

纳米比色传感技术检测食用油的种类

黄 杏 李大鹏 文 韬 何 州

(中南林业科技大学机械与智能制造学院, 湖南 长沙 410004)

摘要: [目的] 开发纳米比色传感阵列, 以识别食用油种类。[方法] 该比色传感阵列由化学响应染料制成, 采用多孔二氧化硅纳米球 (PSN) 对其进行修饰, 以提高灵敏度和稳定性。利用纳米比色传感器对 4 种食用油进行分类识别, 采用主成分分析法 (PCA) 将 4 种油样的特征数据进行降维, 并将降维后的数据导入支持向量机 (SVM)、K 近邻 (KNN)、线性判别分析 (LDA) 3 种分类模型中。[结果] 试验建立的 SVM 分类模型能很好地区分 4 种食用油种类, 测试集准确率相比其他方法提高了 4%。[结论] 纳米比色传感器阵列技术可用于食用油种类的无损检测。

关键词: 纳米改性; 比色传感阵列; 食用油; 分类识别

Detection of edible oil types based on nanocolorimetric sensor technology

HUANG Xing LI Dapeng WEN Tao HE Zhou

(School of Mechanical and Intelligent Manufacturing, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

Abstract: [Objective] To develop a nanocolorimetric sensor array for identifying different types of edible oils. [Methods] The colorimetric sensor array was composed of chemically responsive dyes and modified with porous silica nanospheres (PSNs) to improve its sensitivity and stability. Four types of edible oils were classified and identified using the nanocolorimetric sensor. Principal component analysis (PCA) was used to reduce the dimensionality of the feature data from the four oil samples, and the reduced data were then imported into three classification models, *i.e.*, support vector machine (SVM), K-nearest neighbor (KNN), and linear discriminant analysis (LDA). [Results] The SVM classification model established in the experiment effectively distinguished the four types of edible oils, with a 4% improvement in test set accuracy compared to the other two methods. [Conclusion] The nanocolorimetric sensor array technology can be applied for the non-destructive detection of edible oil types.

Keywords: nano modification; colorimetric sensor array; edible oils; classification and recognition

食用油中含有人体必需的营养素, 对促进维生素吸收及提供必需脂肪酸具有重要作用^[1]。然而, 不同种类食用油的价格差异较大, 不法商贩利用这种价格差异以次充好从而危害消费者权益^[2]。目前, 常用的食用油检测技术包括气相色谱—质谱法^[3-4] (GC-MS)、光谱技术^[5-6] 和比色传感技术^[7]。GC-MS 具有高检测精度, 但存在检测周期长、仪器昂贵、操作复杂等缺陷。近红外光谱技术能够准确检测食用油种类, 但其仪器价格昂贵且检测结果易受环境影响。比色传感技术已被广泛研究^[8], 但普通比色传

感器阵列存在灵敏度低和不稳定等问题。因此, 需对比色传感阵列进行纳米材料修饰^[9], 以提高其灵敏度、精确度和稳定性。纳米比色传感技术已被应用于重金属检测^[10-11]、农作物霉变特征挥发气体检测^[12-13]、镇江香醋发酵过程检测^[14]、红茶提取物发酵过程中有机物检测^[15]等领域, 但在食用油种类检测上的应用较少。

研究拟利用纳米材料修饰的比色传感阵列检测食用油种类, 并与普通比色传感阵列进行比较。通过对 4 种油类的反应图像数据进行主成分分析 (PCA) 降维后,

基金项目: 湖南省科技计划重点研发项目 (编号: 2022NK2048); 湖南省自然科学基金杰出青年基金 (编号: 2023JJ10099); 湖南省教育厅科学研究重点项目 (编号: 22A0187)

通信作者: 李大鹏 (1983—), 男, 中南林业科技大学讲师, 博士。E-mail: dapengli@csuft.edu.cn

收稿日期: 2024-10-29 **改回日期:** 2025-04-10

引用格式: 黄杏, 李大鹏, 文韬, 等. 纳米比色传感技术检测食用油的种类[J]. 食品与机械, 2025, 41(7): 46-50.

