

基于荧光光谱和径向基函数神经网络的合成食品色素测定和鉴别

陈国庆, 吴亚敏, 刘慧娟, 高淑梅, 孔艳, 魏柏林, 朱拓*

江南大学理学院, 江苏无锡 214122

摘要 以合成食品色素胭脂红、苋菜红溶液为例, 提出了应用荧光光谱结合径向基函数神经网络对合成食品色素溶液进行浓度测定和种类鉴别的方法。应用 SP-2558 多功能光谱测量系统, 测得胭脂红和苋菜红溶液分别在波长为 300 和 400 nm 的光激发下产生的荧光光谱。对每个胭脂红溶液样本选取 15 个发射波长值所对应的荧光强度作为网络特征参数, 训练、建立用于浓度预测的径向基函数神经网络。据此, 对 3 种胭脂红溶液样本的浓度进行预测, 预测结果相对误差分别为 1.42%, 1.44% 和 3.93%。另外, 以胭脂红和苋菜红溶液荧光波长值所对应的荧光强度作为特征参数, 训练、建立了用于种类鉴别的径向基函数神经网络, 进行合成食品色素溶液种类识别, 准确率达 100%。这些结果表明, 该方法方便、快捷、准确度较高, 可应用于合成食品色素检测及食品安全监管。

关键词 合成食品色素; 荧光光谱; 径向基函数神经网络; 浓度预测; 种类鉴别; 食品安全

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0706-04

引言

近几年, 在世界范围内, 食品安全事件屡屡发生^[1,2], 其中, 由滥用和违规添加色素引起的占相当大的比例。不用说工业色素(染料)绝对不能用于食品, 即使是国家准许使用的合成食品色素, 由于也存在一定的毒性, 其使用范围、对应品种及最高含量必须严加控制。因此食品色素的检测是食品安全监管的一个重要方面。

食品色素的检测主要包括两个方面, 一是含量(浓度)测定; 二是种类鉴别。以往的检测大多着重于前者, 常用的方法有高效液相色谱法(HPLC)、薄层色谱法(TLC)、纸上层析法、分光光度法、极谱法和微柱法等^[3-9], 这些方法前期处理和检测过程往往比较复杂, 影响测量结果的因素较多。

我们经过理论分析和实验研究得到, 常用合成食品色素是荧光物质, 并对在紫外光激励下常用合成食品色素的荧光光谱进行了实验研究。荧光光谱能客观、准确地反映物质的信息, 荧光光谱分析灵敏度高、选择性好、方便快捷, 应用广泛^[10-13]。荧光强度与样品浓度有关, 但是, 荧光强度与样品浓度之间是复杂的非线性关系, 难以建立精确模型, 由荧光强度直接进行对应浓度的定量测定, 必须辅以其他手段。

人工神经网络(ANN)利用计算机将神经元连接起来, 模拟人脑处理信息, 在非线性系统的定量预测和分类识别等方面具有明确的优势, 能够对缺乏精确模型的对象进行有效的处理, 较圆满地解决传统方法难以解决的许多问题^[14-17]。这里, 我们以最常用的合成食品色素苋菜红和胭脂红为例, 通过测定荧光光谱, 建立径向基函数(RBF)神经网络, 方便、准确地实现了合成食品色素的浓度测定和种类鉴别。

1 苋菜红和胭脂红的荧光光谱

1.1 分子结构

苋菜红和胭脂红是具有偶氮键和萘环结构的芳族化合物, 分子结构如图 1 所示。胭脂红与苋菜红为同分异构体, 分子中有芳环类荧光发色基团及荧光助色基团—OH, 从理论上而言^[18], 它们是荧光物质。

1.2 仪器、试样

仪器采用美国 Roper Scientific 公司生产的 SP-2558 多功能光谱测量系统。

试样为将国家标准物质研究中心提供的苋菜红和胭脂红用超纯水配制而成, 浓度(含量)分别为 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 和 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 8 种苋菜红溶液和 8 种胭脂红溶

收稿日期: 2009-03-20, 修订日期: 2009-06-25

基金项目: 教育部学校博士点专项科研项目(200802950005), 江苏省科研成果产业化项目(JH08-18)和研究生创新项目(CX08B-088Z)资助

作者简介: 陈国庆, 1964 年生, 江南大学理学院教授 e-mail: cgq2098@163.com

* 通讯联系人 e-mail: tzhu@jiangnan.edu.cn

液。

1.3 苋菜红溶液和胭脂红溶液的荧光光谱

我们选用波长为 400 nm 的光激发苋菜红溶液, 选用波长为 300 nm 的光激发胭脂红溶液, 测量试样的荧光光谱。荧光发射光谱如图 2、图 3 所示。苋菜红溶液发射荧光的波

