doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2025.11.069

基于光电化学生物传感器的人工大豆毛油中 PC 含量快速检测研究

王　宁[1]　李　琳[1]　罗淑年[2]　王立琦[1,3]　王伟宁[4]　于殿宇[4]

(1.哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028; 2.九三食品股份有限公司, 哈尔滨 150010;
3.哈尔滨商业大学计算机与信息工程学院, 哈尔滨 150028; 4.东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 为实现对大豆毛油脱胶过程中磷脂含量的实时监测,在光电化学生物传感器的基础上,设计了一种人工大豆毛油中磷脂酰胆碱(Phosphatidylcholine, PC)含量的实时检测系统。结果表明,二氧化锡纳米颗粒(SnO_2 nanoparticles, SnO_2 NPs)/聚硫堇(Polythionine, PTh)/胆碱氧化酶(Choline oxidase, ChOx)(SnO_2 NPs/PTh/ChOx)已成功复合在氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)电极上,该复合电极可对人工大豆毛油中的 PC 含量产生良好的光电流信号,最大光电流强度为 4.60 μA。利用电化学工作站采集了 100 个不同 PC 含量人工大豆毛油样本的光电流信号,并通过小波变换去噪及偏最小二乘回归模型(Partial least squares regression, PLSR)对 100 个样品的数据进行处理,该测试集模型的决定系数 R^2 为 0.89,预测均方根误差(Root mean square error error of prediction, RMSEP)为 24.98 mg/L,相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)为 0.13%,说明模型稳定可靠。利用 LabVIEW 开发了人工大豆毛油中 PC 含量的实时检测系统,并对其性能进行测试。结果发现,该系统的 RSD 小于 4.00%,且与电化学工作站的检测结果相近,有效简化了检测步骤。

关键词: 人工大豆毛油; 磷脂酰胆碱; 光电化学生物传感器; 检测系统; 回归模型

中图分类号: TS214.2　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2025)11-0708-08　　**OSID**:

Rapid Detection of PC Content in Artificial Soybean Crude Oil Based on Photoelectric Chemical Biosensor

WANG Ning[1]　LI Lin[1]　LUO Shunian[2]　WANG Liqi[1,3]　WANG Weining[4]　YU Dianyu[4]

(1. *College of Food Engineering*, *Harbin University of Commerce*, *Harbin* 150028, *China*
2. *Jiusan Food Co.*, *Ltd.*, *Harbin* 150010, *China*
3. *College of Computer and Information Engineering*, *Harbin University of Commerce*, *Harbin* 150028, *China*
4. *College of Food Science*, *Northeast Agricultural University*, *Harbin* 150030, *China*)

Abstract: In order to realize real-time monitoring of phospholipid content in soybean oil degumming process, a real-time detection system for phosphatidylcholine (PC) content in artificial soybean crude oil was developed based on photoelectric chemical biosensor. The result showed that SnO_2 nanoparticles (SnO_2 NPs)/Polythionine (PTh)/Choline oxidase (ChOx) (SnO_2 NPs/PTh/ChOx) was successfully combined on indium tin oxide (ITO) electrode, and the composite electrode could produce good photocurrent signal for PC content in artificial soybean crude oil. The maximum photocurrent intensity was 4.60 μA. In addition, the photocurrent signals of 100 artificial soybean crude oil samples with different PC content were collected by electrochemical workstation, and the data of 100 samples were processed by wavelet transform denoising and partial least squares regression model (PLSR). The coefficient of determination R^2 of the test set model was 0.89, the root mean square error of prediction (RMSEP) was 24.98 mg/L, and the relative standard deviation (RSD) was 0.13%, indicating that the model was stable and reliable. A real-time detection system for PC content in artificial soybean crude oil was developed by using LabVIEW and its performance was tested. The results showed that the RSD of the system was less than 4.00%, which was similar to the detection result of the electrochemical workstation,

收稿日期: 2024-07-27　修回日期: 2024-08-31
基金项目: 国家自然科学基金项目(32072259)
作者简介: 王宁(1997—),女,博士生,主要从事食品营养与安全研究,E-mail: 1244476948@qq.com
通信作者: 王立琦(1966—),女,教授,博士生导师,主要从事食品安全研究,E-mail: hsdwlq@163.com

and the detection step was effectively simplified. In conclusion, the research result provided some theoretical support for real-time monitoring of residual phosphorus in soybean oil during oil degumming in industrial field. These findings can help optimize the extraction and refining process of soybean oil and improve production efficiency, which had important implications for its application in the food and industrial sectors.

Key words: artificial soybean crude oil; phosphatidylcholine; photoelectrochemical biosensor; detection system; regression model

0　引言

大豆油是我国主要的食用植物油之一。经过脱胶、脱酸、脱色、脱臭等工序即可得到成品大豆油[1]。一般来说,大豆油中的磷脂质量比应低于 5 mg/kg[2]。大豆油中磷脂含量过高会直接影响油脂的品质和存储时间。脱胶处理作为大豆油精炼加工中的关键步骤,能够有效脱除大豆毛油中的大量磷脂。磷脂的主要成分是 PC,在生产过程中对 PC 含量进行连续监测,可间接反映出大豆油中的残磷量[3-4]。因此,对大豆油精炼脱胶过程中残磷量的实时监控至关重要。

大豆油中磷脂含量的检测方法主要有分光光度计法、核磁共振法、薄层色谱法和高效液相色谱法等[5]。但这些方法普遍存在操作复杂、检测成本高、分析速度慢等缺点[6-7]。光电化学生物传感器具有灵敏度高、特异性高、仪器操作简单等优点[8],被广泛应用于油脂的检测分析中。文献[9]采用纳米复合材料(BiOI-rGO-Fe_3O_4 NPs)制备出自供能光电生物传感器,将 ChOx 固定在电极上检测粘红酵母油中的 PC 含量。结果发现,标准回收率为 98.48% ~ 103.53%,RSD 为 1.40% ~ 2.40%。文献[10]将 g-C_3N_4 和 TiO_2 负载到氧化铟锡(Indium tin oxide,ITO)电极上,并将 ChOx 固定到复合电极上,研制出了检测大豆毛油的光电化学生物传感器。结果表明,该传感器对 PC 具有较高的选择性,电极储存性能良好。

