgin olive oils

2.5 太赫兹特征光谱分析方法

2.5.1 主成分分析

主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 是一种实现几个线性组合替代绝大多数原变量信息的多元统计方法, 具有降维、数据压缩和信息分离的能力^[130]。用于计算各主成分的贡献率和累积分数, 分析多变量之间的相关性, 通过正交变换, 将可能相关的一组变量转化为一组线性无关的变量。总的来说, 最初的几个主成分可以解释大部分的数据差异^[131]。PCA 作为一种常见的非监督识别方法, 最先应用于可视化数据的初始化, 并从观测结果中识别出异常值。在本研究中, PCA 降低了从 EVOO 样本中提取的数据矩阵维度, 以消除众多信息中相互重叠和不相关部分的信息, 提取 THz 光谱记录的主要信息。利用光谱数据, PCA 可以提供区分样品的非常重要的信息, 它通过识别不同橄榄油样品之间潜在的光谱异常值来评估变量之间的相似性, 将数据转化为得分, 最终解释样本之间的差异。

2.5.2 遗传算法

遗传分析 (Genetic Algorithm, GA) 作为一种概率全局优化技术, 模拟了种群遗传和生存自然规律的机制, 以寻求适应的思想。该算法利用复制、交叉和变异

来进化编码变量，并设计用于产生“群体”的方案，其“后代”显示出越来越多的最优性。在每一代中，使用一些健康指标对染色体进行评估，下一代中新染色体是由两种染色体合并而成的，这两种染色体是通过使用变异算子交叉或修改染色体来实现的。经过几代人的研究，该算法收敛于最优的染色体组，有望成为问题的最佳或近似最优解。遗传算法受到生物进化理论和自然选择的启发，已经成为一种通用的子集搜索算法。

2.6 化学计量方法

为了在提取的光谱和 EVOOs 之间建立一个模型，选择了 LS-SVM、BPNN 和 RF 作为化学计量方法，对四种产地的 EVOOs 进行分类和筛选。所有这些化学计量学分析和统计都是使用商业软件 Matlab (R2013a, The MathWorks, Inc., USA) 和 Origin8.5 (OriginLab, USA) 进行的。

2.6.1 最小二乘支持向量机

支持向量机(Support Vector Machine, SVM)由 Cortes 和 Vapnik^[132]提出，是一种用于执行多变量函数估计或非线性分类的学习算法。SVM 可以在具有较少训练变量或样本的高维特征空间学习^[133]。利用径向基函数(RBF)和高斯函数作为核函数，可以降低训练过程的计算复杂度，并在一般的平滑度假设下表现出良好的性能。影响性能的方法的关键步骤是两个参数的选择(γ, σ^2)，在校准步骤中，通常采用 leave-one-out 交叉验证法获得参数的最优值。最小二乘支持向量机 (Least Squares Support Vector Machine, LS-SVM) 是一种改进的支持向量机算法，采用最小二乘线性系统作为损失函数，降低了训练时间和计算复杂程度，并提高了泛化能力^[134]。最小二乘支持向量机的表达式为：

$$y(x) = \sum_{k=1}^N \alpha_k \psi(x, x_k) + b \quad (2.2)$$

其中， x_k 是输入向量， $y(x)$ 是目标输出类别，核函数 $\psi(x, x_k)$ 解决了高维特征空间运算时存在的“维数灾难”问题。 α_k 是拉格朗日乘子， b 是偏差量。

与其他分析方法相比，SVM 可以在具有较少训练变量或样本的高维特征空间中学习。利用高斯函数的径向基函数(Radial Basis Function, RBF)作为核函数，降低了训练过程的计算复杂度，给出了良好的性能。

2.6.2 反向传播神经网络

反向传播神经网络 (Back Propagation Neural Network, BPNN) 是一种非线性多层前馈神经网络，它可以比线性技术更精确地解决复杂问题，其主要特点是信号正向传输，误差反向传播。BPNN 基于梯度下降并采用离线训练算法来更新网络权值，确保设计的神经网络收敛到所需控制器的输出。在此过程中，随着权重因

子和阈值不断调整，期望和计算的神经网络输出之间的差值将逐渐变得越来越小，直到它满足期望值，这种差值被定义为网络输出误差。在得到所有训练模式的最优网络输出错误之前，需要对反向传播进行多次迭代。

网络的信息容量与训练样本之间存在着合理的匹配。对于一定数量的样本，如果网络参数太少，不足以表达样本中包含的所有信息，参数太多，由于缺少样本信息，网络将无法进行充分的训练。本研究选取了一个包含输入层、隐藏层和输出层的三层结构，在校准步骤中使用了 **leave-out** 交叉验证程序，通过不同初始权值的隐藏层神经元数量的变化，对几种网络结构进行了测试。通过最小预测误差确定了隐藏节点的最优参数、目标误差和迭代次数。节点的传递函数为：

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x/Q}} \quad (2.3)$$

其中 Q 为函数 **Sigmoid** 的参数。作为一个从输入到输出的高度非线性映射，算法的主要目的是找到一个映射

对于 **PCA-BPNN** 传播神经网络模型，首先进行 **PCA** 从整个光谱区域提取信息，而少数主成分作为 **BPNN** 的输入层。通过不同初始权值的隐含层神经元数目的变化，对几种网络结构进行了测试。通过最小预测误差确定了隐藏节点的最优参数、目标误差和迭代次数。

2.6.3 随机森林

随机森林 (**Random Forest, RF**) 作为目前最成功的基于汇编学习算法的分类器之一，在多变量问题中表现出强大的性能，如航空图像分析化学成分、近红外光谱、近红外拉曼光谱、质谱等。**RF** 可以视为未删减分类和回归树的组合：

$$T = \{T_1(x), \dots, T_B(x)\} \quad (2.4)$$

其中， $x \in \{x_1, \dots, x_m\}$ 是一个 m 维向量分类对象的变量， m 维向量特征是从样本的 **THz** 图像中得到的。

组合产生 **B** 输出：

$$\{\hat{y}_1 = T_1(x), \dots, \hat{y}_B = T_B(x)\} \quad (2.5)$$

其中 $\hat{y}_b, b \in \{1, 2, \dots, B\}$, 是分类对象的预测。

所有树的输出都聚集在一起产生一个最终的预测。对于分类问题，是大多数树预测的类，对于回归问题，则是单个树预测的平均值。作为一种新型的模式识别方法，**RF** 在机器学习领域有较好的发展，常被应用于生物信息学和化学信息学领域。

2.7 结果分析与讨论

2.7.1 不同产地橄榄油的脂肪酸组成

四种不同产地 EVOOs 的主要脂肪酸组成如表 2.1 所示。研究中，我们发现了六种主要的脂肪酸，包括棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸。四种 EVOOs 的不饱和脂肪酸都很高，尤其是油酸的含量，但是从表 2.1 可以看出，不同 EVOOs 样品之间的脂肪酸含量也存在一定差异，对于棕榈酸、棕榈油酸和亚油酸，意大利产地的 EVOO 含量最高；对于硬脂酸和油酸，西班牙产地的 EVOO 是最高的；对于亚麻酸，澳大利亚产地的 EVOO 是最高的。这些脂肪酸含量的差异可能会引起 EVOOs 的 THz 光谱的差异。

表 2.1 对不同产地 EVOOs 脂肪酸组成的分析(%)

Tab 2.1 Analysis of fatty acid composition (%) for different geographical origins of EVOOs

脂肪酸	地理起源			
	澳大利亚	西班牙	希腊	意大利
棕榈酸 (C16:0)	12.52 ± 0.18	10.90 ± 0.10	11.99 ± 0.14	13.81 ± 0.12
棕榈油酸 (C16:1)	0.66 ± 0.01	0.77 ± 0.03	0.96 ± 0.02	1.28 ± 0.04
硬脂酸 (C18:0)	2.17 ± 0.06	3.73 ± 0.06	2.58 ± 0.04	2.83 ± 0.09
油酸 (C18:1)	74.97 ± 0.12	78.55 ± 0.47	74.89 ± 0.51	70.14 ± 0.65
亚油酸 (C18:2)	8.97 ± 0.17	5.46 ± 0.10	8.26 ± 0.11	11.28 ± 0.13
亚麻酸 (C18:3)	0.71 ± 0.01	0.59 ± 0.01	0.66 ± 0.01	0.67 ± 0.02

数据表示为三个平行检测的平均值±标准差

Data are presented as mean ± standard deviation of triplicate determinations

2.7.2 不同产地橄榄油太赫兹光谱分析

图 2.2a 在时域上显示了四种不同产地 EVOOs 样本的 THz 传输平均振幅，可以看出，不同产地 EVOOs 的波形是相似的，但在振幅和时间延迟上有一些差异。经过傅立叶转换得到频域光谱图(图 2.2b)和吸收光谱图(图 2.2c)，图 2.2b 中四种 EVOOs 之间存在细微的差异，c 中的差异明显大于 a 和 b，而且差异最明显的波段是 1.0 - 2.5 THz，这可能是由于不同产地 EVOOs 的化学成分差异，受高维特征数据影响，简单线性的分类方法难以对它们进行区分。在大量的数据处理过程中，化学计量方法已被证明是有效的，并已被广泛应用于产品产地、质量或品种的描述或分类中。因此，本研究使用吸收光谱结合化学计量方法对不同产地的 EVOOs 进行鉴别。

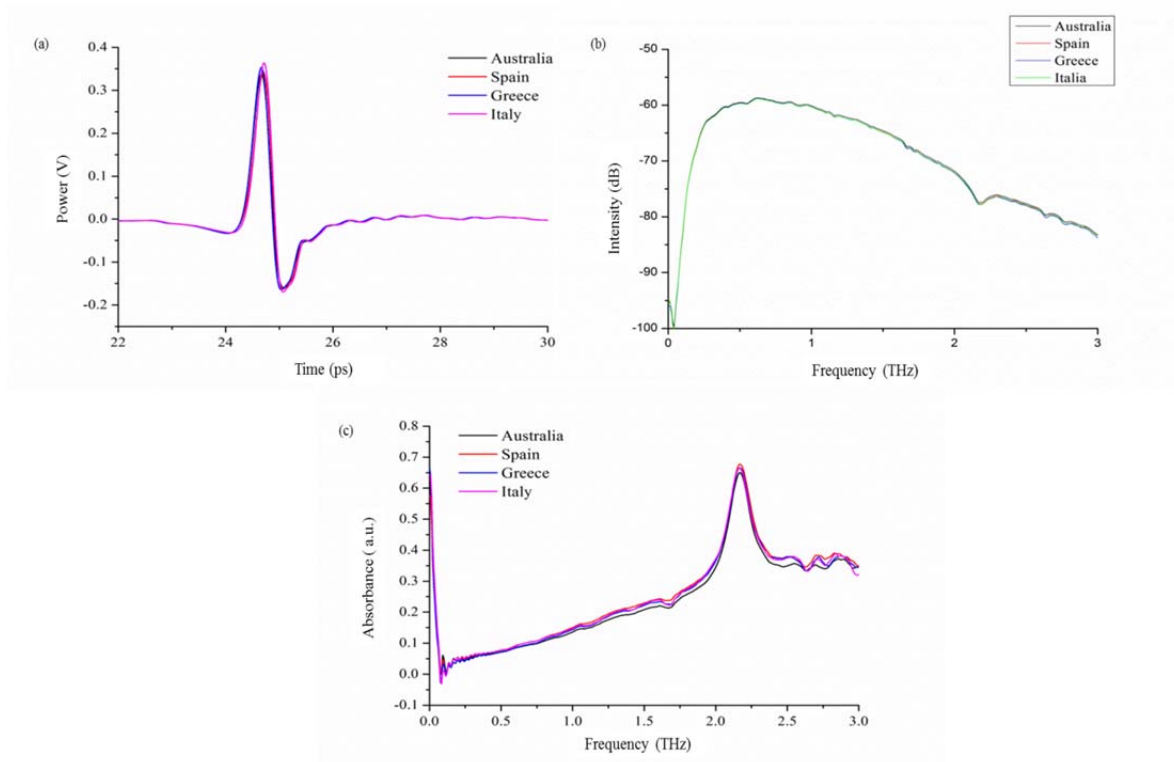


图 2.2 四种不同产地 EVOOs 的时域光谱(a)、频率域谱(b)和吸收光谱(c)

Fig 2.2 THz time-domain spectra (a), frequency-domain spectra (b) and absorbance spectra (c) of four different geographical origins of EVOOs

2.7.3 不同产地橄榄油的鉴别分析

首先运用主成分分析方法，基于 THz 时域光谱、频域光谱和吸光光谱对四种不同产地的特级初榨橄榄油样品进行定性分析。分别选取时域谱中 22-30 ps（共 4001 个数据）、频域谱中 0-3.0059 THz（共 380 个数据）用于 PCA 分析，对于吸收光谱，我们使用了所有的原始光谱数据。样品三种光谱的主成分得分三维图如图 2.3 所示，很明显，吸收图分类的结果最佳，在图 c 中,不同产地橄榄油有着明显的类聚现象，但仍然存在一些重叠区域，可能是由于前三个主成分只占有所有光谱变化不到 50%(PC1、PC2 和 PC3 分别为 25.96%、10.03%和 8.60%)，为了得到更好的识别模型，必须有更多的特征光谱信息，因此，我们选择了原始光谱数据主成分变化超过 96%的前 30 个主成分。