Citation: HUANG Xing, LI Dapeng, WEN Tao, et al. Detection of edible oil types based on nanocolorimetric sensor technology[J]. Food & Machinery, 2025, 41(7): 46-50.

采用K-近邻(KNN)、支持向量机(SVM)和线性判别分析(LDA)3种分类模型进行分类识别,从而验证纳米比色传感器阵列在食用油种类检测中的优越性,旨在提升食用植物油快速分类检测能力。

1 材料与方法

1.1 试验材料

茶油:湖南大三湘有限公司;

大豆油、玉米油、菜籽油:益海嘉里金龙鱼粮油食品股份有限公司;

硝氨黄、甲酚红、溴甲酚紫、溴甲酚绿、氯酚红、甲基红、溴酚红、溴二甲苯酚蓝、中性红、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、聚乙二醇-600(PEG-600):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

聚偏氟乙烯膜(PVDF):德国密理博公司;

二氧化硅纳米球(PSN):安迪金属材料有限公司;

电子天平:FA1204E型,常州市幸运电子设备有限公司;

集热式磁力搅拌器:DF-101S型,上海析牛莱伯仪器有限公司;

超声波仪器:F-020S型,深圳福洋科技集团有限公司;

扫描仪:Epson Perfection V19II型,精工爱普生株式会社。

1.2 纳米比色传感器阵列制备

将纳米材料PSN和DMF加入到样品瓶中超声30 min,制成质量浓度为10 mg/mL的溶液。将9种色敏染料分别与DMF加入到样品瓶中超声30 min,制成质量浓度为2 mg/mL的溶液。从样品瓶中各取1 mL溶液进行混合,加入与溶液体积比为1:9的PEG-600超声20 min,50℃水浴10 min,缓慢加热至90℃,保持60 min,冷却至室温。制作纳米比色传感器阵列时,使用微量进样针吸取1 μ L纳米比色染料滴定至基底PVDF膜上制成3 $\times$ 3的纳米比色传感阵列,将滴涂好染料的纳米比色传感器放置于通风橱内挥发20 min后,便可将纳米比色传感阵列用于试验。

1.3 纳米比色传感阵列图像采集

设计一种图像采集装置采集纳米比色传感器阵列与食用油反应前后的图像。其中硬件部分包括反应接触室、Epson Perfection V19II扫描仪以及计算机(见图1)。将扫描仪与计算机连接,利用扫描仪快速采集纳米比色传感器阵列反应前的图像,再将纳米比色传感阵列粘贴至盖板上,一起覆盖在盛有10 mL油料的反应室上。纳米比色传感器阵列在反应室与油样进行反应后,再次采集1次图像,将采集的图像保存后再进行分析。利用Python软件提取反应前后纳米比色传感器阵列图像的RGB差值($\Delta R, \Delta G, \Delta B$)^[16]作为模型的输入特征。