目前,大豆毛油中磷脂含量的检测技术仅适用于实验室,无法实现工业现场的实时监测。为解决这一问题,本研究将比表面积大、导电性好的 SnO_2 NPs 滴涂到 ITO 电极表面,再通过循环伏安法将 PTh 聚合到 ITO 电极表面,提高电极的电子转移速率,最后将 ChOx 负载到复合电极上,催化 PC 发生氧化反应,得到 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 复合修饰电极,用于快速采集人工大豆毛油中 PC 含量的光电流信号。在此基础上,利用 LabVIEW 设计一种人工大豆毛油中 PC 含量的实时检测系统。通过传感器、单片机、D/A 转换模块、通讯模块等设计一种光电流信号采集电路。利用卡尔曼滤波[11]、傅里叶变换[12]、小波分析[13]对光电流数据进行降噪处理,并建立 PLSR 预测模型[14]。以 LabVIEW 作为开发平台,通过 VISA 调用串口程序读取数据,并对采集到的光电流数据进行处理、显示和存储[15-16]。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

一级大豆油,九三食品股份有限公司;ChOx(15 U/mg),上海源叶生物科技有限公司;PC(99%),Sigma 公司,美国;Th(85%),Sigma 公司,美国;壳聚糖,上海麦克林生化科技有限公司;戊二醛,天津市大茂化学试剂厂;ITO 导电玻璃(10 mm × 50 mm × 1.1 mm),洛阳尚卓科技有限公司;$SnCl_2 \cdot 2H_2O$,国药集团化学试剂有限公司;铂片电极,徐州鑫科仪器仪表有限公司;聚乙二醇辛基苯基醚(Triton-X100),Sigma 公司,美国。

1.2　仪器与设备

1290 型高效液相色谱仪,美国安捷伦公司;KQ-300E 型超声波清洗仪,昆山市超声仪器有限公司;CHI660D 型电化学工作站,上海辰华仪器公司;KH-50mL 型聚四氟乙烯不锈钢反应釜,西安麒麟实验仪器有限公司;GZX-9146MBE 型电热鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

1.3　方法

1.3.1　样本预处理

根据文献[17]的方法并稍作修改。将 100 mL 一级大豆油倒入烧杯中,用分子筛除去极性物质。向盛有油样的烧杯中加入 50 mg PC 粉末,用玻璃棒充分搅拌。加入 1.6 mg/mL ChOx 静置 30 min,再加入 1% Triton-X100 作为乳化剂,使 PC 均匀地分布在溶液中。最后,用磷酸盐缓冲液稀释,获得含有不同 PC 含量的 100 个人工大豆毛油样本。

1.3.2　SnO_2 NPs/PTh/ChOx 电极的制备

根据文献[18]的方法并稍作修改。利用丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声处理 10 min 对 ITO 电极进行预处理。SnO_2 NPs 的制备:称取 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 与 50 mL 50% 的乙醇溶液混合,在室温(20℃)下磁力搅拌 10 min 得到白色悬浮液。将其转移到聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,在 120℃下反

应 6 h,干燥后所得粉末为 SnO_2 NPs 样品。PTh 制备:称取 3.4 mg Th 溶液和 3 mL 醋酸溶液后混合,采用循环伏安法进行电聚合得到 PTh 膜。ChOx 的固定:取 5 μL 1% 的壳聚糖溶液和 5 μL 0.55% 的戊二醛溶液,分别涂抹在 ITO 电极表面,使其干燥成膜。用 pH 值为 6 的 PBS 洗涤干燥,并滴加 5 μL 1.6 mg/mL 的 ChOx 溶液,在室温下反应 1 h,并用去离子水冲洗 3 次,最后得到 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 的工作电极。该电极的制备过程如图 1 所示。

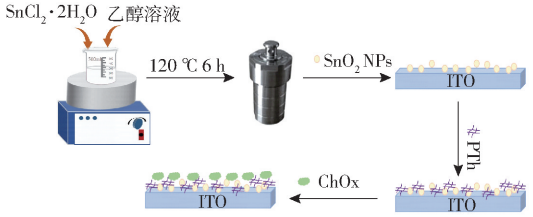


图 1 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 电极的制备

Fig. 1 Preparation of SnO_2 NPs/PTh/ChOx electrode

1.3.3 光电流信号采集

根据文献[19]的方法并稍微修改。以 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 作为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,Pt 电极为辅助电极,构建三电极体系。将 3 个电极浸入到含有不同 PC 含量的 PBS 溶液(0.1 mol/L,pH 值 7.5)中,并与电化学工作站连接。以 300 W 氙灯作为激发光源模拟太阳光,在 0.5 V 偏置电压下采集 100 个人工大豆毛油样本的光电流信号。

1.3.4 PC 检测系统下位机硬件电路设计

本研究自行设计了一种基于光电化学生物传感器的人工大豆毛油中 PC 含量的检测系统。该系统下位机主要由单片机、光源模块、电源模块、恒电势仪、D/A 转换模块和通讯模块组成[20]。

1.3.5 光电流数据预处理

采用卡尔曼滤波、快速傅里叶变换和小波分析对光电流数据进行去噪处理,以均方根误差(Root mean square error, RMSE)、信噪比(Signal noise ratio, SNR)、平滑度指数(Smoothness index, SI)和去噪后的信号与原信号的能量比对去噪效果进行评价。SI 和能量比 P_{erc} 计算公式为

$$S_I = \frac{\sum (g(n+1) - g(n))^2}{\sum (f(n+1) - f(n))^2} \tag{1}$$

$$P_{erc} = \sqrt{\frac{\sum g^2(n)}{\sum f^2(n)}} \tag{2}$$

式中 n——样本数

$f(n)$——第 n 个样本原始信号

$g(n)$——第 n 个样本平滑后的信号

1.3.6 人工大豆毛油中 PC 含量预测模型的建立

建立 PC 含量和光电流的 PLSR 模型。根据决定系数 R^2、预测均方根误差(RMSEP)和相对标准偏差(RSD)对建模效果进行评价。

1.3.7 基于 LabVIEW 的 PC 含量检测系统上位机设计

为实现用户界面的操作管理和 PC 含量的实时监测,采用 LabVIEW 作为人工大豆毛油中 PC 含量检测系统的上位机开发平台,按照用户的要求进行软件设计。本设计通过 I/O 接口设备完成对光电流信号的采集,调用 Matlab 软件执行脚本,在 Matlab 中编写小波去噪和 PLSR 程序,以实现对光电流信号的分析、计算和处理[21]。