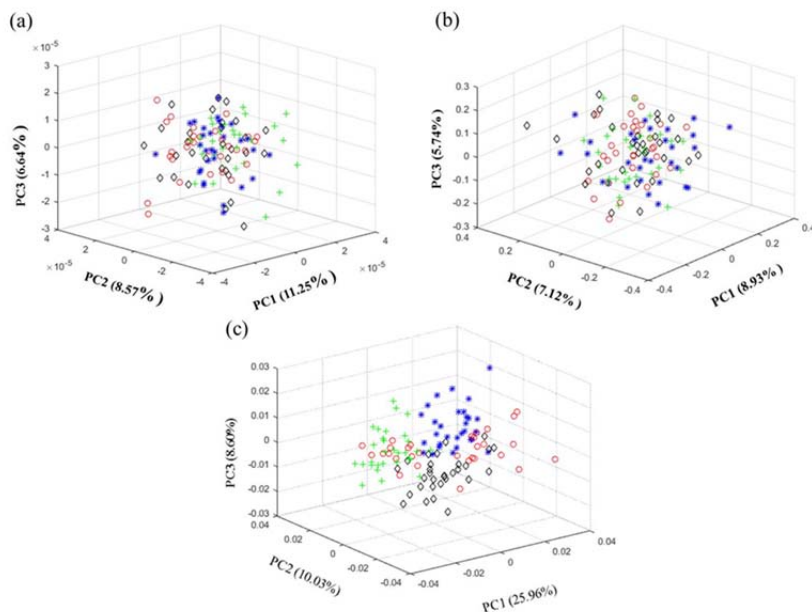


图 2.3 来自澳大利亚(\diamond)、西班牙(\circ)、希腊($*$)、意大利($+$)EVOOs 时域(a)、频域(b)和吸收光谱(c)的前三个主成分三维得分图

Fig 2.3 Three-dimensional score plot of the first three principal components for the EVOOs from Australia (\diamond), Spain (\circ), Greece ($*$), and Italy ($+$) with time domain spectra (a), frequency domain spectra (b) and absorbance spectra (c)

为了对四种 EVOOs 进行分类, 利用 LS-SVM、BPNN 和 RF 建立识别模型。同时, 利用 PCA 和 GA 进行特征波长选择。GA 筛选出 28 个与四种产地 EVOOs 最相关的光谱数据, 将这 28 个光谱数据连同前 30 个主成分作为特征输入。

在 BPNN、PCA-BPNN 和 GA-BPNN 模型中,BPNN 的隐藏节点、目标误差和迭代时间参数分别为 151×10^{-8} 和 200, 而在 PCA-LS-SVM 和 GA-LS-SVM 模型中, 参数(γ, σ^2)的最优值分别为(4, 0.0017002),(21.1121, 1.31951)和(337.794, 0.143587)。对于 RF, PCA-RF 和 GA-RF 模型, 所需分类树和变量的数目分别为 500、30 和 28。鉴别结果见表 2.2。表 2.2 将不同鉴别和特征波长筛选方法的判别性能进行比较, 并对建模和预测集所获得的准确度进行相应的总结。结果表明, LS-SVM 与 GA 结合, 建模和预测集的判别精度分别达到了 100%和 96.25%, 是最优的模型。使用相同的化学计量方法, 经过特征波长筛选的模型要优于使用全部波长的模型, 这可能是因为全波长包含太多干扰信息, 较多的输入会导致模型不稳定。在特征波长筛选的模型中, GA-LS-SVM, GA-BPNN 和 GA-RF 模型的预测精度分别为 96.25%、86.25%和 82.5%, 均优于 PCA。

表 1.2 使用 LS-SVM、BPNN、RF 和特征选择模型鉴别性能的比较

Tab 2.2 Comparison of discrimination performance obtained with LS-SVM, BPNN, RF and feature selection models

校准模型	特征选择方法	建模集错判数量	预测集错判数量	建模集准确率 (%)	预测集准确率 (%)
LS-SVM	no	0	16	100	80
	PCA	2	5	99.17	93.75
	GA	0	3	100	96.25
BPNN	no	12	36	95	55
	PCA	0	25	100	68.75
	GA	0	11	100	86.25
RF	no	6	18	97.5	77.5
	PCA	7	18	97.08	77.5
	GA	5	14	97.92	82.5

表 2.3 使用 LS-SVM 和 GA 方法对四种不同产地 EVOOs 的混淆矩阵的鉴别结果

Tab 2.3 Confusion matrix detailing the multiclass discrimination results of four different geographical origins of EVOOs

实际产地	预测产地			
	澳大利亚	西班牙	希腊	意大利
澳大利亚	20	0	0	0
西班牙	0	18	2	0
希腊	0	1	19	0
意大利	0	0	0	20
敏感性 (%)	100	90	95	100
特异性 (%)	100	98.33	96.67	100

为了分析哪个产地的 EVOO 更容易与其他产地的混淆，我们使用最优模型 GA-LS-SVM 来评估其分类性能。表 2.3 列出每个产地预测集的检测样本数、敏感性和特异性，结果表明，西班牙和希腊的 EVOOs 更容易被错误分类，有 2 个西班牙 EVOOs 样本被错判为希腊 EVOOs，有 1 个希腊 EVOO 样本被错判为西班牙 EVOO，而所有澳大利亚和意大利产地的 EVOOs 样本都被正确分类。

2.8 本章小结

EVOOs 的产地是决定其质量和商业价值的最相关因素之一。本文的主要目的是利用 THz 光谱技术来区分不同产地的 EVOOs。THz 光谱能够捕获不同产地 EVOOs 之间差异，特别是在吸收光谱中，再结合 PCA、GA 等特征波长筛选方法，建立最优的判别模型，便可以实现对 EVOOs 产地的鉴别。使用吸光度光谱回归模型的结果表明，GA-LS-SVM 模型有最好的鉴别能力，预测集的准确度高达 96.25%。使用太赫兹光谱技术结合最优化方法鉴别不同产地 EVOOs 是一个非常有吸引力的

平台，因其操作方法快速、简单，且不需要样品前处理，具有广泛应用于实时和在线鉴别的潜力。

第三章 基于太赫兹光谱技术的橄榄油掺假鉴别

3.1 引言

食用油是日常生活必需的,能提供人体必需的营养成分,包括维生素、必需脂肪酸和微量营养素。然而,非法橄榄油的存在,包括掺假油、回收油和废弃油的存在,对人们的健康造成潜在的危害。欧洲共同体委员会在法律上将橄榄油定义为几个商业类别,并以不同的价格出售。因此,由于经济原因,也有可能将一些价格较低的商业类别,如精炼橄榄油和橄榄灯油与最高质量的特级初榨橄榄油混合在一起。这种类型掺假的检测通常很复杂,没有单一的测试可以完成这项任务,特别是在掺假油的成分与 EVOO 类似的情况下。

最近,人们用不同的方法来鉴定食用油的种类。传统上要求对几种有机化合物进行监测,同时与典型未掺假油进行比较,以确定可能与掺假有关的成分变化,如气相色谱法和高效液相色谱法,但设备昂贵,检测也比较耗时,需要熟练的操作人员,对环境有很高的要求。因此,在食品安全和质量监控方面,橄榄油的认证和鉴定是非常重要的。一种可靠、快速、无损检测方法来识别橄榄油纯度是必不可少的。Maggio 等人^[135]使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)光谱学结合化学计量方法来估计特级初榨橄榄油与食用油的掺假。在 Yin 等人^[136]的研究中,利用太赫兹技术获得五种植物油样本的时域光谱,包括花生油、玉米油、胡椒油、香油、葵花籽油,利用遗传算法(GA)进行光谱变量选择,建立了偏最小二乘判别分析(PLSDA)模型,对各种类型的食用油进行分类,研究结果表明,THz 光谱法是区分不同类型食用油的有效方法。

3.2 实验材料与样品准备

3.2.1 实验材料

原料:树之灵橄榄油(澳大利亚),购于麦德龙,安徽 合肥。

试剂:纯正己烷(色谱级)、KOH-CH₃OH 试剂、无水 Na₂SO₄、蒸馏水。

3.2.2 样品准备

本研究选取意大利特级初榨橄榄油作为对照组,将葵花籽油分别按照比例为0、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%加入纯品意大利橄榄油中,依次作为本次橄榄油掺假检测的样品。

3.3 太赫兹光谱获取

同 2.4。每个比例的橄榄油有 60 个样本,共有 600 个样本,并随机分配 400

个为校准集(40×10)，200 个为预测集(20×10)。研究的主要步骤如图 2.1 所示。

3.4 太赫兹光谱数据分析方法

3.4.1 偏最小二乘

偏最小二乘(Partial Least Squares, PLS)是多变量数据分析中最常用的方法，特别是对光谱分析。在光谱数据建模过程中，对标定集进行了线性交叉验证，用于模型的开发。它将大量变量压缩成几个数量较少的潜在变量 (LVs) [137]，如果选择的 LV 的个数较少，则不能完全代表目标物质的光谱特征，使分析模型的准确度降低，影响模型的预测效果，而选择的过多，则会带入噪声，干扰模型效果。这些变量是光谱数据 (X) 的线性组合，并使用这些因子来确定分析物的比例，再计算出 X 和 Y 的协方差 [138]。作为算法中的关键参数的 LV 的数量通过最小化预测残差平方和 (PRESS) 的值来确定。PLS 计算如下：

第一步，作矩阵分解：

$$X = TP + E_A \quad (3.1)$$

$$Y = UQ + E_C \quad (3.2)$$

其中, X和Y分别为光谱矩阵和浓度矩阵的得分矩阵, P和Q分别为光谱矩阵和浓度矩阵的载荷 矩阵, E_A 和 E_C 分别为用PLS模型拟合X和Y时所引进的误差矩阵。

第二步，将T和U作线性回归：

$$U = TB \quad (3.3)$$

$$B = (T^T T)^{-1} T^T Y \quad (3.4)$$

其中, B 为关联系数矩阵。在预测时，由样品的光谱矩阵A未知和校正得到的P求出样品光谱T，再按式(3.5)求未知样品的浓度。

$$X_{\text{待测}} = T_{\text{待测}} BQ \quad (3.5)$$

3.4.2 遗传算法

同 2.5.2

3.4.3 最小二乘支持向量机

同 2.6.1

3.4.4 反向神经传播网络

同 2.6.2

3.5 模型评价标准

为了评价以上模型的性能，本研究对建模集的决定系数(R^2)、预测集决定系数(R_p^2)、建模集均方根误差 (RMSEC)、预测集均方根误差 (RMSEP) 和相对预测误差 (Ratio of Prediction to Deviation, RPD) 进行分析。通常，好的回归预测模型具有较高的决定系数 ($0 < R^2 < 1$) 和低的均方根误差；RPD 是一个很好的模型综合评价标准，认为值大于 2 是精确的预测能力，值超过 3 表明建立的模型非常优越，且能用于分析检测^[139]。

(1) 决定系数(R^2):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (3.6)$$

(2) 建模均方根误差 (Root mean square error of calibration, RMSEC)

$$RMSEC = \sqrt{\frac{1}{I_c - 1} \sum_{i=1}^{I_c} (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (3.7)$$

(3) 预测均方根误差 (Root mean square error of prediction, RMSEP)

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{I_p - 1} \sum_{i=1}^{I_p} (\hat{y}_i - y_i - bias)^2} \quad (3.8)$$

$$bias = \frac{1}{I_p} \sum_{i=1}^{I_p} (\hat{y}_i - y_i) \quad (3.9)$$

(4) 相对预测误差 (Ratio of Prediction to Deviation, RPD)

$$RPD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}{RMSEP} \quad (3.10)$$

式中： n 是样品个数， \hat{y}_i 是样本预测值， y_i 是样本测量值， \bar{y}_i 是样本测量平均值， I_c 是建模集样本个数， I_p 是预测集样本个数， $Bias$ 是偏差。所有上述的计算，化学计量学分析都是使用商业软件 Matlab (R2013a, The MathWorks, Inc., USA)和 Origin8.5 (OriginLab, USA)进行的。

3.6 结果分析与讨论

3.6.1 不同掺假比例橄榄油太赫兹光谱分析

本实验将纯品意大利橄榄油与葵花籽油按照一定比例混合进行橄榄油掺假检测。纯品及掺假橄榄油的太赫兹在 22-30 ps 范围内的时域光谱如图 3.1 所示，从图中可以看出，掺假橄榄油和纯品橄榄油的 THz 时域光谱曲线有相似的变化趋势，这是因为它们有着相似的化学组成成分，同时，曲线也有很大的区别，掺假油的 THz 传输平均振幅要大于纯品橄榄油，且掺假油在位相上有明显的时间延迟，这主要是由于葵花籽油加入到橄榄油中导致橄榄油原有的脂肪酸、维生素等成分和含量发生改变。通过变换公式将时域光谱图转换为 0-3.0059 THz 范围的频域图（图 3.2）和吸收光谱（图 3.3），同样可以看出纯品橄榄油与掺假橄榄油之间存在

着显著的差异，频域光谱图在 0-3.0059 THz 范围差异都很明显，而吸收光谱图是在 0-3.0059 THz 范围内差异较明显，吸收峰处的频率和强度也发生了改变，这可能是由于特级初榨橄榄油与葵花籽油的化学成分存在差异。橄榄油与葵花籽油具有不同的酰基链长，包括不饱和度及其位置，这些差异反映在太赫兹光谱中。一些特定波段的频率数据与油的成分之间存在着密切的关系。

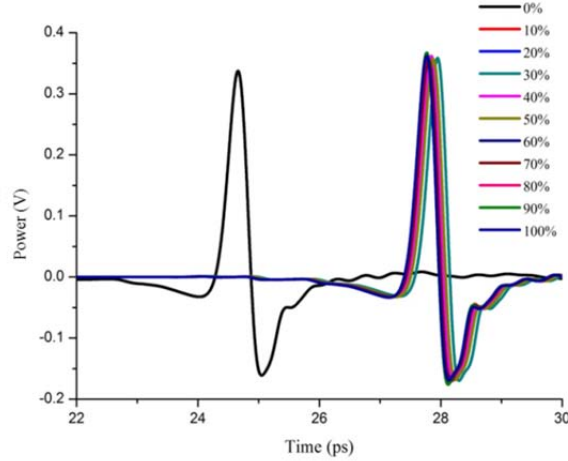


图 3.1 不同掺假浓度 EVOOs 的太赫兹时域光谱图

Fig 3.1 The THz time domain spectra of different adulterated concentration of EVOOs