1.4 数据处理

比色传感阵列检测4种油样重复试验20次,每次试验得到27个特征数据,则每种比色传感阵列得到80 $\times$

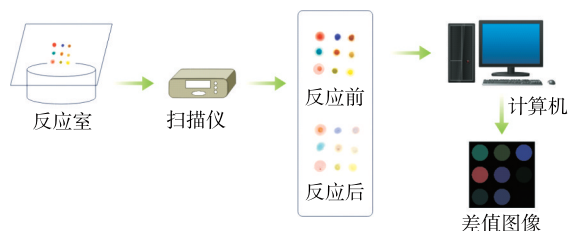


图1 纳米比色传感器技术试验流程图

Figure 1 Experimental flowchart of nanocolorimetric sensor technology

27个维度的数据,因此,采用主成分分析(PCA)^[17-18]对特征数据进行降维,旨在通过线性变换将高维数据投影到低维空间,减少噪声和冗余,同时又保留数据的关键特征^[19]。建立KNN、SVM以及LDA 3种分类模型,寻找最优参数以获得区分不同种类食用油的最好模型。KNN分类模型使用欧式距离度量计算待分类样本与训练集中所有样本的距离,将训练样本按距离从小到大进行排序,选取距离最近的 k 个样本,并对 k 个最近邻样本进行投票,统计每个类别出现的次数,待分类样本被分到出现次数最多的样本中^[20]。SVM通过最大化类别间的间隔找到一个最佳的超平面来分割不同类别的数据点,核函数为SVM的一个重要组成成分,试验选择线性核函数用于将数据映射到高维空间的工具^[21-22]。LDA是一种降维和分类技术,其基本原理是通过寻找一个最佳的线性组合来将不同类别数据分开,从而最大化类别间差异,同时最小化同一类别内差异。LDA在训练过程中计算每个类别的均值和协方差矩阵,并通过这些矩阵确定最佳的分离超平面从而达到分类作用。

2 结果与分析

2.1 反应时间优化

纳米比色传感器阵列检测食用油试验在室温下进行,若反应时间太短,纳米比色传感器阵列未完全与食用油反应,会影响检测的准确度;若反应时间太长,又会影响试验进度。因此,选择30,40,50,60,70 min 5个不同反应时间,不同反应时间以及空白对照组的特征差值图像如图2所示。由图2可知,30 min时,纳米比色染料开始变色,说明纳米比色传感器阵列与油样已经反应;40 min时,纳米比色染料变色种类增加,且颜色比30 min时深;50 min时纳米比色染料变色种类继续增加,颜色也继续加深;60 min时颜色最深,且与70 min时的差异较小,说明60 min时反应已趋于稳定,纳米比色传感器阵列与油样反应完全。60 min时,4种油类的差分图像差异明显,且后续图像变化较小,因此,选择反应时间60 min进行后续试验。

2.2 纳米比色传感器阵列性能分析

为了比较普通比色传感器阵列和纳米比色传感器阵列对不同油类的检测性能,将未经纳米材料修饰的染料和经PSN修饰的比色染料制成两种类型传感器阵列,并

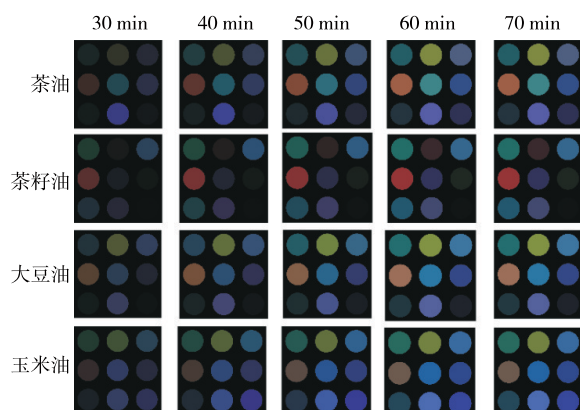


图2 食用油与纳米比色传感器阵列反应不同时间的差分图像

Figure 2 Differential images of different edible oils and nanocolorimetric sensor arrays with different reaction durations

将4种油与两类传感器阵列反应60 min,各重复试验20次,共得160个样本。

由图3可知,纳米染料与不同种类的食用油反应后,特征差值图像随着油种类不同而呈现出明显的颜色变化效果,而普通比色传感器阵列与食用油反应后其特征图像颜色变化不明显且变色种类少,表明纳米染料对油类的响应效果更灵敏,对不同种类的食用油识别效果也更明显。