1.3.8 系统性能检测

在 100 个不同 PC 含量的人工大豆毛油样本中随机选取 5 个样品,对自行设计的 PC 检测系统进行性能测试。

2 结果与分析

2.1 PC 样本的制备

采用高效液相色谱法对人工大豆毛油中 PC 质量浓度进行测定,所测定的人工大豆毛油样本中 PC 质量浓度范围为 0.05 ~ 297.32 mg/L,该人工大豆毛油样本 PC 的含量作为后续试验的标准值。

2.2 生物传感器的制备

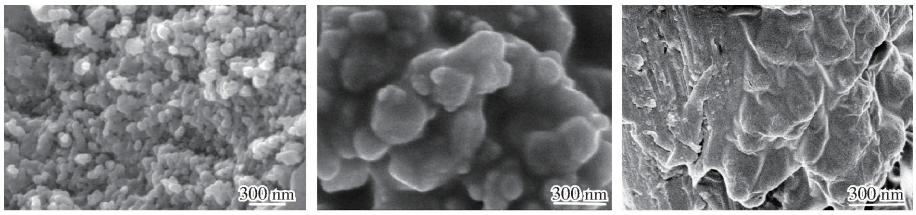
2.2.1 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 电极的形貌特征

载酶前后修饰电极的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2 可知,工作电极是电化学传感器的关键部件,工作电极的材料和结构决定了样品传感过程中的整体电化学性能[22]。合成的 SnO_2 NPs 分布在 ITO 电极表面,颗粒呈类似球形结构,聚集现象明显。SnO_2 NPs 具有较大的比表面积,这为 PTh 的聚合提供了充分的吸附位点[23-24]。PTh 在 SnO_2 NPs 表面呈块状均匀分布,形成一层蓝色 PTh 膜,表明 PTh 被成功电聚合在 SnO_2 NPs 表面。此外,在光的照射下 PTh 变为激发态 PTh,其与电子供体之间会发生氧化还原反应,可提高电子转移速率[25]。当 ChOx 固定在 SnO_2 NPs/PTh 电极上后,有层状结构的蛋白质沉积于纳米材料修饰的电极表面,这表明 ChOx 已被成功固定在光敏电极的表面[26]。

2.2.2 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 的光电特性

(1)循环伏安曲线

各修饰电极的循环伏安曲线如图 3 所示。由图 3 可知,与未经修饰的 ITO 电极相比,修饰后的 3 种电极上的氧化还原峰的电流信号会增大,且电流从大到小依次为:SnO_2 NPs/PTh/ChOx/ITO、SnO_2 NPs/



(a) SnO_2 NPs　(b) SnO_2 NPs/PTh　(c) SnO_2 NPs/PTh/ChOx

图 2　各修饰电极的扫描电镜图

Fig. 2　SEM images of each modified electrode

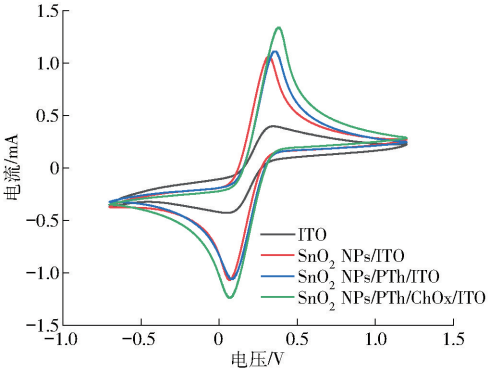


图 3　各修饰电极的循环伏安曲线

Fig. 3　Cyclic voltammetry curves of each modified electrode

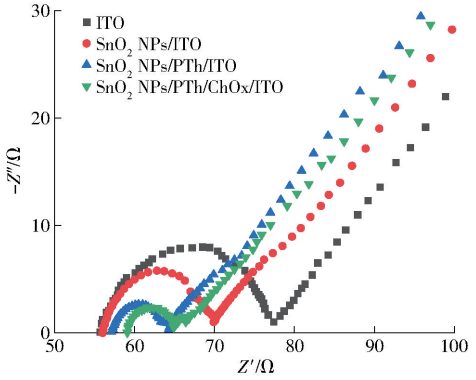


图 4　各修饰电极的交流阻抗谱图

Fig. 4　Electrochemical impedance spectroscopy of each modified electrode

PTh/ITO、SnO_2 NPs/ITO。当 SnO_2 NPs 修饰到 ITO 电极上时，峰电流为 1.0 mA，SnO_2 NPs 具有良好的电子传导能力和导电性，使得电极具有较好的电化学性能。当 PTh 进一步修饰到 SnO_2 NPs/ITO 电极上时，峰电流增加至 1.10 mA，可能是由于 PTh 具有良好的传质能力，显著加速了工作溶液与电极之间的电子转移过程。当 ChOx 固定到 SnO_2 NPs/PTh/ITO 电极上时，峰电流进一步增加至 1.25 mA，工作电极的循环伏安性能最好，这是由于形成的 SnO_2 NPs/PTh/ChOx/ITO 的各种材料之间起到协同作用，加速了电子传递和电化学活性，提高了电子传输效率[27]。