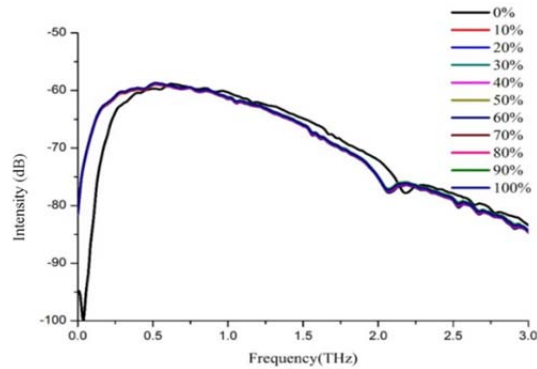


图 3.2 不同掺假浓度 EVOOs 的太赫兹频域光谱图

Fig 3.2 The THz frequency domain spectra of different adulterated concentration of EVOOs

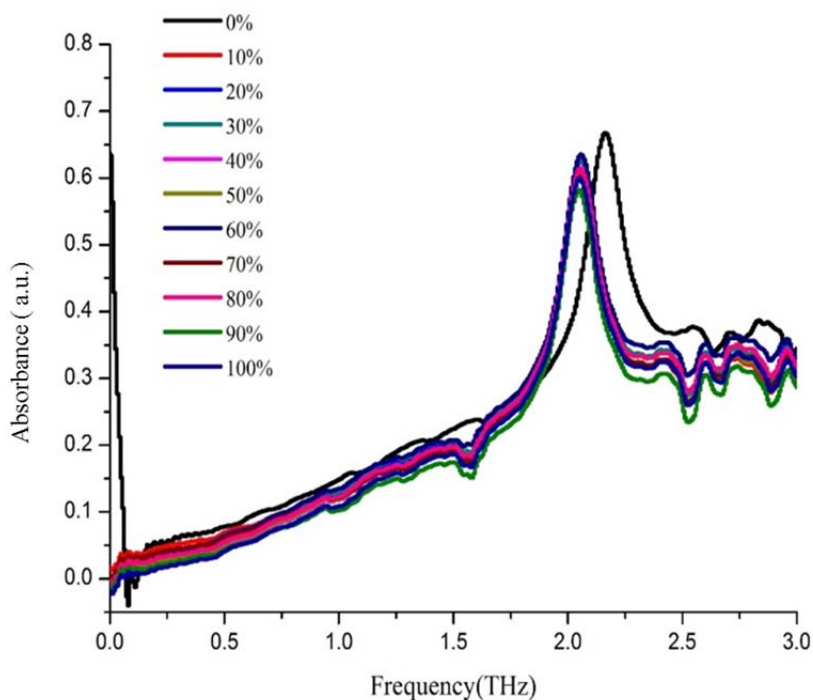


图 3.3 不同掺假浓度 EVOOs 的太赫兹吸收光谱

Fig 3.3 The THz absorption spectra of different adulterated concentration of EVOOs

3.6.2 全波段太赫兹光谱建立掺假橄榄油检测模型

本研究首先基于全波段光谱数据，采用线性分析 PLS 回归算法、非线性分析 LS-SVM 和 BPNN 建立预测 EVOO 的纯度模型，结果见表 3.1。LS-SVM 已被有效用于执行多元函数变量评估或非线性分类。与其他分析方法相比，该方法可以在具有较少训练变量的高维特征空间中学习。从表 3.1 可看出，建模和预测决定系数分别达到 0.870 和 0.872，相对预测误差为 3.118，高于其他两种方法，建模、预测均方根误差分别为 1.002% 和 1.015%，偏差为 -0.049 在三种方法中最低，因此，在三种模型中是用于橄榄油纯度检测的最优模型。BPNN 是一种非线性神经网络，相比线性技术，它能更精确地解决复杂问题。但在本研究中，模型评价参数值最不理想 ($R_c^2=0.831$, $R_p^2=0.302$, $RMSEC=1.181\%$, $RMSEP=2.405\%$, $bias=0.044$, $RPD=1.002$)，因此，该算法不适于橄榄油掺假的检测。PLS 是分析混合物的一种简单、快捷的标定方法，在建模和预测集中，PLS 模型显示出了高预测力，以确定掺假油的存在。PLS 的模型评价参数值优于 BPNN，但与 LS-SVM 相比，模型效果显然不够好。

表 3.1 使用 LS-SVM、BPNN 和 PLS 模型鉴别性能的比较

Tab 3.1 Comparison of discrimination performance using LS-SVM、BPNN and PLS models

校准模型	建模集		预测集			
	Rc^2	RMSEC (%)	Rp^2	RMSEP (%)	RPD	bias
LS-SVM	0.870	1.002	0.872	1.015	3.118	-0.049
BPNN	0.831	1.181	0.302	2.405	1.002	0.044
PLS	0.856	1.054	0.852	1.107	2.656	-0.046

3.7 基于最优光谱筛选的橄榄油掺假检测模型

3.7.1 最优光谱选择

为了更好地分析和对比不同掺假浓度的橄榄油，将最优波段选择方法结合上述三种模型分析方法来区分不同掺假浓度的橄榄油。提取的太赫兹光谱数据包含大量冗余信息，由于多重共线性，需要在维度上将信息减少。因此，选择最佳波长对于减少数据使用，处理时间从而建立简化模型具有重要意义。在此工作中，我们运用遗传算法（GA）筛选最优变量，提供最小冗余信息的最佳波长。GA 筛选出 28 个与不同掺假浓度 EVOOs 最相关的光谱数据，提供最小冗余信息的最佳波长，将这 28 个光谱数据作为特征输入进行分析。

3.7.2 模型建立与鉴别性能评估

GA 分别与 PLS、LS-SVM 和 BPNN 组合成三种多元方法建立了预测模型，表 3.2 将不同的化学计量方法和特征波长筛选方法的判别性能进行了比较，并对建模和预测参数进行了相应的总结。结果表明，LS-SVM 与 GA 方法的结合，建模和预测的决定系数分别达到了 0.886 和 0.887，建模和预测的均方根误差分别为 0.971% 和 0.965%，相对预测误差为 3.856，偏差为 -0.053，同样比 GA-BPNN 和 GA-PLS 预测能力强，是最优的模型。结合表 3.1 和表 3.2，与全波长模型相比，使用相同的化学计量方法，经过特征波长筛选的模型（GA-LS-SVM、GA-BPNN）的各项参数都优于使用全部波长的模型（LS-SVM、BPNN），这可能是因为全波长包含太多干扰信息，较多的输入会导致模型不稳定。而对于 GA-PLS，仅是 Rp^2 、RMSEP 和 RPD 值得到优化， Rc^2 、RMSEC 和 bias 的值反而不如 PLS，这说明经过最优波长的筛选后，并不是所有的模型鉴别性能都会增强，较少的波长虽然能够简化模型，但也可能丢失了重要光谱信息，导致模型准确率降低。在实际使用中应该适当选择。

综上所述,在特征波长筛选的模型中,GA-LS-SVM 是最适合进行掺假橄榄油鉴别的模型方法,说明 THz 光谱与化学计量学相结合是鉴别掺假特级初榨橄榄油的有效方法。

表 3.2 使用 GA-LS-SVM、GA-BPNN 和 GA-PLS 模型鉴别性能的比较

Tab 3.2 Comparisons of discrimination performance using GA-LS-SVM、GA-BPNN and GA-PLS models

校准模型	建模集		预测集			
	R_c^2	RMSEC (%)	R_p^2	RMSEP (%)	RPD	bias
GA-LS-SVM	0.886	0.971	0.887	0.965	3.856	-0.053
GA-BPNN	0.881	0.990	0.837	1.161	2.475	-0.031
GA-PLS	0.849	1.119	0.884	0.980	2.928	0.004

3.8 本章小结

不同纯度特级初榨橄榄油的鉴定已成为食品安全领域关注的焦点。在此工作中,我们提出了一种使用 terahertz (THz)光谱结合偏最小二乘(PLS)、最小二乘支持向量机(LS-SVM)和反向神经传播网络(BPNN)分析方法,对不同掺假浓度的特级初榨橄榄油进行鉴别。再利用遗传算法(GA)特征波长筛选方法,来评价不同的模型。结果表明,GA-LS-SVM 模型是最优模型,因为其具有较高的相关预测系数(0.887)和较小的均方根误差(0.965%),同时相对预测误差也较高(3.856)。结果表明,在化学计量学中,THz 光谱与 GA-LS-SVM 相结合,是一种可用于橄榄油纯度鉴定的潜在工具。

第四章 基于太赫兹光谱技术的橄榄油品质和脂质氧化过程监测

4.1 引言

橄榄果是一种采后短期储存就会发生变质的食用油原料。每 100 g 特级初榨橄榄油中含有 10-150mg 的 α -生育酚^[140], 由于它这种丰富的营养成分和特性, 已经成为一种流行的跨境农业产品。大量的科学研究证明在橄榄油存储过程中, 光、氧气和温度通过降低多酚类物质、影响感官性质等, 反向影响 EVOO 品质, 从而减少保质期^[39-40]。造成这些腐败影响主要是氧化过程中生成一些不稳定的化合物, 改变了 EVOO 感官和营养特性, 造成酸败^[141]。虽然不饱和成分和不皂化成分使压榨橄榄油比其他食用油的抗氧化能力强, 但在提取和储存期间可能发生的氧化会影响其营养品质。有报道称, 长期摄取大量的脂质氧化产物会增加动物的肿瘤频率和动脉粥样硬化的发生率, 因此, 有必要对油脂氧化状态进行监测。

本研究通过设定贮存条件, 促进 EVOO 氧化酸败, 以获得不同氧化过程的 EVOO。目的是提出一种非接触且有效的 THz 光谱技术与多变量统计分析相结合的方法, 以监测和评价 EVOO 的脂质氧化过程, 建立一个分类模型, 同时分析太赫兹波段与过氧化值参数的相关性。

4.2 实验材料与装置

4.2.1 样品来源

同一生产日期的西班牙圣菲利普特级初榨橄榄油购于安徽合肥麦德龙超市, 准备 5 个干净的 100 mL 无盖锥形瓶, 依次倒入 EVOOs 并储存在 40 °C、有光照、有氧气交换及相对湿度 60% 的环境中, 分别在 0d、2d、4d、8d 和 16d 取样, 冷却至室温后进行实验室分析和太赫兹测量。在化学参数(酸性、过氧化值、紫外消光系数等)中, 过氧化值变化最大, 因此可视为品质评价最敏感的参数。

4.2.2 装置及设备

装置与设备	型号	生产公司
分析天平	L-143	上海精密科学仪器有限公司
紫外分光光度计	Genesys 10SUV-Vis	赛默飞世尔科技有限公司
气相色谱仪	GC-MS-QP2010	日本 Shimadzu 有限公司
太赫兹时域光谱系统	TAS7500TS	日本 AdvanTest 有限公司

4.2.3 实验试剂

试剂	纯度规格	生产公司
异辛烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醚	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
酚酞	>98.0%(T)	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯仿	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
冰乙酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碘化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫代硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
淀粉	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
正己烷	色谱级	济南鑫旺化工有限公司
DPPH	分析纯	济南鑫旺化工有限公司
对甲氧基苯胺	99%	阿拉丁生化科技股份有限公司
蒸馏水		合肥工业大学

4.3 橄榄油理化性质分析

4.3.1 脂肪酸组成分析

同 2.3

4.3.2 酸度

参照欧洲共同体管理附件 II。称取 20 g 油脂于 250 mL 干净的锥形瓶中,加入乙醚-乙醇混合液 100 mL 和 0.3 mL 的酚酞指示剂,充分振摇溶解。再用 0.1 mol/L 的 KOH 对试样溶液进行手工滴定,当试样溶液出现粉色,且持续 10s 不变色,则为滴定终点,立刻停止滴定,记录下此滴定所消耗的标准滴定溶液的体积 V 。酸度用油酸的比例表示为:

$$AV = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} \quad (4.1)$$

其中, V = 消耗 KOH 溶液体积, mL;

c = KOH 标准液浓度, mol/l;

M = 油酸的摩尔质量, 282;

m = 测试样品的质量, g。

4.3.3 过氧化值

参照欧洲共同体管理附件 IX。根据预期的过氧化值,称量一定量的样品于 250

mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 氯仿, 通过搅拌快速溶解样品, 加入 15 mL 乙酸, 然后加入 1.0 mL 饱和碘化钾溶液, 快速插入塞子, 摇动一分钟, 在 15 至 25 °C 的温度下离开光源五分钟后加入约 75 mL 蒸馏水, 最后加入 1.0 mL 淀粉溶液作为指示剂, 用硫代硫酸钠溶液(预期值小于 12 的溶液用 0.002 mol/L, 预期值超过 12 的用 0.01 mol/L)溶液滴定释放出的碘。对同一测试样品进行两次测定。同时进行空白测试。以 meq O₂/kg 表示的过氧化值由如下公式给出:

$$PV = \frac{V \times T \times 1000}{m} \quad (4.2)$$

其中, V =用于滴定的标准硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

T =所用硫代硫酸钠溶液的精确摩尔浓度;

m =测试样品的质量, g。

4.3.4 茴香胺值

参照 BS EN ISO 6885-2016, 用 50 mL 棕色容量瓶称取 0.125 g 茴香胺, 用冰乙酸定容, 避光保存。

测试部分样品: 用 25 mL 棕色容量瓶称取 1 mg 样品, 用异辛烷定容。

未反应样品: 吸取上述测试样品 5 mL 与具塞比色管中, 加 1 mL 冰乙酸, 加塞摇匀, 23 °C 黑暗放置 8 min。2 min 之内转移到比色皿中, 反应 10 min 后测量 A_0 。