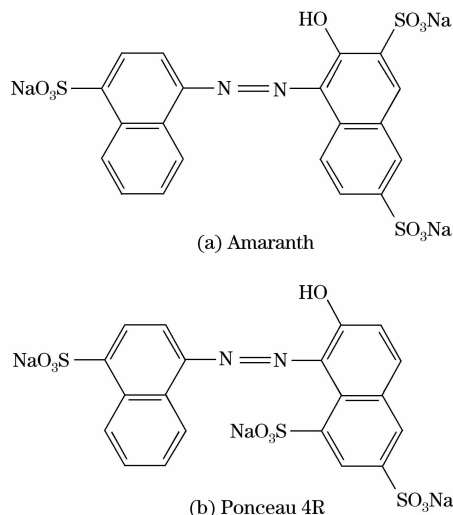


Fig. 1 The molecular structure of amaranth and ponceau 4R

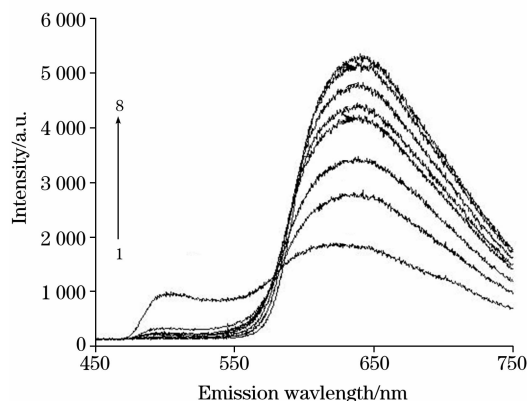


Fig. 2 The fluorescence spectra of amaranth solution

Concentration/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$: 1: 10; 2: 20; 3: 30;
4: 40; 5: 50; 6: 60; 7: 80; 8: 100

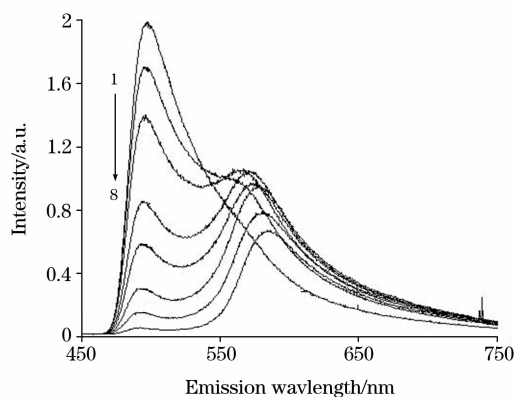


Fig. 3 The fluorescence spectra of ponceau 4R solution

Concentration/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$: 1: 10; 2: 20; 3: 30;
4: 40; 5: 50; 6: 60; 7: 80; 8: 100

长范围约为 580~750 nm, 峰值波长为 640 nm 左右。胭脂红溶液发射荧光的波长范围约为 470~720 nm, 有两个荧光峰, 峰值波长分别约为 495 和 575 nm。

由不同浓度溶液的荧光光谱可以看到, 荧光相对强度与溶液浓度之间具有非线性关系。根据荧光光谱理论, 影响荧光强度的因素多而复杂, 难以得到荧光相对强度与溶液浓度对应关系的直接函数式, 因此, 无法由荧光相对强度直接得出溶液浓度。

2 用径向基函数神经网络对胭脂红的定量预测

径向基函数(RBF)神经网络是一种新型的静态神经网络, 是一个由输入层、隐含层和输出层构成的 3 层前向网络, 输入层由信号源节点组成, 隐含层采用径向基函数作为传递函数, 一般为高斯函数, 输出层对输入模式的作用作出响应。径向基函数神经网络结构简单, 隐含层到输出层的权可直接计算, 训练过程快速。而且, 由于具有局部响应特性, 与函数逼近理论相吻合, 具有唯一最佳逼近点, 能以任意精度逼近任一连续函数。因此, 用于非线性系统的定量预测快捷且准确度高。

2.1 预测网络的建立

神经网络输入向量为经过归一化处理的荧光光谱数据。光谱数据从测得的荧光光谱中提取, 在每种浓度的胭脂红溶液的光谱图中, 发射荧光波长从 475~615 nm, 每隔 10 nm 取一个点, 取得 15 个确定荧光波长处的荧光强度值, 这样, 对应 8 种不同浓度的胭脂红溶液, 得到 8 组光谱数据, 归一化后作为网络特征值。输入层神经元个数为 15 个。网络输出目标向量为胭脂红溶液的浓度, 输出层神经元个数为 1 个。隐含层神经元个数的确定采用递增方法, 即隐含层神经元个数从零开始递增, 每增加一个神经元都能最大限度的降低误差, 如果未达到网络设计精度则继续增加神经元个数, 直到满足精度。程序终止条件为达到精度或者达到最大神经元个数。综合考虑神经元的个数和网络性能, 反复尝试后, 径向基函数的散布常数(SPREAD)取为 1。