(2)交流阻抗谱图

各修饰电极的交流阻抗谱图，以阻抗实部(Z')为横轴，负虚部($-Z''$)为纵轴，呈现半圆形、斜线等典型特征，如图 4 所示。

由图 4 可知，阻抗谱图是由半圆(高频)和直线(低频)两部分组成的。半圆的直径与电子转移电阻呈正相关[27]。与未修饰的 ITO 电极相比，修饰后的 3 种电极的半圆变小，且半圆从大到小依次为：SnO_2 NPs/ITO、SnO_2 NPs/PTh/ITO、SnO_2 NPs/PTh/ChOx/ITO。这说明电极的电子转移电阻最好的是 SnO_2 NPs/PTh/ChOx/ITO。SnO_2 NPs 具有导电性，PTh 具有良好的电子快速转移的能力，在 SnO_2 NPs/ITO 上电沉积 PTh 时，可加速电极表面 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 的电子交换，从而减小电极的电子转移电阻[28]。将 ChOx 固定在 SnO_2 NPs/PTh/ITO 上时，电极的电子转移电阻进一步减小，提高了电子转移速率，增强了电极的灵敏度。

(3)光电流响应

各电极间的光电流信号响应如图 5 所示。

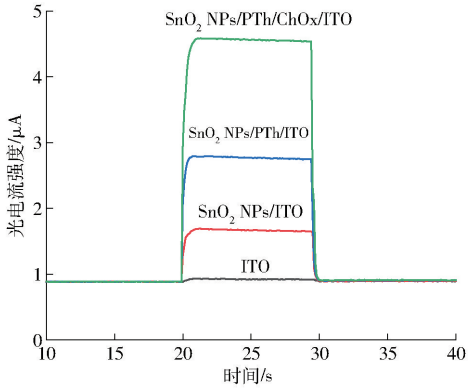


图 5　各修饰电极的光电流响应

Fig. 5　Photocurrent response of each modified electrode

由图 5 可知，与未经修饰的 ITO 电极相比，修饰后的 3 种电极上均产生了较强的光电流响应，光电流信号从强到弱依次为：SnO_2 NPs/PTh/ChOx/ITO、SnO_2 NPs/PTh/ITO、SnO_2 NPs/ITO。这是因为未经修饰的 ITO 电极没有负载光电活性材料，在光照射条件下，裸 ITO 电极并不会产生光电流。SnO_2 NPs 对可见光存在弱的吸收能力，具有光电转换效果，导致 SnO_2 NPs/ITO 电极产生了较弱的光电流[29]。由于 PTh 具有光敏性，在光的激发下，PTh 由基态变为激发态[30]。在 SnO_2 NPs/ITO 的基础上电沉积上一

层 PTh 可以加大对 PC 的响应信号。再将 ChOx 固定在 SnO_2 NPs/PTh/ITO 电极上,可以催化 PC 生成电子供体 H_2O_2,产生最强的光电流信号,表明 SnO_2 NPs/PTh/ChOx/ITO 光电化学生物传感器具有较好的光电流信号响应效果。

2.2.3 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 的光电流响应

将 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 光电化学生物传感器与电化学工作站连接获得光电流信号,部分结果如图 6 所示。

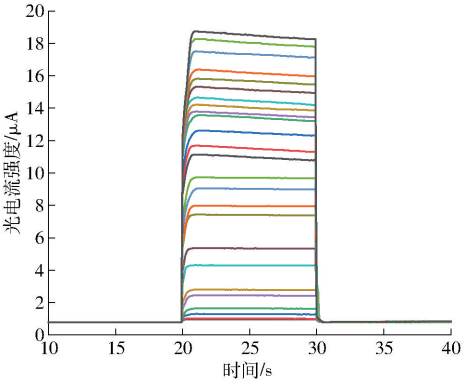


图 6 不同 PC 含量产生的光电流响应随时间变化曲线

Fig. 6 Photocurrent response of different PC content varied with time

由图 6 可知,利用电化学工作站对 100 个不同 PC 质量浓度(0.05 ~ 297.32 mg/L)的人工大豆毛油样本进行检测,图中为随机选取的部分样本(25 个)的光电流信号图谱。结果发现,不同人工大豆毛油样本的 PC 含量不同,所检测到的每个样本的光电流信号的强弱是不同的,样品之间存在显著差异,这说明 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 光电化学生物传感器可以快速检测人工大豆毛油中的 PC 含量。

2.3 人工大豆毛油中 PC 含量预测模型的建立

(1)主成分数的确定

为了建立精度更高的模型,利用 PLSR 建立回归模型,以寻找最佳的 PC 含量检测模型。基于预测残差平方和(Prediction residual error sum of squares,PRESS)的“舍-交互验证法”确定主成分数,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,在 PLSR 中,主成分数量的多少会影响模型的拟合精度[31],确定最佳主成分数是充分利用光电化学信息和滤除噪声的有效方法之一。随着主成分数的增加,PRESS 逐渐减小,当主成分个数大于等于 8 个时,PRESS 变化不明显,这说明在主成分数为 8 时,再继续增加主成分数对模型的优化没有显著影响,因此,本试验的最佳主成分数为 8,PRESS 最小为 0.014,表明此时模型的预测误差最低。

(2)模型结果

将 100 个不同 PC 含量的样本按照 7∶3 进行随机分集,其中,70 组不同 PC 含量的数据作为训练集,剩下的 30 组数据作为预测集,并建立 PLSR 校正模型,结果如图 8 所示。