反应样品: 吸取上述测试样品 5 mL 与具塞比色管中, 加 1 mL 茴香胺试剂, 加塞摇匀, 23 °C 黑暗放置 8 min。2 min 之内转移到比色皿中, 反应 10 min 后测量 A_1 。

空白: 吸取 5 mL 异辛烷与具塞比色管中, 加 1 mL 茴香胺试剂, 加塞摇匀, 23 °C 黑暗放置 8 min。2 min 之内转移到比色皿中, 反应 10 min 后测量 A_2 。用异辛烷在 350 nm 处较零, 测如下吸收: A_1 反应样品 (吸收范围 0.2-0.8); A_0 未反应样品; A_2 空白 (不超过 0.2)。计算公式如下:

$$pAV = \frac{1000QV}{m} [1.2(A_1 - A_2 - A_0)] \quad (4.3)$$

其中, V =测试样品溶解体积, 25 mL;

m =样品质量, g;

$Q = 0.01$ g/mL;

1.2 为用 1 mL 试剂或者冰乙酸稀释试样溶液的校正系数。

根据过氧化值和茴香胺值可计算出氧化值 TV :

$$TV = 2PV + pAV \quad (4.4)$$

4.3.5 紫外消光系数

参照 ISO 3656-2011。精确称量 0.25 g 样品，加入 25 mL 容量瓶中，以获得 0.02 和 0.8 之间的吸光度值，在室温下用异辛烷溶解并加至刻度，摇匀混合。测试前用测试溶液冲洗石英池三次，分别测量 232 nm、270 nm 处的吸光度，特定波长下的特定消光 K_λ （消光系数）计算如下：

$$K_\lambda = \frac{E_\lambda}{c \cdot s} \quad (4.5)$$

其中， E_λ 为特定波长下的消光；

c 是浓度，1.0；

s 是比色皿的路径长度，cm。

4.3.6 抗氧化性

EVOOs 的 DPPH 清除能力是参照^[142]的方法，通过将 3.94 mg DPPH 溶于 100 mL 异辛烷中制备 0.10 mM DPPH 的溶液。分别在 10 mL 试管中，将 5 mL DPPH 溶液与 56 μ L 油样混合，测吸光度 A_1 ，5 mL 异辛烷与 56 μ L 油样混合，测吸光度 A_2 ，5 mL DPPH 溶液与 56 μ L 异辛烷混合，测吸光度 A_0 。将混合物涡旋 20 s，然后在黑暗中放置 30 min。使用 UV-vis 分光光度计在 519 nm 处测量吸光度。自由基清除活性测定为抑制百分率。DPPH 测定三个平行取平均值，计算公式如下：

$$DPPH\% = \left[1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \right] \times 100\% \quad (4.6)$$

4.3.7 颜色

EVOOs 的颜色作为物理参数，使用色差计进行测量。打开电源、光源后，放入黑板进行较零，再放入白板进行较标，在干净的液体样品池中装入 5 mL 油样，测量并记录 L^* 、 a^* 、 b^* 值。

4.4 太赫兹光谱获取

同 2.4。每个储存期的橄榄油获取 60 个样本，共有 300 个样本，随机分配 200 个为校准集(40×5)，100 个为预测集(20×5)。

4.5 化学计量方法

为了在提取的光谱和 EVOOs 储存期品质之间建立一个模型，选择了 LS-SVM、BPNN、RF 和 PLS 作为化学计量方法，对不同储存期的 EVOOs 进行预测分析。同时运用 iPLS 建立氧化值与光谱值之间的线性关系，从而筛选出与氧化相关的特定波段。所有这些化学计量学和统计分析都是使用商业软件 Matlab (R2013a, The MathWorks, Inc., USA)和 Origin8.5 (OriginLab, USA)进行的。

4.5.1 主成分分析

同 2.5.1

4.5.2 最小二乘-支持向量机

同 2.5.2

4.5.3 反向传播神经网络

同 2.6.2

4.5.4 随机森林

同 2.6.3

4.5.5 偏最小二乘

同 3.4.1

4.5.6 区间偏最小二乘

区间偏最小二乘 (Interval Partial Least Squares, iPLS) 由 Lars Norgaard 引入, 是专门为波长选择而设计的, 在这种情况下, 频谱被分成若干间隔相等的距离, 然后建立每个子区间的 PLS 模型。以交叉验证均方根误差(Root Mean Square Error of Cross-Validation, RMSECV)作为参照标准, 程序会选择最小的 RMSECV 子区间作为优化区间。选择的子区间也可以通过包含或消除新的变量来优化。最后, 使用选定的变量, 在建模集上建立了 PLS 模型, 得到 RMSEC, 并用于拟合预测集, 得到 RMSEP 和 R_p^2 。这已经被用于波长选择。

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{I_c} \sum_{i=1}^{I_c} (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (4.7)$$

4.6 结果分析与讨论

4.6.1 脂肪酸组成分析

贮藏期会影响橄榄果和油的质量, 采后和加工期间的处理不当是导致橄榄油变质的主要因素。表 4.1 显示了不同时期储存的橄榄油脂肪酸含量的变化。EVOOs 油脂经甲酯化处理后, 进行 GC 分析, 再经面积归一化法计算各脂肪酸甲酯峰面积的相对百分含量。如表 4.1 所示, 在 EVOOs 的六种主要脂肪酸中, 即棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸, 油酸(C18:1)含量变化相对比较显著, 呈持续降低的趋势, 从 79.34% 下降到 76.36%, 而亚油酸则从 4.84% 开始升高。饱和脂肪酸棕榈酸和硬脂酸含量从 0 到 14 天逐渐升高, 而不饱和脂肪酸随着时间的延长, 含量降低, 这是因为在 40℃, 光照、氧气充足的环境下, 不饱和脂肪酸发

生脂质氧化。油酸是橄榄油最丰富的单不饱和脂肪酸，先前的一项研究证明油酸和亚油酸的比值与氧化稳定性有显著性关系，从表 4.1 可看出油酸和亚油酸的比值在储存期逐渐降低，表明油脂的氧化稳定性越来越小，这一现象可能与亚油酸和油酸的氧化速度有关^[143]。这些脂肪酸含量的变化可能会引起 EVOOs 的 THz 光谱的差异以及酸价的升高。

表 4.1 不同氧化程度 EVOOs 脂肪酸组成 (%) 分析

Tab 4.1 Analysis of the composition (%) of EVOOs fatty acids with different oxidation levels

脂肪酸	储存时间 (天)				
	0	2	4	8	14
棕榈酸(C16:0)	10.66 ± 0.01	10.68 ± 0.05	10.83 ± 0.02	10.86 ± 0.04	10.98 ± 0.07
棕榈油酸(C16:1)	0.76 ± 0.03	0.76 ± 0.01	0.74 ± 0.01	0.82 ± 0.07	0.87 ± 0.04
硬脂酸(C18:0)	3.81 ± 0.01	3.83 ± 0.01	4.03 ± 0.03	4.42 ± 0.04	4.86 ± 0.03
油酸(C18:1)	79.34 ± 0.01	79.21 ± 0.24	78.53 ± 0.08	78.07 ± 0.04	76.36 ± 0.07
亚油酸(C18:2)	4.84 ± 0.01	4.82 ± 0.03	5.29 ± 0.07	4.88 ± 0.06	4.95 ± 0.04
亚麻酸(C18:3)	0.59 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.59 ± 0.06	0.59 ± 0.01
饱和脂肪酸	14.47±0.05	14.51±0.02	14.76±0.12	15.28±0.23	15.84±0.02
不饱和脂肪酸	85.53±0.01	85.37±0.04	85.23±0.12	84.36±0.01	82.77±0.31
油酸/亚油酸	16.39±0.03	16.43±0.01	14.84±0.03	15.6±0.05	15.43±0.04

数据表示为三个平行检测的平均值±标准差

Data are presented as mean ± standard deviation of triplicate determinations

4.6.2 酸价

表 4.2 不同氧化程度 EVOOs 理化指标的变化

Tab 4.2 Changes of physical and chemical indexes of EVOOs with different oxidation levels

时间	PV	pAV	TV	AV	K ₂₃₂	K ₂₇₀	DPPH	L*	a*	b*
0 天	6.10±0.15	8.21±0.02	20.41±0.61	0.40±0.02	1.78±0.05	0.11±0.01	58.47±1.52	57.39±0.20	-2.09±0.24	33.82±0.32
2 天	10.36±0.18	8.89±0.05	29.61±0.16	0.40±0.03	1.81±0.04	0.14±0.01	53.18±1.76	57.39±0.21	-2.15±0.41	31.52±0.13
4 天	15.14±0.15	8.91±0.07	39.18±0.27	0.43±0.01	1.95±0.08	0.17±0.02	51.60±2.94	57.73±0.24	-2.05±0.14	29.74±1.03
8 天	24.11±0.13	9.83±0.51	58.05±0.96	0.48±0.01	2.01±0.05	0.21±0.02	47.60±2.54	57.49±0.33	-2.14±0.16	27.65±0.94
14 天	35.72±0.27	10.2±0.14	81.65±0.57	0.49±0.01	2.42±0.04	0.23±0.01	35.41±1.30	58.18±0.26	-1.92±0.13	23.98±0.21

表 4.2 展示了不同储存时间 EVOOs 理化指标的变化，从表中得知，橄榄油酸度始终低于 0.8%，但有明显的升高趋势，在本研究环境下，酸度必然会随着时间的延长而升高，Gutierrez 等人^[144]的研究证明，橄榄油的酸度的增加与腐败发生率呈正相关。酸度的增加可能与真菌脂肪酶的活性有关，在富含油脂的组织中，寄生微生物通过脂肪酶诱导水解活性，从而使脂肪酸从三酰甘油分子中释放出来，三酰甘油分解导致酸度的增加^[145]。同时，充分的氧气能加速氢过氧化物的形成和降解，形成羧酸使酸度增大^[146]。酸度取决于从收获到加工的时间，在这些化学参

数中酸度的变化最为缓慢，可能是储存的时间较短。

4.6.3 在 232 nm 和 270 nm 的特定消光系数

K_{232} 和 K_{270} 分别代表了多不饱和脂肪酸共轭二烯和三烯的消光系数，也表征油油脂的氧化过程^[147]，特别是 K_{270} ，比 K_{232} 更能反应初级和次级氧化产物的存在。特级初榨橄榄油 K_{232} 和 K_{270} 的最大允许值分别为 2.50 和 0.20。从表 4.2 可看出， K_{232} 和 K_{270} 的初始值分别为 1.78 和 0.11。在开口锥形瓶 40℃、光照、有氧的环境中储存了 14 天后， K_{232} 从 1.78 增加到 2.42， K_{270} 从 0.11 增加到 0.23，仍然没有超过特级初榨橄榄油的限制值，主要是因为氧气的存在是油脂氧化。有研究证明 K_{232} 最明显的变化是由过量的氧气和温度引起的，其次是光照^[39]。 K_{270} 受橄榄油暴露条件的影响，研究证明光照条件下的 K_{270} 值比黑暗中的要高，可能是因为橄榄油含有的叶绿素可作为一种抗氧化剂^[148]。因此光对橄榄油质量的这种影响，使三烯的形成比二烯增加的快。

Kanavouras 等人^[149]认为，光照对橄榄油质量恶化的影响比高温更显著，因为光照会产生更多的己醛。总的来说， K_{232} 和 K_{270} 在橄榄油在贮藏过程中显著增加，与 Vichi 等人^[150]的研究结果一致。

4.6.4 颜色

一般来说，色度是 L^* 、 a^* 和 b^* 值的一个综合反映，可描述为 CIELab 3D 颜色空间中的某一个点。橄榄油经过 14 天的储存，颜色也受到影响， L^* 和 a^* 的值没有明显变化， b^* 值逐渐减少，说明油脂的黄-蓝度值减少，亮度值和红-绿度值不变。有研究^[39,151]证明橄榄油的颜色在特殊的实验条件下没有明显的变化($P > 0.05$)，除了暴露在光照下。橄榄油颜色的变化与光氧化过程中叶绿素的分解有关。油的颜色取决于色素的种类和含量，以及其他随着橄榄果被压碎而逐渐成熟的物质，叶绿素作为光敏剂，导致油的快速氧化生成氧化产物，并造成颜色的损失^[42]。叶绿素负责橄榄油的绿色，但橄榄油中的黄色也是因为含有胡萝卜素，这些色素的存在不仅决定了油脂的颜色，它们具有的抗氧化性质，使其在加工储存中的氧化活性方面也起着重要的作用。

4.6.5 氧化与抗氧化性质分析

油的过氧化值(PV)用于测定油脂的氧化状态，油脂与空气中的氧气发生氧化而生成氢过氧化物，氢过氧化物是脂类氧化的初级产物，按照国际标准，特级初榨橄榄油的过氧化值应该小于等于 20 meq O_2 /kg。表 4.2 中显示了在不同时期橄榄油 PV 的变化。橄榄油的初始 PV 值为 6.10 meq O_2 /kg，这取决于橄榄果的成熟度、采摘时机以及提取工艺，事实上，与从新鲜收获的橄榄果中提取的油相比，储存的橄榄果所获得的氢过氧化物含量相对增加了^[47]。在 40℃、光照，开口的锥形瓶