8 组光谱数据中, 取浓度分别为 10, 20, 40, 80 和 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 5 组作为训练样本数据, 对网络进行训练。网络性能函数为均方误差, 训练目标误差为 10^{-4} 。经过 3 次训练后, 网络误差小于设定值, 具体过程如图 4 所示。

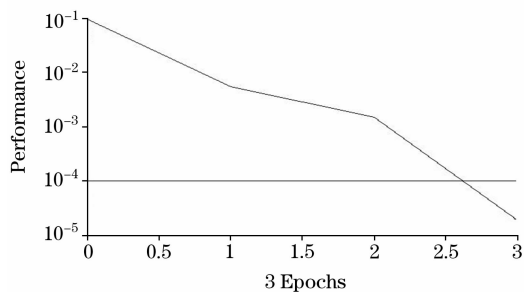


Fig. 4 RBFNN (1) training process

2.2 对胭脂红溶液浓度的预测

将浓度分别为 30, 50 和 60 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 3 组作为预测样本, 应用上述训练好的径向基函数神经网络, 进行浓度(含量)预测, 预测结果及相对误差如表 1。结果表明, 该网络具有良好的定量预测性能, 预测准确度较高。

Table 1 Prediction results of ponceau 4R solution concentration

样本	实际浓度 / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	预测浓度 / $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对误差 /%
1	30	29.573 0	1.42
2	50	49.280 6	1.44
3	60	57.639 0	3.93

苋菜红溶液的浓度预测原理、方法及过程与此相同。

3 用径向基函数神经网络对苋菜红与胭脂红的识别

神经网络具有自适应、自组织、自学习等功能, 能充分利用不同状态的信息, 通过训练, 获得状态信息的映射关系, 并能随环境变化自适应地调整这种映射关系, 因此, 神经网络具有优良的模式识别能力。径向基函数神经网络具有结构简单、计算速度快等优点, 在模式识别上更具优势。

3.1 识别网络的建立

同样, 神经网络输入向量为从荧光光谱图提取的经过归一化处理的光谱数据。具体是在苋菜红溶液和胭脂红溶液的各个光谱图中, 发射荧光波长从 480~660 nm, 每隔 20 nm 取一个点, 取得 10 个确定荧光波长处的荧光强度值, 这样, 对应 16 种试样, 得到 16 组光谱数据, 归一化后作为网络特征值。输入层神经元个数为 10 个。输出层神经元个数为 1 个, 输出目标向量为试样品种值, 0 代表苋菜红、1 代表胭脂红。

径向基函数的散布常数取为 1。取浓度分别为 10, 20, 30, 60 和 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 5 组苋菜红溶液和浓度分别为 10, 20, 40, 80 和 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 5 组胭脂红溶液作为训练样本数据, 训练目标误差为 10^{-3} 。经过 9 次训练后, 网络误差达到要求, 具体过程如图 5 所示。

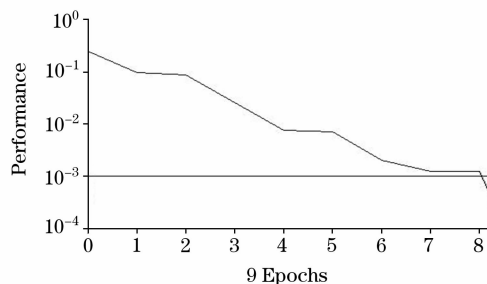


Fig. 5 RBFNN (2) training process

3.2 对苋菜红与胭脂红溶液的识别

将浓度分别为 40, 50 和 80 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 3 组苋菜红溶液和浓度分别为 30, 50 和 60 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 3 组胭脂红溶液作为预测样本, 应用上述训练好的径向基函数神经网络, 进行识别预测, 预测结果如表 2, 0 代表苋菜红溶液、1 代表胭脂红溶液, 识别准确率为 100%。结果表明, 该网络具有良好的识别性能, 识别准确度高。

Table 2 Identification results for kind of food colors

样本	真实值	预测值	样本	真实值	预测值
1	0	-0.017 9	4	1	1.084 1
2	0	-0.035 0	5	1	0.912 0
3	0	0.000 8	6	1	1.037 4

4 结 论

合成食品色素苋菜红和胭脂红是荧光物质, 在紫外光激发下, 能产生强的荧光。实验测得各 8 种浓度的苋菜红溶液和胭脂红溶液试样的荧光光谱, 提取荧光光谱数据, 将其中部分试样的光谱数据作为训练样本, 分别创建了用于浓度测定和种类识别的径向基函数神经网络。以该浓度测定神经网络对胭脂红溶液预测样本进行浓度预测, 预测结果平均相对误差为 2.26%, 较准确地测定了胭脂红溶液的浓度。以该种类识别神经网络对预测样本进行识别预测, 准确识别了苋菜红溶液和胭脂红溶液, 识别准确率达 100%。该方法融合荧光光谱分析和径向基函数神经网络的优点, 方便、快捷、准确, 适用于合成食品色素及其他荧光物质的定量检测和种类识别, 可为食品安全监管提供帮助。