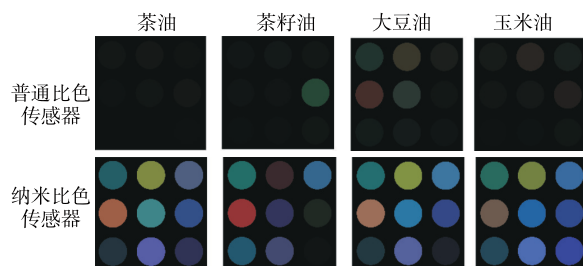


图3 两种比色传感器阵列与4种食用油反应的差分图像
Figure 3 Differential images of reactions between two colorimetric sensor arrays and four types of edible oils

将两种比色传感器阵列检测4种食用油获得的数据分别导入LDA分类模型中,以分类模型测试集准确率作为分类结果的判断标准。由图4可知,未加入纳米材料的比色传感器阵列的最高测试集准确率仅为58%,输入不同的主成分向量数得到不同的测试集准确率,而加入纳米材料的比色传感器阵列的测试集准确率随着主成分数的增加而慢慢增加,当主成分数为7时达到最高(为96%),之后趋于稳定,表明纳米比色传感阵列对4种食用油的分类准确率高于普通比色传感阵列,其分类效果更好,得到的模型也更加稳定。

将改性优化后的化学染料以及未优化的染料制成两种传感器阵列,用来检测4种食用油,并利用比色传感系

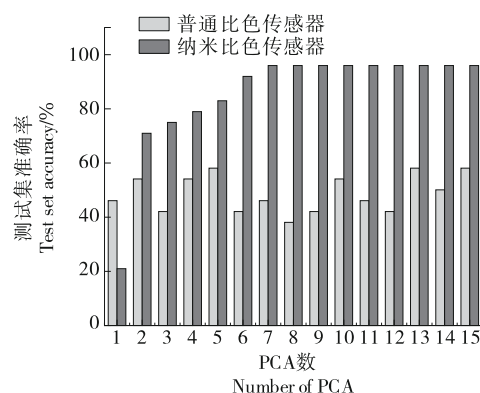


图4 纳米比色传感器阵列与普通比色传感器阵列的LDA分类模型测试集准确率对比

Figure 4 Comparison of LDA classification model test set accuracy between nanocolorimetric sensor array and ordinary colorimetric sensor array

统和软件来提取传感器阵列与油类反应的RGB差值得到差值图像,再将差值数据导入分类模型中。结果显示,加入纳米材料的传感阵列对食用油的响应更加灵敏,与不同种类的食用油反应的差值图像也显示出不同的颜色变化,LDA模型分类结果显示纳米比色传感阵列的分类模型的准确率及稳定性均优于普通比色传感阵列,表明纳米比色传感阵列检测不同种类食用油的性能比普通比色传感阵列的更好,且利用纳米比色传感阵列检测食用油的种类是可行的。

2.3 纳米比色传感器对不同食用油的分类识别

2.3.1 KNN分类模型 KNN模型通过计算待测样本与每个训练样本的距离,并对这些距离进行排序来进行分类。如果待测样本在其 k 个最近邻样本中,大多数样本属于某一个类别,那么待测样本也会被分到这个类别^[23]。在KNN分类模型中, k 值是一个非常重要的超参数,它表示在进行分类或回归时,用于判断一个新样本类别或值的最近训练样本数量,即 k 值决定了在预测时会考虑多少个最接近的训练数据点。 k 值太小,模型过拟合风险高; k 值太大,欠拟合风险会增加,计算复杂度增加。因此,选择合适的 k 值对于模型的效果至关重要,通常通过交叉验证或网格搜索来选择最佳 k 值。试验选择网格搜索选取最合适的 k 值,将30%的试验数据划分为测试集,以PCA的主成分数作为 k 近邻分类模型的输入变量,油样类别作为输出向量,通过网格搜索优化 k 值,调整主成分数和 k 值不断优化模型,以最高测试集准确率作为判断模型理想程度的依据。由图5可知,随着主成分数不断增加,测试集准确率不断升高,当主成分数为11, k 值为5时,建立的KNN模型性能最优,测试集准确率为96%。