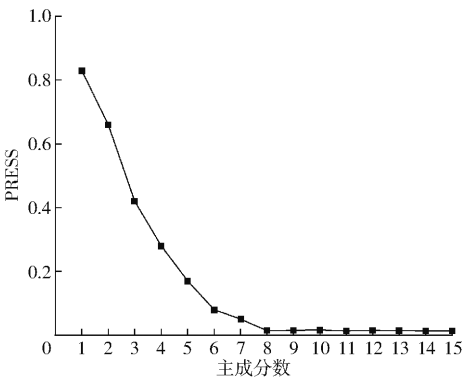


图 7 预测残差平方和图

Fig. 7 Prediction residual error sum of squares

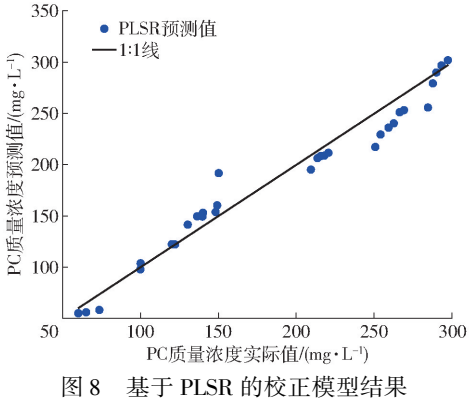


图 8 基于 PLSR 的校正模型结果

Fig. 8 Results of PLSR based correction model

由图 8 可知,将得到的 100 个人工大豆毛油的光电流强度与 PC 质量浓度建立 PLSR 校正模型,结果发现模型对未知样品的预测效果较好,样本在拟合线周围分布的比较均匀,其 R^2 为 0.89,RMSEP 为 16.51 mg/L,RSD 为 0.09%,该模型稳定可靠,可以快速、准确地对人工大豆毛油中的 PC 含量进行预测。

2.4 人工大豆毛油中 PC 含量检测系统的建立

2.4.1 PC 含量检测系统下位机硬件电路设计

PC 含量检测硬件电路框图如图 9 所示。由图 9 可知,本系统的实现主要依赖于两个部分:一是

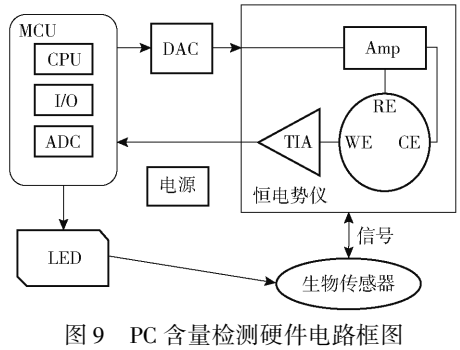


图 9 PC 含量检测硬件电路框图

Fig. 9 PC content detection hardware circuit block diagram

酶修饰电极，其能够实现化学能到电能的转换；二是硬件电路，主要功能是对光电流强度进行测量。光源模块给酶电极施加一个光激励，激发酶电极上的光电材料产生光电响应，从而实现化学能到电能的转换。恒电势仪可将酶电极产生的电流进行放大，并将电流信号传输给 MCU 含有的 ADC 模块。MCU 含有的 ADC12 可将模拟信号转换成数字信号，以便后续处理。D/A 模块将 MCU 输出的数字信号转换成模拟信号并传输给恒电势仪，通过恒电势仪维持工作电极与参比电极之间的恒压状态，使它们之间存在一个稳定的电压差。此外，电源模块可以为整个检测过程供电。

2.4.2　光电流数据预处理

采用卡尔曼滤波、快速傅里叶变换去噪和小波去噪分析对光电流数据进行去噪处理，结果如表 1 所示。

表 1　3 种去噪方法去噪效果对比

Tab. 1　Comparison of noise reduction effects of three denoising methods

去噪方法	RMSE/(mg·L^{-1})	SNR	能量比	SI
卡尔曼滤波	0.24	12.35	0.98	1.36
快速傅里叶变换	0.45	10.85	0.95	2.78
小波去噪	0.05	14.27	0.99	0.02

由表 1 可知，经过对比发现，小波去噪的 RMSE 最小为 0.05 mg/L，SNR 最大为 14.27，能量比最大为 0.99，SI 最小为 0.02，其效果明显优于卡尔曼滤波和快速傅里叶变换去噪。因此，本文采用小波去噪方法对光电流数据进行处理。

2.4.3　PC 含量预测模型的建立

将该系统测得的 100 组样本数据按照上述 2.3.1 节的方法进行分集，其中，70 组不同 PC 含量的数据作为训练集，剩下的 30 组数据作为预测集，并建立 PLSR 预测模型，结果如图 10 所示。

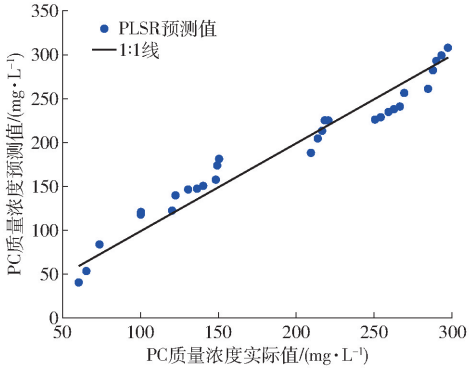


图 10　基于 PLSR 的预测模型

Fig. 10　Prediction model based on PLSR

由图 10 可知，通过小波去噪处理后，得到的人工大豆毛油的光电流强度与 PC 质量浓度的 PLSR 预测模型，对未知样品的预测效果较好，模型的 R^2 为 0.89，RMSEP 为 24.98 mg/L，RSD 为 0.13%，样本在拟合线附近分布，说明该模型的预测效果较好。

2.4.4　基于 LabVIEW 的 PC 含量检测系统上位机程序设计

对光电流数据和 PC 含量进行储存与显示，结果如图 11 所示。由图 11 可知，利用 LabVIEW 进行 PC 含量的读取、保存、输入和输出等工作，并在系统自身输出法和输入法结构的基础上采集信号。通过 VISA(虚拟仪器软件架构)串口通信获取文本文档中