参 考 文 献

- [1] LIU Fang, QIN Xiu-rong(刘 芳, 秦秀蓉). Science and Technology of West China(中国西部科技), 2008, 7(17): 56.
- [2] TANG Yun, ZHU Yun-song(汤 云, 朱云松). Food and Nutrition in China(中国食物与营养), 2008, (7): 6.
- [3] GU Yan, QU Ming(谷 岩, 曲 明). Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量), 2004, 13(1): 42.
- [4] Clark Andrew C. Eur. Food Res. Technol., 2008, 226: 925.
- [5] Vlase T, Vlase Gabriela, Modra Dorina, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 88(2): 389.
- [6] Yoshioka N, Ichihashi K. Talanta, 2008, 74(5): 1408.
- [7] Gand'la-Herrero Fernando, Garc'la-Carmona Francisco, Escribano Josefa. Journal of Chromatography A, 2005, 1078: 83.
- [8] Panagiotis Arapitsas, Sjoberg Per J R, Turner Charlotta. Food Chemistry, 2108, 109: 219.
- [9] Rauf M A, Akhter Z, Kanwal S. Dyes and Pigments, 2005, 67(1): 77.

- [10] YUAN Yan, XIAO Han, KANG Hong-jun, et al(袁 燕, 肖 涵, 康洪钧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(3): 777.
- [11] LIU Zhou-yi, ZHU Tuo, GU En-dong, et al(刘周忆, 朱 拓, 顾恩东, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2008, 28(6): 1106.
- [12] CHEN Guo-qing, ZHU Tuo, WU Ya-min(陈国庆, 朱 拓, 吴亚敏). Acta Optica Sinica(光学学报), 2008, 28(s2): 139.
- [13] DONG Feng-guang, JIANG Zi-tao, LI Rong(董峰光, 姜子涛, 李 荣). Food Research and Development(食品研究与开发), 2008, 29(7): 42.
- [14] ZHAO Hai-juan, WANG Jia-long, ZONG Wei-guo, et al(赵海娟, 王家龙, 宗位国, 等). Chinese Journal of Geophysic(地球物理学报), 2008, 51(1): 31.
- [15] Celikoglu Hilmi Berk, Cigizoglu Hikmet Kerem. Mathematical and Computer Modelling, 2007, 45(3-4): 480.
- [16] Zhong Qiu Zhao, De Shuang Huang. Applied Mathematical Modelling, 2007, 31(7): 1271.
- [17] SIMA Wen-xia, LIU Fan, SUN Cai-xin, et al(司马文霞, 刘 凡, 孙才新, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2006, 55(11): 5714.
- [18] XU Jin-gou, WANG Zun-ben(许金钧, 王尊本). Fluorescence Analysis Method(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006.

Determination and Identification of Synthetic Food Colors Based on Fluorescence Spectroscopy and Radial Basis Function Neural Networks

CHEN Guo-qing, WU Ya-min, LIU Hui-juan, GAO Shu-mei, KONG Yan, WEI Bai-lin, ZHU Tuo*
School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

Abstract Taking ponceau 4R and amaranth as an example, concentration prediction and kind identification of synthetic food colors by fluorescence spectroscopy and radial basis function neural networks are introduced. By using SP-2558 multifunctional spectral measuring system, the fluorescence spectra were measured for solution of ponceau 4R and amaranth excited respectively by the light with the wavelength of 300 and 400 nm. For each sample solution of ponceau 4R, 15 emission wavelength values were selected. The fluorescence intensity corresponding to the selected wavelength was used as the network characteristic parameters, and a radial basis function neural network for concentration prediction was trained and constructed. It was employed to predict ponceau 4R solution concentration of the three kinds of samples, and the relative errors of prediction were 1.42%, 1.44% and 3.93% respectively. In addition, for solution of ponceau 4R and amaranth, the fluorescence intensity corresponding to the fluorescence wavelength was used as the network characteristic parameters, and a radial basis function neural network for kind identification was trained and constructed. It was employed to identify the kind of food colors, and the accuracy is 100%. These results show that the method is convenient, fast, and highly accurate, and can be used for the detection of synthetic food color in food safety supervision and management.

Keywords Synthetic food colors; Fluorescence spectra; Radial basis function neural networks; Concentration prediction; Kind identification; Food safety

(Received Mar. 20, 2009; accepted Jun. 25, 2009)

* Corresponding author