2.3.2 SVM分类模型 选用线性核函数建立SVM分类模型,通过网格搜索确定最佳 c 值,输入1~15个主成分向量,输出不同主成分向量的最佳 c 值所对应的测试集准确

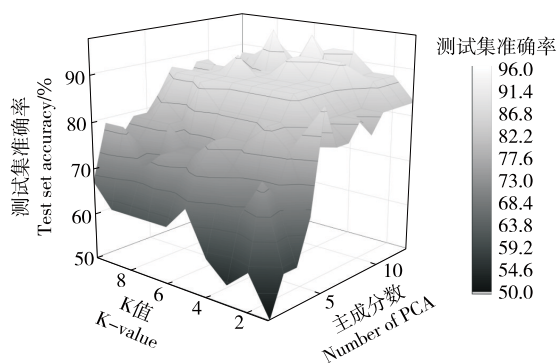


图5 KNN分类模型测试集准确率

Figure 5 Accuracy of KNN classification model test set

率结果见表1。由表1可知,随着主成分向量数的不断增加,测试集准确率不断上升,当输入主成分向量数为11时,测试集准确率达到最高,继续添加主成分向量数,测试集准确率小幅度下降并趋于稳定。因此,当主成分向量为11, c 为0.44时,建立的SVM分类模型达到最优,测试集准确率为100%。

表1 不同主成分向量下最佳 c 值的测试集准确率Table 1 Test set accuracy of optimal c values under different principal component vectors

PCA 向量数	c 值	测试集准确率/%	PCA 向量数	c 值	测试集准确率/%
1	0.07	62	9	0.08	97
2	0.11	72	10	0.53	94
3	0.22	78	11	2.18	100
4	1.71	88	12	0.07	91
5	6.23	88	13	10.22	97
6	0.01	94	14	2.64	97
7	2.95	91	15	1.81	97
8	0.71	97			

2.3.3 LDA分类模型 LDA在训练过程中计算每个类别的均值和协方差矩阵,并通过这些矩阵确定最佳的分离超平面^[24]。LDA以主成分向量数为模型的输入,不同PC数的识别准确率如图6所示。由图6可知,输入的主成分数较少时,LDA模型的测试集准确率以及训练集准确率均比较低,主成分数增大时,模型的识别准确率也逐渐升高,当主成分数为13时,模型的训练集准确率达到100%,测试集准确率为96%。主成分数继续增加时,LDA分类模型的识别准确率不再变化。

2.4 模型对比分析

综合以上数据,对食用油种类进行定性分析时,SVM、KNN以及LDA均能够对不同种类的食用油进行区分,但从分类结果来看,SVM分类模型选用的主成分向量数和过拟合风险低于LDA分类模型的,且其测试集准确率也高于KNN分类模型和LDA分类模型的(见表2)。这主要是