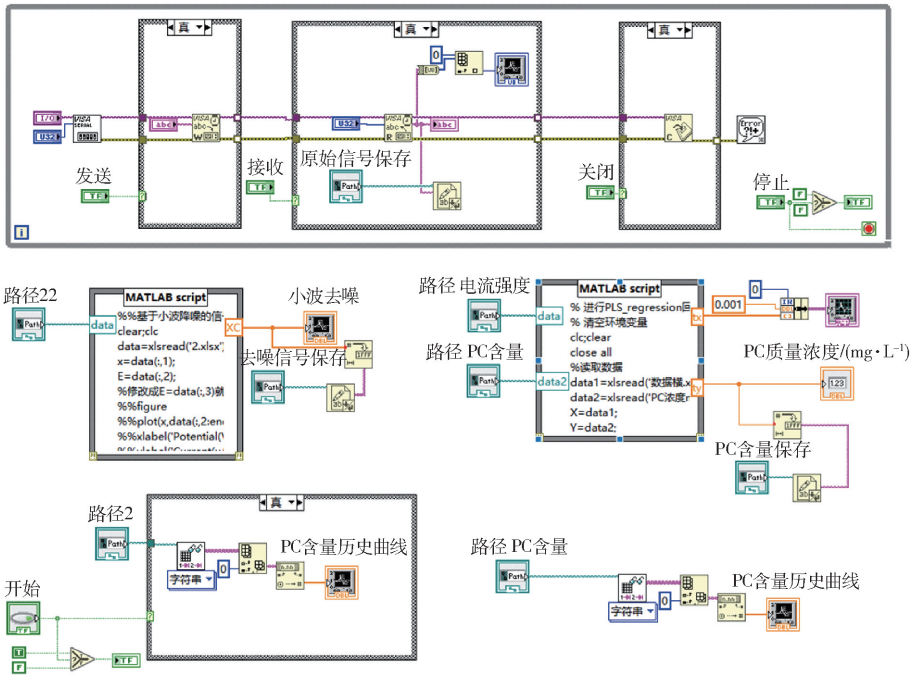


图 11　PC 含量检测系统上位机程序

Fig. 11　PC content detection system of upper computer program

存储的数据,并将文本文档中的数据进行数据类型的转换,用波形图表工具进行显示光电流信号[32]。VISA 串口通信获得的光电流数据存储在文本文档中,通过调用文本文档中的数据作为原始数据输入,利用 LabVIEW 自带的 Matlab script node 工具调用 Matlab 软件执行脚本,在 Matlab 软件中编写小波去噪程序,用 LabVIEW 库中的波形图标工具对小波去噪后光电流信号、PLSR 模型和 PC 含量数据进行显示。

2.5 PC 含量检测系统的性能测试

2.5.1 PC 含量检测系统及光电化学生物电化学传感器的性能比较

将 PC 含量的系统检测结果与电化学工作站的检测结果进行对比,结果如图 12 所示。由图 12 可知,利用 PC 含量检测系统和电化学工作站对随机选取的 5 个不同 PC 含量的人工大豆毛油样品进行测定。5 个(a、b、c、d、e)人工大豆毛油样品的 PC 质量浓度分别为 8.35、58.64、121.37、209.36、284.38 mg/L。其中,a_1、b_1、c_1、d_1、e_1为电化学工作站测得的光电流信号,a_2、b_2、c_2、d_2、e_2为该检测电路测得的光电流信号。从上升时间和上升沿的陡度来看,该电路能够检测出电流脉冲的大致趋势与电化学工作站是一致的,说明 PC 含量检测系统与电化学工作站的检测结果相近。

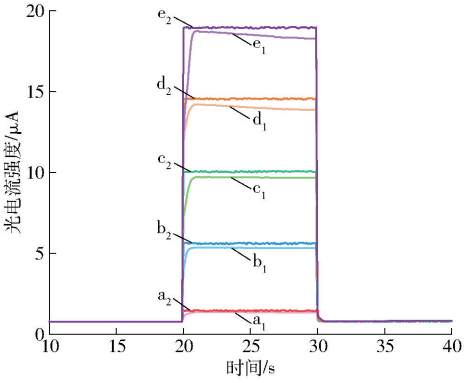


图 12 两种设备对人工大豆毛油中 PC 含量的测试结果对比

Fig. 12 Comparison of test results of PC content in artificial soybean crude oil by two kinds of equipment

2.5.2 PC 含量检测系统上位机显示运行

将文本文档中的 PC 含量数据进行数据类型的转换,用波形图表工具进行显示,结果如图 13 所示。

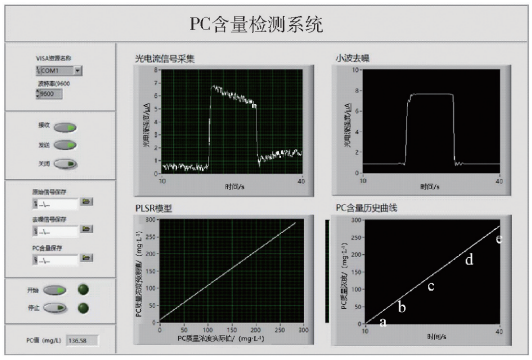


图 13 PC 含量检测系统上位机显示结果

Fig. 13 Display of upper computer of PC content detection system

由图 13 可知,利用 VISA 实现上位机与下位机之间的光电流传输,对人工大豆毛油样本进行光电流数据的采集,进一步对得到的光电流信号进行小波去噪处理。在此基础上,建立人工大豆毛油 PC 质量浓度与光电流强度的 PLSR 模型,并对光电流数据和 PC 含量进行显示和储存。结果发现该系统可以直观地观察到不同 PC 含量的人工大豆毛油样品的变化情况,其中样品 a、b、c、d、e 质量浓度分别为 8.47、58.92、121.37、216.48、292.43 mg/L。与高相液相色谱的检测结果相比,5 个 PC 样品的 RSD 分别为 1.44%、0.48%、1.11%、3.40%、3.83%,表明该系统可以快速检测人工大豆毛油中 PC 的含量,所有 RSD 均小于4.00%,可以替代电化学工作站,简化了检测过程。

3 结束语

本研究利用 SnO_2 NPs/PTh/ChOx 修饰 ITO 电极构建了一种光电化学生物传感器,通过电化学工作站快速采集了 100 个人工大豆毛油样本的 PC 光电流信号。通过小波去噪及 PLSR 模型对人工大豆毛油中的 PC 含量与光电流信号进行计算、分析和处理,设计了一种实时检测人工大豆毛油中 PC 含量的系统。与电化学工作站相比,该系统稳定可靠,RSD 较小,可为工业现场油脂脱胶过程中大豆毛油残磷量的实时监测提供理论支撑。

参 考 文 献

[1] 潘保辉, 高盼, 陈哲, 等. 酸法脱胶对大豆油品质的比较研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2024, 43(1): 9-16.
PAN Baohui, GAO Pan, CHEN Zhe, et al. Comparative study on the quality of soybean oil by acid degumming[J]. Journal of Wuhan Light Industry University, 2024, 43(1): 9-16. (in Chinese)

[2] SONG Y, YAO J, WANG R, et al. A photoelectrochemical biosensor based on SnO_2 nanoparticles for phosphatidylcholine detection in soybean oil[J]. Analytical Methods, 2021, 13(43): 5157-5164.