中, PV 随着时间延长而升高, 说明在不断生成新的氧化产物。14 天之后, PV 显著增加到 35.72 meq O₂/kg, 接近最初的 6 倍。导致 PV 增加的反应是自动氧化和光氧化, 前者发生在有氧的情况下, 后者发生在有光的情况下。贮藏第 4 天的 PV 为 15.14 meq O₂/kg, 第 8 天为 24.11 meq O₂/kg, 超过了最大过氧化值(20 meq O₂/kg)。影响贮藏期间橄榄油质量的最重要因素是温度、光照和氧气^[148,152]。由此可知, 在当前条件下, 特级初榨橄榄油的货架期少于 8 天, 储藏期间由光和热的催化加速脂质氧化机制导致的腐臭, 从而缩短油的保质期^[35]。

p-AV 用于测量氢过氧化物分解产生的次级氧化产物, 包括醛、酮和各种其他物质。在本研究中, 次级氧化产物在实验的第 0 天就被发现, 这些初始二次氧化产物的潜在来源可能是在橄榄果提取过程中产生的。在 14 天的储存条件下, 每一次检测油的 p-AV 含量都比第 0 天的初始值高, 表明在油中次级氧化产物的水平在逐渐升高。

TV 给出了油的完全氧化状态的总体描述, 因为它同时包含了初级氧化和二次氧化的测量, 由 PV 和 p-AV 值计算而来, TV 值的最大可接受水平为 30, TV 值越低, 油的质量越好。总的来说, 随着时间的推移, TV 值显示了明显升高的趋势, 且在第 2 天之后就超过了最大值, 表明了对三级脂质氧化的评估的重要性。

DPPH 自由基清除实验被广泛用于测试化合物作为自由基清除剂或氢供体的能力, 并评价食品的抗氧化活性。脂质氧化包括不饱和脂肪烷基和氧之间的一系列反应, 虽然橄榄油中含有许多内源性抗氧化剂(酚类物质、类胡萝卜素、V_E等), 可以以多种方式发挥抗氧化剂的作用, 如结合金属, 清除启动或永久氧化的物种, 抑制高能量的氧气, 防止过氧化物的形成, 或分解脂质过氧化物, 或作为有效的金属螯合剂和自由基清除剂, 但也仅仅起到延缓氧化速度的作用。表 4.2 中 DPPH 值的显著降低表明橄榄油的抗氧化能力越来越低, 氧化程度加深。

4.7 不同氧化程度橄榄油太赫兹光谱分析

图 4.1 显示了不同氧化程度 EVOOs 在频域范围内的平均吸收光谱。结果表明, 在测定范围内不同氧化程度 EVOOs 的波形和脉冲振幅具有相似性, 因为不同时期的橄榄油有相同的物质成分, 由表 4.1 可知, 在 14 天的贮藏期间, 橄榄油的成分含量不断地在发生变化, 包括脂肪酸、氢过氧化物、醛酮类物质等, 这可以解释为什么橄榄油的太赫兹吸收随着氧化程度加深而增大。先前的一项研究发现, 在储存橄榄油中一些成分(如脂肪酸、多酚、维生素等)会发生不同程度变化。这些吸收曲线在 0.8621 和 1.6632 THz 处有最大吸收峰, 在 1.1749 和 0.3509 THz 处有波谷, 吸收的显著差异主要是在 0.3051-2.0065 THz 频域范围内, 由于噪音的影响, 2.00065 THz 之后的曲线已被忽略。再加上太赫兹高维的数据特征, 基于频率域谱的方法很难实现对橄榄油氧化程度的直接鉴别, 因此, 光谱频率从 0.3051-2.0065

THz 范围用于变量选择。

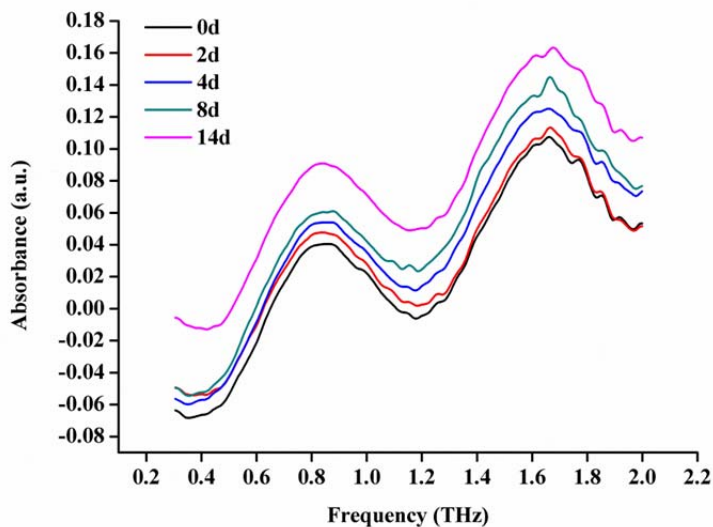


图 4.1 不同氧化程度 EVOOs 在频域范围内的平均吸收光谱

Fig 4.1 Average absorption spectra of EVOOs with different oxidation degrees in frequency domain

4.8 主成分分析

首先使用主成分分析(PCA)来分析各类样品之间使用所有原始光谱数据的数据变化。PCA 在矩阵上应用均值,然后确定数据协方差矩阵的特征值和特征向量,从而使变量之间的差异最大化。选取频域谱中 0.3051-2.00065 THz(共 223 个数据)用于 PCA 分析,图 4.2 给出了使用前三个主成分分析不同氧化程度 EVOOs 的三维得分图。得分图给出了定性分类的良好分类结果。从图 4.2 的结果来看,模型的 PCA 空间清晰地进行了区分。前三个主要成分的总得分达到 98.09%(PC1、PC2 和 PC3 分别为 92.55%, 4.37%和 1.17%),可以代表不同氧化程度 EVOOs 光谱变化的差异。这些结果表明,不同氧化程度 EVOOs 之间的光谱特征存在明显差异,且样品组之间的区分也是可能的。提取的太赫兹光谱数据由于多重共线性,需要在维度上将信息减少。PCA 的主要目的是获得定性的可视觉区分,并减少光谱数据的维数。在图 4.2 中也有一些不同氧化程度 EVOOs 之间的重叠,这意味着即使在三维空间中使用前三个主成分,可能有一些样品不能被区分开。为了得到更好的识别模型,必须有更多的特征光谱信息,所有原始光谱数据由于含有大量的冗余信息,在使用上达不到工业快速实时检测对时间的要求,因此,选择最佳波长对于减少数据使用,处理时间从而建立简化模型具有重要意义。

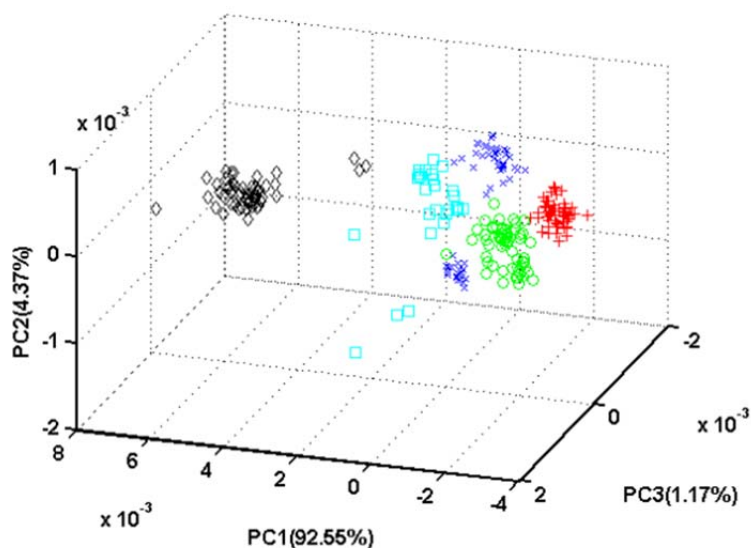


图 4.2 使用前三个主成分分析不同氧化程度 EVOOs 的三维得分图。0 天(\diamond), 2 天(\square), 4 天(\times), 8 天(\circ), 14 天($+$)

Fig 4.2 Three-dimensional score chart of EVOOs with different oxidation degrees were analyzed using the first three principal components. 0d(\diamond), 2d(\square), 4d(\times), 8d(\circ), 14d($+$)

4.9 基于最优光谱筛选的橄榄油氧化程度检测模型

4.9.1 最优光谱选择

太赫兹图像包含大量的信息，部分冗余信息可能会对建模过程进行干扰，降低建模的准确性。此外，实时处理太赫兹数据对于工业应用来说仍然太慢，不切实际。为了减少冗余信息和提高处理速度，经常采用各种算法从完整的光谱信息中选择最佳波长，来去除不必要的太赫兹数据。为了实现对 EVOOs 氧化程度的分类，采用 SVM、BPNN 和 PLS 建立识别模型。同时，利用 GA 进行特征筛选，以 RMSECV 作为该方法的性能函数。GA 筛选出 28 个与不同氧化程度 EVOOs 最相关的光谱数据，提供最小冗余信息的最佳波长，将这 28 个光谱数据作为特征输入进行分析。

4.9.2 模型建立与鉴别性能评估

表 4.3 将特征波长筛选方法和不同的化学计量方法的判别性能进行了比较，并对建模和预测集所获得的准确度进行了相应的总结。结果表明，SVM 与 GA 方法的结合，建模和预测集的判别精度分别达到了 98.5% 和 99%，是最优的模型。其他模型中，GA-BPNN, GA-PLS 和 GA-RF 模型的建模准确率分别为 97%、98.5% 和 95%，预测准确率分别为 93%、96% 和 91%，只有 GA-PLS 的建模准确度比 GA-SVM 高 0.32%，其他均低于 GA-SVM 方法。以上四种方法建立的鉴别模型，将光谱数据与特级初榨橄榄油储存过程中品质变化相关联，从结果来看，THz 光谱能有效

地捕捉橄榄油的品质变化,结合化学计量方法能够实现不同氧化品质的快速鉴别,在特征波长筛选的模型中,GA-SVM 是最适合鉴别储存期不同氧化程度橄榄油的模型方法。

表 4.3 GA-SVM、GA-BPNN、GA-PLS 和 GA-RF 模型鉴别性能的比较

Tab 4.3 Comparison of discrimination performance obtained with GA-SVM、GA-BPNN、GA-PLS and GA-RF models

校准模型	建模集			预测集		
	样本数	错判数	准确率(%)	样本数	错判数	准确率(%)
GA-SVM	200	3	98.5	100	1	99
GA-BPNN	200	6	97	100	7	93
GA-PLS	200	197	98.5	100	96	96
GA-RF	200	10	95	100	9	91

4.10 氧化程度与不同波段太赫兹光谱的相关性

为了寻找与橄榄油氧化相关的太赫兹波段,建立氧化品质与太赫兹波段的线性关系,研究采用了 iPLS 算法。该算法首先选择 PLS 成分数量,如图 4.3 所示,当成分数为 4 时,RMSECV 最小,因此成分数选择 4。其次,从 0.3051-2.0065 THz 光谱波长选择与过氧化值相关的最优光谱区间,将整个 THz 吸收光谱被划分为 6 个相等的间隔,图 4.4 为 iPLS 模型的分析结果,在每个光谱子区间中,条形表示 RMSECV, RMSECV 的最小值为 5.3624,对应第三个区间,包含 37 个变量,占全光谱数据(223 个波长)的 16.59%。在 100 次迭代过程中所选变量的分布图如图 4.5 所示,它显示了被选择的光谱变量,光谱区间为 0.6867-0.9613 THz,因此,该区间在这 6 个区间中具有最佳的模型性能,换句话说,这个区间可以被看作是识别氧化模型的最佳光谱间隔。

基于 iPLS 方法,选择了最小 RMSECV 的模型区间,建立了 PLS 线性分析模型,图 4.6 显示了以最小 RMSECV 的区间为变量,PLS 成分数为 4 的分析结果,由图可知,该模型的相关系数为 0.8627, RMSECV 为 5.3624,偏差为 0.1211,表明区间 0.6867-0.9613 THz 与过氧化值有良好的线性关系,比其他光谱范围更能代表橄榄油氧化状况。