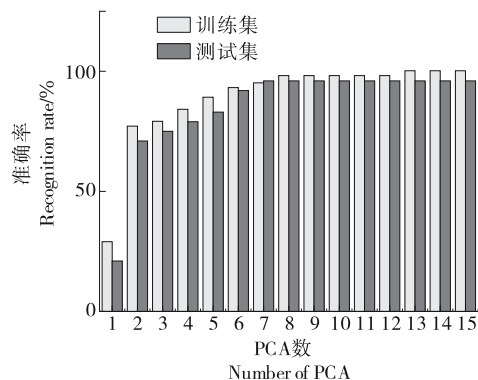


图6 LDA模型训练集和测试集结果

Figure 6 Results of LDA model training and testing sets

SVM分类模型对未知数据具有很好的泛化能力,当数据为线性可分时,SVM可以找到一个很好的分割超平面,当数据复杂时,SVM能够通过引入核函数来处理非线性的分离问题,这使得SVM在分析复杂数据时也能够有良好表现。相比之下,KNN分类模型在高维数据中距离度量会变得不可靠,从而导致分类效果不理想,而LDA在高维数据中也可能因为协方差矩阵的估计不准确而导致分类结果不好。SVM通过调整 c 参数可以避免模型过拟合,而KNN和LDA模型对过拟合的控制较弱,比如KNN的 k 值选择不当会导致过拟合,LDA在数据集较少类别不平衡时表现不稳定。杨干等^[7]利用嗅觉可视化技术检测食用油种类时选择了SVM、KNN、ELM 3种分类模型,结果显示SVM分类模型的测试集准确率最高,比KNN、ELM分类模型的分别高8.3%,4.1%。因此,试验选择SVM分类模型作为纳米比色传感阵列辨别食用油种类的最优的定性判别模型。

表2 SVM、KNN、LDA分类模型对比

Table 2 Comparison of SVM, KNN, and LDA classification models

模型	PC 数	关键参数	测试集准确率/%
KNN	11	$k=5$	96
LDA	13		96
SVM	11	$c=0.44$	100

3 结论

研究制作了纳米材料与比色染料结合的纳米比色传感阵列,用于精确识别不同种类的食用油。结果表明,改性后的传感器阵列在捕捉食用油气体方面表现更为优越,颜色变化更为显著,能够更有效地识别不同种类的食用油,也证明了将纳米材料与比色染料的有效结合可以增加比色传感器阵列的灵敏度与稳定性。纳米比色传感器阵列与油样在常温下最合适的反应时间为60 min。当主成分向量数为11时,支持向量机分类模型的测试集准确率达到100%,说明纳米比色传感阵列检测方法结合支持向量机分