[3] 罗淑年, 王立琦, 于殿宇, 等. 基于太赫兹光谱快速检测大豆油中的磷脂酸含量[J]. 中国食品学报, 2021, 21(9): 306-313.
LUO Shunian, WANG Liqi, YU Dianyu, et al. Rapid detection of phosphatidic acid content in soybean oil based on terahertz

spectroscopy[J]. Chinese Journal of Food Science, 2021, 21(9): 306 - 313. (in Chinese)
[4] 刘静, 胡经纬, 周裔彬. 植物油体的提取及其乳化体系研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 422 - 429.
LIU Jing, HU Jingwei, ZHOU Yibin. Advances in the extraction and emulsification system of oil bodies: a review[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 422 - 429. (in Chinese)
[5] 朱超, 梁琼麟, 王义明, 等. 磷脂组学研究中的分析检测技术[J]. 分析化学, 2016, 44(6): 984 - 993.
ZHU Chao, LIANG Qionglin, WANG Yiming, et al. Advance in analysis and detection technologies for phospholipidomics[J]. Analytical Chemistry, 2016, 44(6): 984 - 993. (in Chinese)
[6] 王立琦, 刘雨琪, 陈颖淑, 等. 基于多重修饰酶电极技术检测大豆油中磷脂含量[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 324 - 328.
WANG Liqi, LIU Yuqi, CHEN Yingshu, et al. Determination of phospholipid content in soybean oil using an electrochemical sensor based on multiple modified enzyme electrode[J]. Food Science, 2019, 40(2): 324 - 328. (in Chinese)
[7] GE L, LIU Q, HAO N, et al. Recent developments of photoelectrochemical biosensors for food analysis[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(46): 7283 - 7300.
[8] HU Y L, XU Z Y. Application of photocatalytic nanomaterials in photoelectrochemical biosensors[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1948(1): 012144.
[9] WANG W, ZHANG H, WANG D, et al. Self-powered biosensor using photoactive ternary nanocomposite: testing the phospholipid content in rhodotorula glutinis oil[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2023, 242: 115751.
[10] QU J, WANG P, WANG Y, et al. Determination of phospholipids in soybean oil using a phospholipase-choline oxidase biosensor based on g - C_3N_4 - TiO_2 nanocomposite material[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 124, 105717.
[11] LI X, FENG S, HOU N, et al. Surface microseismic data denoising based on sparse autoencoder and Kalman filter[J]. Systems Science & Control Engineering, 2022, 10(1): 616 - 628.
[12] 李佳, 吕程序, 苑严伟, 等. 快速傅里叶变换结合 SVM 算法识别地表玉米秸秆覆盖率[J]. 农业工程学报, 2019, 35(20): 194 - 201.
LI Jia, LÜ Chengxu, YUAN Yanwei, et al. Automatic recognition of corn straw coverage based on fast Fourier transform and SVM[J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(20): 194 - 201. (in Chinese)
[13] GIULIA B, GIULIANA S, JAUME D V, et al. Systematic analysis of wavelet denoising methods for neural signal processing [J]. Journal of Neural Engineering, 2020, 17(6): 066016.
[14] MOON J H, KIM M G, HWANG H W, et al. Evaluation of an individualized facial growth prediction model based on the multivariate partial least squares method[J]. The Angle Orthodontist, 2022, 92(6): 705 - 713.
[15] 白士宝, 滕光辉, 杜晓冬, 等. 基于 LabVIEW 平台的蛋鸡舍环境舒适度实时监测系统与实现[J]. 农业工程学报, 2017, 33(15): 237 - 244.
BAI Shibao, TENG Guanghui, DU Xiaodong, et al. Design and implementation on real-time monitoring system of laying hens environmental comfort based on LabVIEW[J]. Transactions of the CSAE, 2017, 33(15): 237 - 244. (in Chinese)
[16] 史增录, 焦丙炎, 马旭, 等. 棉花精量播种机播种监测系统设计与试验[J]. 农业机械学报, 2025, 56(7): 328 - 338.
SHI Zenglu, JIAO Bingyan, MA Xu, et al. Design and experiment of seeding monitoring system for cotton precision planters [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(7): 328 - 338. (in Chinese)
[17] 王雪, 张海荣, 吴丹丹, 等. 近红外光谱快速检测大豆原油含磷量[J]. 食品科学, 2023, 44(24): 316 - 322.
WANG Xue, ZHANG Hairong, WU Dandan, et al. Fast quantification of phosphorus in crude soybean oil by near-infrared spectroscopy[J]. Food Science, 2023, 44(24): 316 - 322. (in Chinese)
[18] WANG C, DU G, STAHL K. Ultrathin SnO_2 nanosheets: oriented attachment mechanism, nonstoichiometric defects, and enhanced lithium-ion battery performances[J]. The Journal of Physical Chemistry, C, 2012, 116(6): 4000 - 4011.
[19] 薛冬, 周先民, 张敏, 等. 基于聚吡咯/TiO_2 纳米管阵列的邻苯二甲酸二乙脂分子印迹光电化学传感器[J]. 分析科学学报, 2023, 39(5): 532 - 536.
XUE Dong, ZHOU Xianmin, ZHANG Min, et al. Molecularly imprinted photoelectrochemical sensor for diethyl phthalate based on PPy/TiO_2 nanotube array[J]. Journal of Analytical Science, 2023, 39(5): 532 - 536. (in Chinese)
[20] 沈慧星, 陶涵虓, 潘慧瑶, 等. 基于单片机系统和生物阻抗的鱼体贮藏方式检测技术[J]. 农业机械学报, 2021, 52(1): 333 - 337.
SHEN Huixing, TAO Hanxiao, PAN Huiyao, et al. Detection technology for fish storage method based on single-chip computer system and biological impedance[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52 (1): 333 - 337. (in Chinese)
[21] 王宏伟, 温昌凯, 刘孟楠, 等. 拖拉机作业工况参数检测系统研究[J]. 农业机械学报, 2023, 54(增刊 2): 409 - 416.
WANG Hongwei, WEN Changkai, LIU Mengnan. Tractor operating condition parameter testing system[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, 54(Supp. 2): 409 - 416. (in Chinese)
[22] DEHDASHTIAN S, WANG S, MURRAY T A, et al. Determination of vanillin in different food samples by using SMM/Au@ ZIF - 67 electrochemical sensor[J]. Scientific Reports, 2023, 13: 17907.
[23] PENG L, LIU T. Effects of Fe doping on defects, structural disorder, and optical and magnetic properties of SnO_2 nanoparticles[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2021,34(4):1287 - 1296.