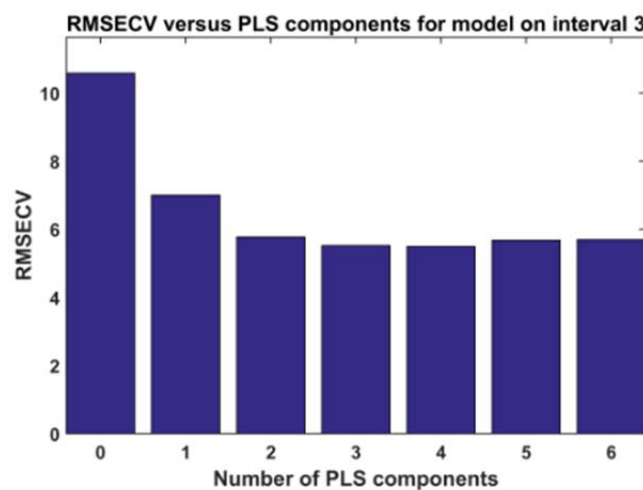


图 4.3 不同 PLS 成分数量与 RMSECV 的关系图

Fig 4.3 The relationship between the number of PLS components and RMSECV

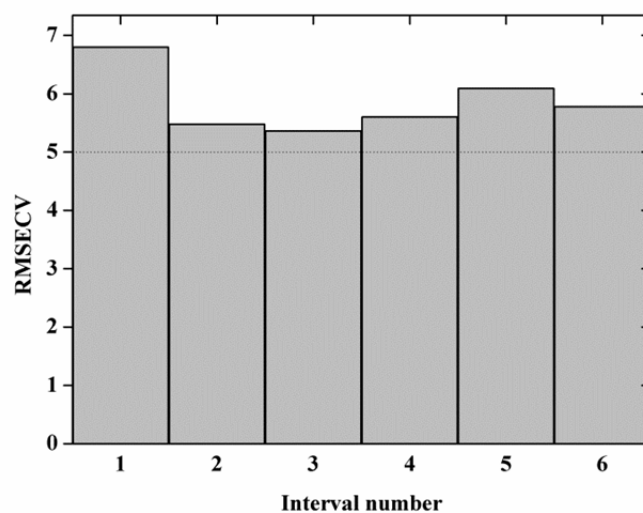


图 4.4 iPLS 模型分析结果

Fig 4.4 Analysis results of iPLS model

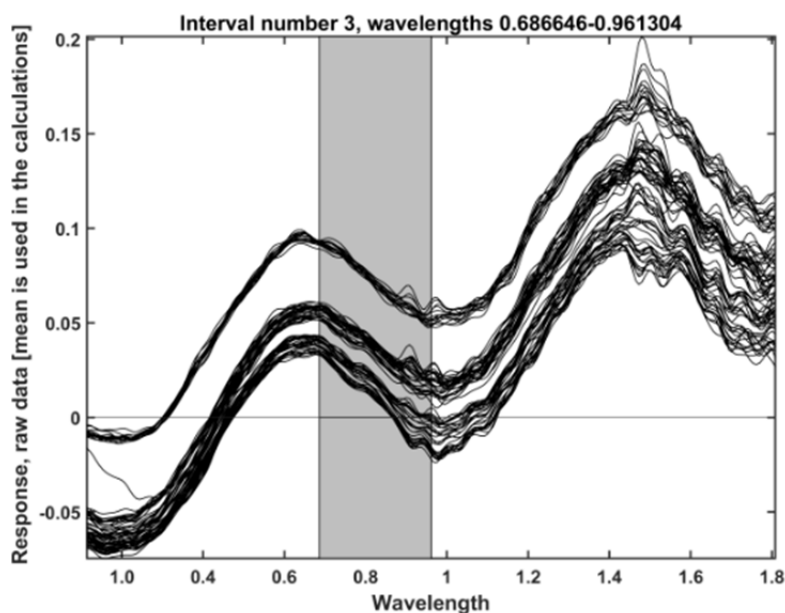


图 4.5 iPLS 光谱变量选择结果

Fig 4.5 Selection of spectral variables using iPLS

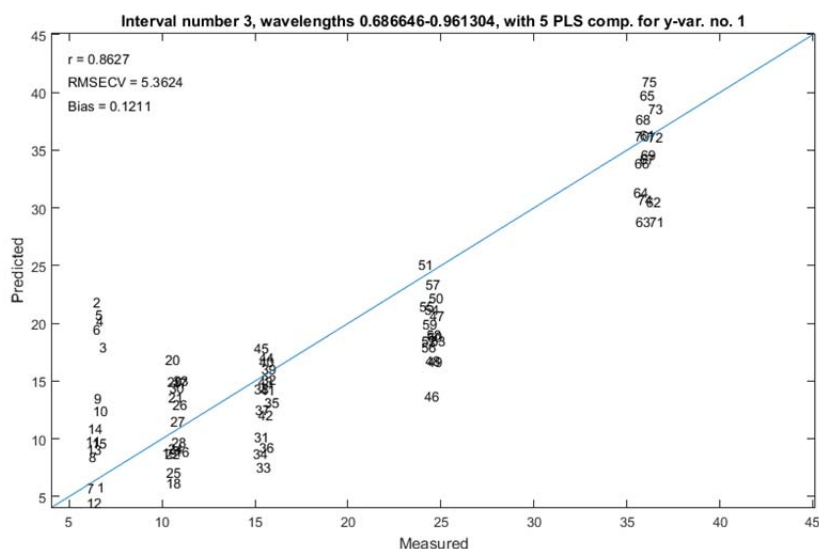


图 4.6 光谱变量与过氧化值的线性分析

Fig 4.6 Linear analysis of spectral variables and peroxide values

4.11 本章小结

本研究利用化学计量学中的变量选择方法，对储存过程中不同氧化程度的 EVOOs 进行鉴别。采用 THz- TDs 系统测量一定时间间隔的 EVOOs 样品在 0.3051-2.0065 THz 范围内的 THz 吸收光谱。并将 GA 与 SVM、BPNN 和 PLS 模型相结合，筛选特征变量建立模型，其中 GA-SVM 的建模和预测准确度分别达到 98.5%

和 99%，是最优模型。此外，还建立了 **iPLS** 模型来选择与氧化状况相关的波长来建立线性分析模型。结果表明，0.6867-0.9613THz 范围与氧化程度有线性关系。综上所述，THz 光谱结合特征波长筛选计量学方法，不仅是快速鉴别 EVOOs 储存期品质变化的有效方法，还能简化模型、提高运行速度，为太赫兹的工业化运用提供优势。

第五章 总结与展望

5.1 论文小结

本课题的研究结果表明，太赫兹时域光谱与化学计量方法的结合能够实现对特级初榨橄榄油的产地鉴别、掺假检测以及贮藏过程中氧化酸败的快速检测，使用特征波长筛选方法，可以简化模型并提高模型稳定性和准确度，这种方法的应用被认为是用于橄榄油品质非接触性分析的强大工具，它将提供一种新型、实用、实时和非破坏性的方法，用于开发商业供应链中橄榄油品质监控的太赫兹时域光谱仪。

由于太赫兹的在线数据处理和实时检测要求的准确性，到目前为止，速度和资金仍然限制了太赫兹技术的应用。因此，开发足够、高效、准确的图像处理算法，并将图像处理算法集成到专用硬件中，以提高处理速度，满足在线检测的要求。

5.2 展望

5.2.1 研究中遇到的问题与挑战

由于水对太赫兹辐射的强烈吸收，太赫兹光谱学在应用中面临的一个主要挑战是它不适合厚度大于 1 毫米高湿度产品的水分测量，当频率超过 0.7 THz，这些样本对太赫兹辐射几乎是不透明的^[153]。太赫兹反射测量是另一种解决方案，但是驻波的出现会干扰测定。

太赫兹光谱的另一个挑战是散射效应，尤其是不规则粒状样品。为了减少散射效应，可以将样品磨成粉末，然后压缩成光滑的小球或片状样品。此外，还可以利用小波和卡洛变换等较好的算法来提取光谱数据，以减小散射效应。

在传输测量中，太赫兹光束的穿透深度也是一个问题，在液体的测量中更为严重。这个问题可以通过使用衰减全反射（ATR）测量来克服，使用石英试管进行微测量，并增强太赫兹入射光的强度。

作为一种对未包装食品或包装食品进行异物检测的潜在工具，毫无疑问，太赫兹成像技术是一项有吸引力的技术，在农产品和食品检测方面具有巨大的潜力。然而，许多挑战可能会阻碍其应用，包括获取率、分辨率和目标重建^[154]。

5.2.2 展望

近年来，随着太赫兹光谱检测技术的进步，太赫兹技术在农产品和食品检测方面的应用正以惊人的速度增长，越来越多的出版物和学术会议证明了这一点。太赫兹光谱学能够穿透各种各样的包装材料，结合其优越的特性，如低能、非离

子化、非破坏、快速检测，使其成为食品生产质量评价和安全控制的有力工具。然而，这一领域的研究尚处于起步阶段，需进一步研究，诸如强吸水、散射效应和低信噪比的限制会危及精确的检测。为了克服这些缺陷，引入了 ATR 测量、样品预处理和双重调制微分 (DTDS) 技术。尽管还有很多工作要做，太赫兹技术有一个光明的未来，我们希望在未来看到更多的太赫兹技术在农产品和食品检测中的应用。

参考文献

- [1] Perez-Jimenez F., Alvarez d. C. G., Badimon L., Barja G., Battino M., Blanco A., et al. International conference on the healthy effect of virgin olive oil [J]. *European Journal of Clinical Investigation*, 2005, 35(7): 421-424.
- [2] Rondanini D. P., Castro D. N., Searles P. S., Rousseaux M. C. Contrasting patterns of fatty acid composition and oil accumulation during fruit growth in several olive varieties and locations in a non-mediterranean region [J]. *European Journal of Agronomy*, 2014, 52(1): 237-246.
- [3] Ammar S., Zribi A., Ben M. A., Ayadi M., Abdelhedi R., Bouaziz M. Effect of processing systems on the quality and stability of chemlali olive oils [J]. *Journal of Oleo Science*, 2014, 63(4): 311-323.
- [4] Duran R. M. Relationship between composition and ripening of the olive and the quality of the oil [J]. *Acta Horticulturae*, 1990, 286: 441-451.
- [5] Martín-Peláez S., Covas M. I., Fitó M., Anita K., Pravst I. Health effects of olive oil polyphenols: recent advances and possibilities for the use of health claims [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2013, 57(5): 760-771.
- [6] Urpi-Sarda M., Casas R., Chiva-Blanch G., Romero-Mamani E. S., Valderas-Martínez P., Arranz S., et al. Virgin olive oil and nuts as key foods of the mediterranean diet effects on inflammatory biomarkers related to atherosclerosis [J]. *Pharmacological Research*, 2012, 65(6): 577.
- [7] Omar S. H. Oleuropein in olive and its pharmacological effects [J]. *Scientia Pharmaceutica*, 2010, 78(2): 133.
- [8] Visioli F., Galli C. The effect of minor constituents of olive oil on cardiovascular disease: new findings [J]. *Nutrition Reviews*, 1998, 56(1): 142-147.
- [9] Ramirez-Tortosa M. C., Urbano G., López-Jurado M., Nestares T., Gomez M. C., Mir A., et al. Extra-virgin olive oil increases the resistance of LDL to oxidation more than refined olive oil in free-living men with peripheral vascular disease [J]. *Journal of Nutrition*, 1999, 129(12): 2177-2183.
- [10] Riachy M. E., Priego-Capote F., León L., Rallo L., Castro M. D. L. D. Hydrophilic antioxidants of virgin olive oil. part 1: hydrophilic phenols: a key factor for virgin olive oil quality [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2011, 113(6): 678-691.
- [11] Frankel E. N. Chemistry of extra virgin olive oil: adulteration, oxidative stability, and

- antioxidants [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(10): 5991-6006.
- [12] Martín-Peláez S., Covas M. I., Fitó M., Kušar A., Pravst I. Health effects of olive oil polyphenols: Recent advances and possibilities for the use of health claims [J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2013, 57(5): 760–771.
- [13] Riachy M. E., Priego-Capote F., León L., Rallo L., Castro M. D. L. D. Hydrophilic antioxidants of virgin olive oil. part 1: hydrophilic phenols: a key factor for virgin olive oil quality[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2011, 113(6): 678–691.
- [14] Bendini A., Cerretani L., Carrasco-Pancorbo A., Gómez-Caravaca A. M., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., et al. Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade [J]. *Molecules*, 2007, 12(8): 1679-1719.
- [15] Gallardoguerrero L., Gandulrojas B., Roca M., Minguezmosquera M. I. Effect of storage on the original pigment profile of spanish virgin olive oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2005, 82(1): 33-39.
- [16] Monasterio R. P., Silva M. F. Olive oil by capillary electrophoresis: characterization and genuineness [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(19): 4477-4496.
- [17] Oliveraslópez M. J., Innocenti M., Giaccherini C., Ieri F., Romani A., Mulinacci N. Study of the phenolic composition of spanish and italian monocultivar extra virgin olive oils: distribution of lignans, secoiridoidic, simple phenols and flavonoids [J]. *Talanta*, 2007, 73(4): 726-732.
- [18] Sánchez D. M. V., Priego-Capote F., de Castro M. D. Characterization of monovarietal virgin olive oils by phenols profiling [J]. *Talanta*, 2015, 132(132): 424-432.
- [19] Angerosa F. Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2015, 104(9-10): 639-660.
- [20] Kiritsakis A. K. Flavor components of olive oil--a review [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1998, 75(6): 673-681.
- [21] Borges T. H., Pereira J. A., Cabrera-Vique C., Lara L., Oliveira A. F., Seiquer I. Characterization of arbequina virgin olive oils produced in different regions of brazil and spain: physicochemical properties, oxidative stability and fatty acid profile [J]. *Food Chemistry*, 2017, 215: 454-462.
- [22] Romero N., Saavedra J., Tapia F., Sepúlveda B., Aparicio R. Influence of agroclimatic parameters on phenolic and volatile compounds of chilean virgin olive oils and characterization based on geographical origin, cultivar and ripening stage [J]. *Journal of the*

Science of Food and Agriculture, 2016, 96(2): 583-592.