类模型可以准确有效地识别 4 种食用油的种类。后续将与实际应用相结合,以开发更完整的检测装置。

参考文献

- [1] 段章群, 朱莹丹, 薛雅琳. 食用植物油与人体健康[J]. 中国粮食经济, 2024(5): 26-29.
DUAN Z Q, ZHU Y D, XUE Y L. Edible vegetable oils and human health[J]. China Grain Economy, 2024(5): 26-29.
- [2] 刘燕德, 靳昱晨. 食用油质量检测研究进展[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 235-238.
LIU Y D, JIN T T. Research progress in quality detection of edible oil[J]. Food & Machinery, 2014, 30(1): 235-238.
- [3] CAO W M, LIN L, NIU Y W, et al. Characterization of aroma volatiles in camellia seed oils (*Camellia oleifera* Abel.) by HS-SPME/GC/MS and electronic nose combined with multivariate analysis[J]. Food Science and Technology Research, 2016, 22(4): 497-505.
- [4] JIA X, DENG Q C, YANG Y N, et al. Unraveling of the aroma-active compounds in virgin camellia oil (*Camellia oleifera* Abel.) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, aroma recombination, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(32): 9 043-9 055.
- [5] 李娟, 梁漱玉. 近红外快速无损检测食用油品质的研究进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(11): 225-228.
LI J, LIANG S Y. The research progress on near infrared Spectroscopic in the non-destructive detection of the quality of edible oil[J]. Food & Machinery, 2016, 32(11): 225-228.
- [6] KONG L F, WU C Z, LI H L, et al. Discrimination of tea seed oil adulteration based on near-infrared spectroscopy and combined preprocessing method[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 134: 106560.
- [7] 杨干, 李大鹏, 文韬, 等. 基于嗅觉可视化技术的食用植物油分类识别[J]. 中国油脂, 2023, 48(11): 107-111.
YANG G, LI D P, WEN T, et al. Classification and recognition of edible vegetable oils based on olfactory visualization technology[J]. China Oils and Fats, 2023, 48(11): 107-111.
- [8] RAKOW N A, SUSLICK K S. A colorimetric sensor array for odour visualization[J]. Nature, 2000, 406(6 797): 710-713.
- [9] BANG J H, LIM S H, PARK E, et al. Chemically responsive nanoporous pigments: colorimetric sensor arrays and the identification of aliphatic amines[J]. Langmuir, 2008, 24(22): 13 168-13 172.
- [10] JIANG H, LIN H, LIN J J, et al. Non-destructive detection of multi-component heavy metals in corn oil using nano-modified colorimetric sensor combined with near-infrared spectroscopy [J]. Food Control, 2022, 133: 108640.
- [11] LIN H, JIANG H, HE P H, et al. Non-destructive detection of heavy metals in vegetable oil based on nano-chemoselective response dye combined with near-infrared spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 335: 129716.
- [12] LIN H, CHEN Z Y, ADADE S Y S, et al. Detection of maize mold based on a nanocomposite colorimetric sensor array under different substrates[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(19): 11 164-11 173.
- [13] DUAN Y X, LIN H, HE P H, et al. Detection of volatile marker in the wheat infected with *Aspergillus flavus* by porous silica nanospheres doped Bodipy dyes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 330: 129407.
- [14] GUAN B B, XUE Z L, CHEN Q S, et al. Preparation of zinc porphyrin nanoparticles and application in monitoring the ethanol content during the solid-state fermentation of Zhenjiang Aromatic vinegar[J]. Microchemical Journal, 2020, 153: 104353.
- [15] KANG W C, LIN H, YAO-SAY SOLOMON ADADE S, et al. Advanced sensing of volatile organic compounds in the fermentation of kombucha tea extract enabled by nano-colorimetric sensor array based on density functional theory[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134193.
- [16] HEMMATEENEJAD B, BORDBAR M M, SHOJAEIFARD Z. Data acquisition and data analysis in colorimetric sensor arrays[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2023, 241: 104975.
- [17] 霍俊爽, 张若东, 潘淑霞, 等. 基于主成分分析对酿酒葡萄分级的研究[J]. 科学中国人, 2016(18): 28.
HUO J S, ZHANG R D, PAN S X, et al. Study on classification of wine grapes based on principal component analysis[J]. Scientific Chinese, 2016(18): 28.
- [18] 楚松峰, 赵凤霞, 方双, 等. 基于 PCA-SVM 的红枣缺陷识别方法[J]. 食品与机械, 2021, 37(1): 156-160, 198.
CHU S F, ZHAO F X, FANG S, et al. Recognition method of jujube defects based on PCA-SVM[J]. Food & Machinery, 2021, 37(1): 156-160, 198.
- [19] PENG X Y, LI X, SHI X D, et al. Evaluation of the aroma quality of Chinese traditional soy paste during storage based on principal component analysis[J]. Food Chemistry, 2014, 151: 532-538.
- [20] XIAO J L. SVM and KNN ensemble learning for traffic incident detection[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2019, 517: 29-35.
- [21] 张学工. 关于统计学习理论与支持向量机[J]. 自动化学报, 2000, 26(1): 32-42.
ZHANG X G. Introduction to statistical learning theory and support vector machines[J]. Acta Automatica Sinica, 2000, 26(1): 32-42.
- [22] 齐歌, 赵峰, 李婉宁. 基于 CNN-SVM 模型的鸡蛋外观品质检测[J]. 食品与机械, 2024, 40(8): 113-119, 156.
QI G, ZHAO F, LI W N. Egg appearance quality detection based on CNN SVM model[J]. Food & Machinery, 2024, 40(8): 113-119, 156.
- [23] LIN H, LIN J J, MAN Z X, et al. Development of colorimetric detection of 2, 4, 5-trimethyloxazole in volatile organic compounds based on porphyrin complexes for vinegar storage time discrimination[J]. Food Analytical Methods, 2020, 13(12): 2 192-2 203.
- [24] BANERJEE(ROY) R, TUDU B, SHAW L, et al. Instrumental testing of tea by combining the responses of electronic nose and tongue[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(3): 356-363.