(下转第 725 页)

131528
[21] 朱圣庚,徐长法.生物化学(上册)[M]. 4 版.北京：高等教育出版社,2017：259 – 266.
[22] JIA X, LUO H, XU M, et al. Dynamic changes in phenolics and antioxidant capacity during pecan (*Carya illinoinensis*) kernel ripening and its phenolics profiles[J]. Molecules, 2018, 23(2): 435.
[23] GONG Y, PEGG R B. Separation of ellagitannin-rich phenolics from U. S. pecans and Chinese hickory nuts using fused-core HPLC columns and their characterization[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(28): 5810 – 5820.
[24] MUÑOZ R, DE LAS RIVAS B, LÓPEZ DE FELIPE F, et al. Biotransformation of phenolics by *Lactobacillus plantarum* in fermented foods[J]. Fermented Foods in Health and Disease Prevention, 2017, 4: 63 – 83.
[25] VALERO-CASES E, NUNCIO-JÁUREGUI N, FRUTOS M J. Influence of fermentation with different lactic acid bacteria and in vitro digestion on the biotransformation of phenolic compounds in fermented pomegranate juices[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(31): 6488 – 6496.
[26] SHEN H, WANG J, AO J, et al. Inhibitory kinetics and mechanism of active compounds in green walnut husk against α-glucosidase: spectroscopy and molecular docking analyses[J]. LWT, 2022, 172: 114179.
[27] ESPOSITO F, PALA N, CARCELLI M, et al. α-Glucosidase inhibition by green, white and oolong teas: in vitro activity and computational studies[J]. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 2023, 38(1): 2236802.
[28] CARDULLO N, MUCCILLI V, PULVIRENTI L, et al. C-glucosidic ellagitannins and galloylated glucoses as potential functional food ingredients with anti-diabetic properties: a study of α-glucosidase and α-amylase inhibition[J]. Food Chemistry, 2020, 313: 126099.
[29] XIE X, CHEN C, FU X. Screening α-glucosidase inhibitors from four edible brown seaweed extracts by ultra-filtration and molecular docking[J]. LWT, 2021, 138: 110654.
[30] 王中江,孙福伟,任双鹤,等. 不同空化射流条件下大豆蛋白-白藜芦醇互作与抗氧化活性研究[J]. 农业机械学报, 2024,55(6):353 – 364.
WANG Zhongjiang, SUN Fuwei, REN Shuanghe, et al. Effect of cavitation jet on interaction and antioxidant activity of soybean protein-resveratrol[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(6): 353 – 364. (in Chinese)

(上接第 715 页)

[24] GERVILLIÉ C, BOISARD A, LABBÉ J, et al. Relationship between tin environment of SnO_2 nanoparticles and their electrochemical behaviour in a lithium ion battery[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 257: 123461.
[25] SUNDRAMOORTHY K A, VIJAYALAKSHMI K, ATCHUDAN R, et al. Electrochemical sensing of vitamin C using graphene/poly-thionine composite film modified electrode[J]. Micro and Nanosystems, 2024, 16(1): 57 – 64.
[26] SONG Y, SHA J, WANG C, et al. Bienzyme photoelectrochemical biosensor for the sensitive determination of phosphatidylcholine in vegetable oil[J]. LWT—Food Science and Technology, 2024, 191: 115603.
[27] MAO L, LIU H, YAO L, et al. Construction of a dual-functional CuO/BiOCl heterojunction for high-efficiently photoelectrochemical biosensing and photoelectrocatalytic degradation of aflatoxin B1[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132297 – 132306.
[28] CHENG W, PAN J, YANG J, et al. A photoelectrochemical aptasensor for thrombin based on the use of carbon quantum dot-sensitized TiO_2 and visible-light photoelectrochemical activity[J]. Microchimica Acta, 2018,185(5):1 – 10.
[29] SUN M, ZHAO Q, DU C, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity in BiOCl/SnO_2: heterojunction of two wide band-gap semiconductors[J]. RSC Advances, 2015, 5(29): 22740 – 22752.
[30] 赵常志, 孔燕云, 何艳艳, 等. 基于对烟酰胺腺嘌呤二核苷酸光致电化学响应的胆汁酸传感器[J]. 应用化学, 2016, 33(1):116 – 122.
ZHAO Changzhi, KONG Yanyun, HE Yanyan, et al. Bile acid sensor based on photoelectrochemical response to nicotinam ide adenine dinucleotide[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, 33(1):116 – 122. (in Chinese)
[31] 刘翠玲, 殷莺倩, 张善哲, 等. 花生油中黄曲霉毒素 B1 含量的荧光光谱表征[J]. 农业机械学报, 2023, 54(12): 389 – 396,430.
LIU Cuiling, YIN Yingqian, ZHANG Shanzhe, et al. Characterization of aflatoxin B1 in peanut oil by fluorescence spectrum [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, 54(12): 389 – 396,430. (in Chinese)
[32] JI Y, CHEN H, SHI X W. Industrial boiler intelligent monitoring system based on LabVIEW[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2023, 2450(1): 012075.