- [23] Bakhouché A., Lozano-Sánchez J., Beltrán-Debón R., Joven J., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A. Phenolic characterization and geographical classification of commercial arbequina extra-virgin olive oils produced in southern catalonia [J]. Food Research International, 2013, 50(1): 401-408.
- [24] Samia D., Manel I., Sonia E., Samira S., Agnese T., Maurizio S., et al. Cultivar and growing area effects on minor compounds of olive oil from autochthonous and european introduced cultivars in tunisia [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89(8): 1314-1325.
- [25] Torres M. M., Pierantozzi P., Labombarda P., Fontanazza G., Maestri D. M. (2009). Genetic and chemical assessment of Arbequina olive cultivar grown in Córdoba province, Argentina [M]. Art, architecture and religion along the Silk Road. Brepols , 2009, 89(3): 523-530.
- [26] Rondanini D.P., Castro D.N., Searles P.S., Rousseaux M.C. Fatty acid profiles of varietal virgin olive oils (*Olea europaea* L.) from mature orchards in warm arid valleys of Northwestern Argentina (La Rioja) [J]. Grasas y Aceites, 2011, 62 (4): 399-409,
- [27] 钟昌勇.橄榄油化学组成及应用综述[J].生物质化学工程,2005,39(6):34-38.
- [28] Shioi Y., Tomita N., Tsuchiya T., Takamiya K. Conversion of chlorophyllide to pheophorbide by mg-dechelating substance in extracts of chenopodium album [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 1996, 34(1): 41-47.
- [29] Cerretani L., Maggio R. M., Barnaba C., Toschi T. G., Chiavaro E. Application of partial least square regression to differential scanning calorimetry data for fatty acid quantitation in olive oil [J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1899-1904.
- [30] Vekiari S. A, Koutsaftakis. The effect of different processing stages of olive fruit on the extracted olive oil polyphenol content [J]. Grasas Y Aceites, 2002, 53(3): 304-308.
- [31] Papachristou C., Badeka A., Chouliara I., Kondyli E., Kourtis L., Kontominas M. G. Evaluation of polyethylene terephthalate as a packaging material for premium quality whole pasteurized milk in greece [J]. European Food Research and Technology, 2006, 224(2): 237-247.
- [32] Coutelieris F. A., Kanavouras A. Experimental and theoretical investigation of packaged olive oil: development of a quality indicator based on mathematical predictions [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 73(1): 85-92.
- [33] Nobile M. A. D., Bove S., Notte E. L., Sacchi, R. Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetic of bottled virgin olive oil [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 57(2): 189-197.

- [34] Méndez A. I., Falqué E. Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil [J]. *Food Control*, 2007, 18(5): 521-529.
- [35] Del Nobile M. A., Bove S., La Notte E., Sacchi R. Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetics of bottled virgin olive oil. *Journal of Food Engineering*, 2003, 57: 189-197.
- [36] Pagliarini E., Zaroni B., Giovanelli G. Predictive study on Tuscan extra virgin olive oil stability under several commercial conditions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(4): 1345-1351.
- [37] Giovacchino L. D., Solinas M., Miccoli M. Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1994, 71(11): 1189-1194.
- [38] Ranalli A., Lucera A. M., Contento S., Sotiriou E. Effects of processing techniques on the natural colourings and the other functional constituents in virgin olive oil [J]. *Food Research International*, 2005, 38(9): 873-878.
- [39] Pristouri G., Badeka A., Kontominas M. G. Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil [J]. *Food Control*, 2010, 21(4): 412-418.
- [40] Vekiari S. A., Papadopoulou, Kiritsakis. Effects of processing methods and commercial storage conditions on the extra virgin olive oil quality indexes [J]. *Grasas Y Aceites*, 2007, 58(3): 237-242.
- [41] Morales M. T., Rios J. J., Aparicio R. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(7): 2666-2673.
- [42] Kiritsakis A. K., Dugan L. R. Studies in photooxidation of olive oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1985, 62(5): 892-896.
- [43] Kiritsakis A. K., Dugan L. R. Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1984, 61(12): 1868-1870.
- [44] Vekiari S. A., Papadopoulou, Koutsaftakis. Comparison of different olive oil extraction systems and the effect of storage conditions on the quality of the virgin olive oil [J]. *Grasas Y Aceites*, 2002, 53(3): 324-329.
- [45] Vacca V., Caro A. D., Poiana M., Piga A. Effect of storage period and exposure conditions on the quality of bosana extra-virgin olive oil [J]. *Journal of Food Quality*, 2006, 29(2): 139-150.
- [46] Dankowska A., Małecka M. Application of synchronous fluorescence spectroscopy for determination of extra virgin olive oil adulteration [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, 111(12): 1233-1239.

- [47] Jabeur H., Zribi A., Abdelhedi R., Bouaziz M. Effect of olive storage conditions on chemlali olive oil quality and the effective role of fatty acids alkyl esters in checking olive oils authenticity [J]. Food Chemistry, 2015, 169: 289-296.
- [48] Pérezcamino M. D. C., Cert A., Romerosegura A., Certtrujillo R., Moreda W. Alkyl esters of fatty acids a useful tool to detect soft deodorized olive oils [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(15): 6740-6744.
- [49] Cayuela J. A., García J. F. Sorting olive oil based on alpha-tocopherol and total tocopherol content using near-infra-red spectroscopy (NIRS) analysis [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 202(79): 79-88.
- [50] 张欣,杨瑞钰,陈迪,等.豆甾二烯用于特级初榨橄榄油掺假检测的研究[J].食品工业科技,2014,35(18):80-83.
- [51] Bucci R., Magri A. D., Magri A. L., Marini D., Marini F. Chemical authentication of extra virgin olive oil varieties by supervised chemometric procedures [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 413-418.
- [52] Christopoulou E., Lazaraki M., Komaitis M., Kaselimis K. Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils [J]. Food Chemistry, 2004, 84: 463-474.
- [53] Lerma-García M. J., Lantano C., Chiavaro E., Cerretani L., Herrero-Martínez J. M., Simó-Alfonso E. F. Classification of extra virgin olive oils according to their geographical origin using phenolic compound profiles obtained by capillary electrochromatography [J]. Food Research International, 2009, 42: 1446-1452.
- [54] Gamazo-Vázquez J., García-Falcón, M. S., Simal-Gándara J. Control of contamination of olive oil by sunflower seed oil in bottling plants by GC-MS of fatty acid methyl esters [J]. Food Control, 2003, 14: 463-467.
- [55] Pouliarekou E., Badeka A., Tasioula-Margari M., Kontakos S., Longobardi F., Kontominas, M. G. Characterization and classification of Western Greek olive oils according to cultivar and geographical origin based on volatile compounds [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 7534-7542.
- [56] 许文东,蔡鸿飞,刘菊妍,叶文才,黄翔,袁诚等.不同产地橄榄油的脂肪酸及反式脂肪酸成分研究[J].临床医药文献电子杂志,2016,3(46):9104-9105.
- [57] Xiang C., Xu Z., Liu J., Li T., Yang Z., Ding C. Quality, composition, and antioxidant activity of virgin olive oil from introduced varieties at Liangshan [J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 78: 226-234.
- [58] 陈永明,林萍,何勇.基于遗传算法的近红外光谱橄榄油产地鉴别方法研究[J].光谱学与光

谱分析,2009,29(3):671-674.

- [59] Lanteri S., Armanino C., Perri E., Palopoli A. Study of oils from calabrian olive cultivars by chemometric methods [J]. Food Chemistry, 2002, 76(4): 501-507.
- [60] Sun X., Lin W., Li X., Shen Q., Luo H. Detection and quantification of extra virgin olive oil adulteration with edible oils by FT-IR spectroscopy and chemometrics [J]. Analytical Methods, 2015, 7(9): 3939-3945.
- [61] Camin F., Larcher R., Nicolini G., Bontempo L., Bertoldi D., Perini M., et al. Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils [J]. Food Chemistry, 2010, 5: 570-577.
- [62] Portarena S., Baldacchini C., Brugnoli E. Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis [J]. Food Chemistry, 2017, 215: 1-6.
- [63] Mannina L., Patumi M., Proietti N., Bassi D., Segre A. L. Geographical characterization of Italian extra virgin olive oils using high-field ^1H NMR spectroscopy [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49: 2687-2696.
- [64] Longobardi F., Ventrella A., Napoli C., Humpfer E., Schütz B., Schäfer H., Kontominas M. G., Sacco A. Classification of olive oils according to geographical origin by using ^1H NMR fingerprinting combined with multivariate analysis [J]. Food Chemistry, 2012, 130: 177-183.
- [65] Melucci D., Bendini A., Tesini F., Barbieri S., Zappi A., Vichi S., Conte L., Toschi T. G. 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.
- [66] Zamora R., Alba V., Hidalgo F. J. Use of high-resolution ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy for the screening of virgin olive oils [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2001, 78(1): 89-94.
- [67] Vlahov G. Improved quantitative ^{13}C nuclear magnetic resonance criteria for determination of grades of virgin olive oils. The normal ranges for diglycerides in olive oil [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(9): 1201-1203.
- [68] Sacchi R., Patumi M., Fontanazza G., Barone P., Fiordiponti P., Mannina L., et al. A high-field ^1H nuclear magnetic resonance study of the minor components in virgin olive oils [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1996, 73(6): 747-758.
- [69] Liu C., Liu W., Chen W., Yang J., Zheng L. Feasibility in multispectral imaging for predicting the content of bioactive compounds in intact tomato fruit [J]. Food Chemistry, 2015, 173: 482-488.
- [70] Ropodi A. I., Pavlidis D. E., Mohareb F., Panagou E. Z., Nychas G. J. E. Multispectral image

- analysis approach to detect adulteration of beef and pork in raw meats [J]. *Food Research International*, 2015, 67: 12-18.
- [71] Khulal U., Zhao J., Hu W., Chen Q. Nondestructive quantifying total volatile basic nitrogen (TVB-N) content in chicken using hyperspectral imaging (HSI) technique combined with different data dimension reduction algorithms [J]. *Food Chemistry*, 2016, 197: 1191-1200.
- [72] Laroussi-Mezghani S., Dréau Y. L., Molinet J., Hammami M., Grati Kamoun N., Artaud J. Biodiversity of Tunisian virgin olive oils: varietal origin classification according to their minor compounds [J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242: 1087-1099.
- [73] Liu J., Cao Y., Wang Q., Pan W., Ma F., Liu C., Chen W., Yang J., Zheng L. Rapid and non-destructive identification of water-injected beef samples using multispectral imaging analysis [J]. *Chemistry*, 2016, 190: 938-943.
- [74] Liu C., Liu W., Lu X., Chen W., Chen F., Yang J., Zheng L. Non-destructive discrimination of conventional and glyphosate-resistant soybean seeds and their hybrid descendants using multispectral imaging and chemometric methods [J]. *The Journal of Agricultural Science*, 2016, 154: 1-12.
- [75] 韩深,卢晓宇,邵瑞婷,徐超一.GC-FID 甲酯化法测定橄榄油中六种脂肪酸[J].*分析试验室*,2007,26(s1):136-139.
- [76] Dourtoglou V. G., Dourtoglou T., Antonopoulos A., Stefanou E., Lalas S., Poulos C. Detection of olive oil adulteration using principal component analysis applied on total and regio FA content [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2003, 80(3): 203-208.
- [77] 钟诚,薛雅琳,王兴国,金青哲,林家永.初榨橄榄油风味特征在掺伪检测中的应用[J].*中国油脂*,2013,38(12):84-87.
- [78] Chen H., Angiuli M., Ferrari C., Tombari E., Salvetti G., Bramanti E. Tocopherol speciation as first screening for the assessment of extra virgin olive oil quality by reversed-phase high-performance liquid chromatography/fluorescence detector [J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(4): 1423-1429.
- [79] 王传现,褚庆华,倪听路,韩丽,翁欣欣,陆峰.近红外光谱法用于橄榄油的快速无损鉴别[J].*食品科学*,2010,31(24):402-404.
- [80] M a Concepción Cerrato Oliveros, Pavón J. L. P., Pinto C. G., M a Esther Fernández Laespada, Cordero B. M., Forina M. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 459(2): 219-228.
- [81] Poulli K. I., Mousdis G. A., Georgiou C. A. Rapid synchronous fluorescence method for virgin olive oil adulteration assessment [J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(1): 369-375.

- [82] Dabbou S., Brahmi F., Taamali A., Issaoui M., Ouni Y., Braham M., et al. Extra virgin olive oil components and oxidative stability from olives grown in tunisia [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2010, 87(10): 1199-1209.
- [83] Zamora R., Navarro J. L., Hidalgo F. J. Identification and classification of olive oils by high-resolution ^{13}C nuclear magnetic resonance [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1994, 71(4): 361-364.
- [84] Liu J., Mao L., Ku J., Peng H., Lao Z., Chen D., et al. Using terahertz spectroscopy to identify transgenic cottonseed oil according to physicochemical quality parameters [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2017 (142): 483-488.
- [85] Gowen A. A., O'Sullivan C., O'Donnell C. P. Terahertz time domain spectroscopy and imaging: emerging techniques for food process monitoring and quality control [J]. Trends in Food Science and Technology, 2012, 25: 40-46.
- [86] Bernier M., Garet F., Coutaz J. L. Precise determination of the refractive index of samples showing low transmission bands by THz time-domain spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2013, 3: 295-301.
- [87] Albert R. S., Norman L., Brian S., Thomas T. Review of terahertz technology readiness assessment and applications [J]. Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves, 2013, 34: 500-518.
- [88] Fattinger C., Grischkowsky D., Exter M. V., Keiding S. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors [J]. Journal of the Optical Society of America B, 1990, 7(10): 2006-2015.
- [89] Auston D. H., Smith P. R. Generation and detection of millimeter waves by picosecond photoconductivity [J]. Applied Physics Letters, 1983, 43(7): 631-633.
- [90] Ulbricht R. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy [J]. Review of Modern Physics, 2011, 83(1): 543.
- [91] Hartmann R. R., Kono J., Portnoi M. E. Terahertz science and technology of carbon nanomaterials [J]. Nanotechnology, 2014, 25(32): 322001.
- [92] 汪一帆,尉万聪,周凤娟,薛照辉.太赫兹(THz)光谱在生物大分子研究中的应用[J].生物化学与生物物理进展,2010(5):24-29.
- [93] 齐亮,宋莹莹.食品中生物分子的太赫兹特性探测方法[J].包装与食品机械,2017(5):55-61.
- [94] Markelz A. G., Roitberg A., Heilweil E. J. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 320(1-2): 42-48.
- [95] 马晓菁,赵红卫,代斌,葛敏.THz 时域光谱在蛋白质研究中的应用进展[J].光谱学与光谱分

析,2008,28(10):2237-2242.

- [96] Ueno Y., Rungsawang R., Tomita I., Ajito K. Quantitative measurements of amino acids by terahertz time-domain transmission spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(15): 5424-5428.
- [97] Naftaly M., Molloy J. F., Lanskii G. V., Kokh K. A., Andreev Y. M. Terahertz time-domain spectroscopy for textile identification [J]. *Applied Optics*, 2013, 52(19): 4433-4437.
- [98] 刘囡,徐开俊,周建平,马金龙,金飏兵.太赫兹时域光谱技术及其在药学领域的应用[J]. *药学进展*,2008,32(9):398-406.
- [99] 刘桂锋,赵红卫,葛敏,王文锋.太赫兹时域光谱技术在危险品检测方面的应用[J].*光谱学与光谱分析*,2008,28(5):966-969.
- [100] 陈阳,谭佐军,谢静,饶竞.食品质量与安全中的 THz 技术应用进展[J].*食品工业科技*,2014,35(14):49-55.
- [101] 王凤霞,张卓勇,张存林.太赫兹时域光谱技术在化学领域中应用的新进展[J].*分析化学*,2006,34(4):576-581.
- [102] Yoshioka N., Ichihashi K. Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection [J]. *Talanta*, 2008, 74(5): 1408-1413.
- [103] Morgan T. J., Millan M., Behrouzi M., And A. A. H., Kandiyoti R. On the limitations of UV-fluorescence spectroscopy in the detection of high-mass hydrocarbon molecules [J]. *Energy and Fuels an American Chemical Society Journal*, 2005, 19(1): 164-169.
- [104] Kawase K., Ito H. Application possibility of terahertz-wave source to imaging [J]. *Nihon Hoshasen Gijutsu Gakkai zasshi*, 2002, 58(4): 441-447.
- [105] 戴泽林,许向东,谷雨,邹蕊娇,韩守胜,彭勇,等.再生纤维素太赫兹光谱的实验与理论研究[J].*光谱学与光谱分析*,2017,37(3):697-703.
- [106] 闫微, 马淼, 戴泽林, 谷雨, 朱宏钊, 刘禹彤,等.全反式 β -胡萝卜素太赫兹光谱的实验及理论研究[J].*物理学报*, 2017,66(3):322-328.
- [107] Querry M. R., Wieliczka D. M., Segelstein D. J. Water (H_2O) [J]. *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1998: 1059-1077.
- [108] 刘欢,韩东海.基于太赫兹时域光谱技术的饼干水分定量分析[J].*食品安全质量检测学报*,2014(3):725-729.
- [109] Ogawa Y., Hayashi S., Kondo N., Ninomiya K., Otani C., Kawase K. Feasibility on the quality evaluation of agricultural products with terahertz electromagnetic wave [C]. *Portland, Oregon*, 2006: 9-12.
- [110] Cui Y., Mu K.J., Wang X.K., Zhang Y., Zhang C.L. Measurement of mixtures of melamine

- using THz ray [C]. International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2009: Terahertz and High Energy Radiation Detection Technologies and Applications, Beijing, China, 2009:73851E-73851E-9.
- [111] Redo-sanchez A., Salvatella G., Galceran R., Roldós E., García-reguero J. A., Castellari M., et al. Assessment of terahertz spectroscopy to detect antibiotic residues in food and feed matrices [J]. *Analyst*, 2011, 136(8): 1733-1738.
- [112] Suzuki T., Ogawa Y., Kondo N. Application of THz spectroscopy to pesticide detection [C]. International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves. IEEE, 2010: 1-2.
- [113] Ma Y. Research of pesticide residues on fruit by terahertz spectroscopy technology [J]. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2011, 8201(12): 67.
- [114] Wang Q, Ma Y, Wang X. Quantitative measurement of AMS and orange mixtures by terahertz time-domain spectroscopy[C]. *Advanced Environmental, Chemical, and Biological Sensing Technologies IX*. International Society for Optics and Photonics, 2012, 8366(2):189-193.
- [115] Jördens C., Rutz, F., Koch M. Quality assurance of chocolate products with terahertz imaging. European Conference on NDT, Berlin, Germany, 2006: 25–29.
- [116] Jördens C., Koch M. Detection of foreign bodies in chocolate with pulsed terahertz spectroscopy [J]. *Optical Engineering*, 2008, 47(3): 281-291.
- [117] Ueno Y., Rungsawang R., Tomita I., Ajito K. Quantitative measurements of amino acids by terahertz time-domain transmission spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(15): 5424-5428.
- [118] Ueno Y., Ajito K., Kukutsu N., Tamechika E. Quantitative analysis of amino acids in dietary supplements using terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Analytical Sciences*, 2011, 27(4): 351.
- [119] Yu B., Huang Z., Wang X., Zhao G., Zhang C. Terahertz spectroscopic investigations of vitamin molecules [J]. *Proc Spie*, 2009, 7158: 715815-715815-9.
- [120] Ogawa Y., Kondo N., House G. Feasibility of using attenuated total reflectance terahertz (ATR-THz) spectroscopy for quantitative and qualitative study of vitamin C in aqueous solutions [C]. American Society of Agricultural and Biological Engineers Louisville, Kentucky, USA, 2011: 6–7.
- [121] Suhandy D., Yulia M., Ogawa Y., Kondo N. Prediction of vitamin C using FTIR-ATR terahertz spectroscopy combined with interval partial least squares (iPLS) regression [C]. *Ieee/sice International Symposium on System Integration*. IEEE, 2012(6): 202-206.
- [122] Buckland G., Gonzalez C. A. The role of olive oil in disease prevention: a focus on the recent epidemiological evidence from cohort studies and dietary intervention trials [J]. *British*

Journal of Nutrition, 2015, 113, 2 (S2): S94-S101.

- [123] Rondanini D. P., Castro D. N., Searles P. S., Rousseaux M. C. Contrasting patterns of fatty acid composition and oil accumulation during fruit growth in several olive varieties and locations in a non-Mediterranean region [J]. European Journal of Agronomy, 2014, 52: 237-246.
- [124] Liu W., Liu C., Hu X., Yang J., Zheng L. Application of terahertz spectroscopy imaging for discrimination of transgenic rice seeds with chemometrics [J]. Food Chemistry, 2016, 210: 415-421.
- [125] Liu W., Liu C., Chen F., Yang J., Zheng L. Discrimination of transgenic soybean seeds by terahertz spectroscopy [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 35799.
- [126] Baek S. H., Lim H. B., Chun H. S. Detection of melamine in foods using terahertz time-domain spectroscopy [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 5403-5407.
- [127] Naito H., Ogawa Y., Shiraga K., Kondo N., Hirai T., Osaka I., Kubota A. Inspection of milk components by terahertz attenuated total reflectance (THz-ATR) spectrometer equipped temperature controller [C]. IEEE/SICE International Symposium on System Integration, Kyoto, 2012, 192-196.
- [128] Yin M., Tang S. F., Tong M. Identification of edible oils using terahertz spectrum combined with genetic algorithm and partial least squares discriminant analysis [J]. Analytical Methods, 2016, 8: 2794-2798.
- [129] Zhan H., Xi J., Zhao K., Bao R., Xiao L. A spectral-mathematical strategy for the identification of edible and swill-cooked dirty oils using terahertz spectroscopy [J]. Food Control, 2016, 67: 114-118.
- [130] 洪文学, 李昕, 徐永红, 王金甲, 宋佳霖. 基于多元统计图表示原理的信息融合和模式识别技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008, 290.
- [131] Fung T. Ledrew E. Application of principal components analysis to change detection [J]. Photogrammetric Engineering & Remote Sensing, 1987, 53: 1649-1658.
- [132] Cortes C., Vapnik V. Support vector network. Machine Learning [J]. 1995, 20: 273-297.
- [133] Devos O., Ruckebusch C., Durand A., Duponchel L., Huvenne J. P. Support vector machines (SVM) in near infrared (NIR) spectroscopy: Focus on parameters optimization and model interpretation [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009, 96: 27-33.
- [134] 朱家元, 陈开陶, 张恒喜. 最小二乘支持向量机算法研究[J]. 计算机科学, 2003, 30(7): 157-159.
- [135] Maggio R. M., Cerretani L., Chiavaro E., Kaufman T. S., Bendini A. A novel chemometric

- strategy for the estimation of extra virgin olive oil adulteration with edible oils [J]. *Food Control*, 2010, 21(6): 890-895.
- [136] Yin M., Tang S., Tong M. Identification of edible oils using terahertz spectrum combined with genetic algorithm and partial least squares discriminant analysis [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(13): 2794-2798.
- [137] Liu C, Hao G, Su M, et al. Potential of multispectral imaging combined with chemometric methods for rapid detection of sucrose adulteration in tomato paste[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 215: 78-83.
- [138] Panagou E Z, Mohareb F R, Argyri A A, et al. A comparison of artificial neural networks and partial least squares modelling for the rapid detection of the microbial spoilage of beef fillets based on Fourier transform infrared spectral fingerprints[J]. *Food Microbiology*, 2011, 28(4):782-790.
- [139] Nicolai B.M., Beullens K., Bobelyn E., Peirs A., Saeys W., Theron K.I., 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.
- [140] Cayuela J. A., García J. F. Sorting olive oil based on alpha-tocopherol and total tocopherol content using near-infra-red spectroscopy (NIRS) analysis [J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 202(79): 79-88.
- [141] Carlo M. D., Sacchetti G., Mattia C. D., Compagnone D., Mastrocola D., Liberatore L., et al. Contribution of the phenolic fraction to the antioxidant activity and oxidative stability of olive oil [J]. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(13): 4072-4079.
- [142] Kindleysides S., Quek S. Y., Miller M. R. Inhibition of fish oil oxidation and the radical scavenging activity of New Zealand seaweed extracts [J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(4): 1624-1631.
- [143] Aparicio R., Roda L., Albi M. A., Gutiérrez F. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by rancimat [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(10): 4150-4155.
- [144] Gutierrez F., Perdiguero S., Garcia J. M., Castellano J. M. Quality of oils from olives stored under controlled atmosphere [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1992, 69: 1215–1218.
- [145] Clodoveo M. L., Delcuratolo D., Gomes T., Colelli G. Effect of different temperatures and storage atmospheres on coratina olive oil quality [J]. *Food Chemistry*, 2007, 102: 571–576.
- [146] Velasco J., Dobarganes C. Oxidative stability of virgin olive oil [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2002, 104: 661–676.

- [147] Gutierrez F., Perdiguero S., Gutierrez R., Olías J. M. Evaluation of bitter taste in virgin olive oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1992, 69: 394–395.
- [148] Kiritsakis A., Dugan L.R. Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1984, 61(12): 1868–1870.
- [149] Kanavouras A., Hernandez-Münoz P., Coutelieres F. A. Packaging of olive oil: Quality issues and shelf life predictions [J]. *Food Reviews International*, 2006, 22: 381–404.
- [150] Vichi, S., Romero, A., Gallardo-Chacón, J., Tous, J., López-Tamames, E., & Buxaderas, S. (2009). Influence of olives' storage conditions on the formation of volatile phenols and their role in off-odor formation in the oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 1449–1455.
- [151] Morelló J. R., Motilva M. J., Tovar M. J., Romero M. P. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction [J]. *Food Chemistry*, 2004, 85: 357–364.
- [152] Leo D.A.. Effect of packaging on oil product quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1983, 60 (2): 301-303.
- [153] He M., Azad A. K., Ye S., Zhang W. Far-infrared signature of animal tissues characterized by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Optics Communications*, 2006, 259(1): 389-392.
- [154] Hu B. B., Nuss M. C. Imaging with terahertz waves [J]. *Optics Letters*, 1995, 20(16): 1716.

攻读硕士学位期间的学术活动及成果情况

1) 参加的学术交流与科研项目

- (1) 安徽省细胞生物学会会员代表大会暨学术交流会，合肥，2015 年 10 月
- (2) 安徽省色谱分析学会，合肥，2015 年 11 月
- (3) 第五届中国食品安全高峰论坛（食品安全与健康中国），广州，2016 年 12 月
- (4) 跨境食品品质与质量控制数据库构建及创新集成开发（编号：2016YFD0401104），科技部国家重点研发计划项目子课题
- (5) 巴旦木虫籽无损分拣研究项目，企业合同委托
- (6) 安徽省科技重大专项项目，（编号：16030701078）

2) 完成的学术论文及专利

- (1) Liu W., Liu C., Yu J., Zhang Y., Li J., Chen Y., et al. Discrimination of geographical origin of extra virgin olive oils using terahertz spectroscopy combined with chemometrics [J]. Food Chemistry, 2018, 251: 86-92.（对应本文第二章）
- (2) Yu J., Ren S., Liu C., Wei B., Zhang L., Zheng L. Nondestructive detection and classification of insect-infested in-shell almonds based on multispectral imaging. The Journal of Agricultural Science. (Minor Revision)
- (3) Sheng Kangliang., Shui Shanshan., Yan Ling., Yu Junjie., Hao Guang., Qu Hao., et al. The beneficial effects of dietary grape skin supplementation on improving cognitive deficits in APP/PS1 double transgenic mice. Journal of functional food. （在投）
- (4) 郑磊，魏本强，刘长虹，余俊杰，刘伟，任少伟，栾桂松. 基于多光谱成像技术的虫蛀巴旦木原料快速无损鉴别方法. 申请号：201710273539.8.（发明型专利，公开）
- (5) 郑磊，刘长虹，余俊杰，刘伟. 基于多光谱成像技术的蝴蝶兰灰霉病早期检测方法.（发明型专利，在投）

3) 获得的学术奖励

- (1) 荣获 2016-2017 年度二等学业奖学金
- (2) 荣获 2017-2018 年度二等学业奖学金