

荧光光谱法和 PSO-BP 神经网络在山梨酸钾浓度检测中的应用

王书涛 陈东营* 魏 蒙 王兴龙 王志芳 王佳亮

燕山大学电气工程学院河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 山梨酸钾是一种常用防腐剂,应用非常广泛,但食用过量会严重危害人体健康。研究了山梨酸钾在水溶液和橙汁中的荧光特性,山梨酸钾水溶液荧光特征峰为 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 375 \text{ nm}/485 \text{ nm}$,山梨酸钾和橙汁的混合溶液除了存在此荧光特征峰,还有一个侧峰 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 470 \text{ nm}/540 \text{ nm}$ 。在混合溶液中,橙汁和山梨酸钾的荧光特性相互干扰,加大了山梨酸钾浓度检测的难度。为准确测定混合溶液中山梨酸钾的浓度,采用微粒群算法优化的误差逆向传播神经网络(PSO-BP)神经网络对其进行检测。3组预测样本的平均回收率为 98.97%, PSO-BP 神经网络能够精确测定混合溶液中山梨酸钾的质量浓度范围为 0.1~2.0 g/L。预测结果表明荧光光谱法和 PSO-BP 神经网络相结合的方法能有效地检测山梨酸钾在橙汁中的浓度。

关键词 光谱学; 荧光光谱; 微粒群算法优化的误差逆向传播神经网络; 浓度检测; 山梨酸钾

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0515004

Application of Fluorescence Spectroscopy and PSO-BP Neural Network in the Detection of Potassium Sorbate Concentration

Wang Shutao Chen Dongying Wei Meng Wang Xinglong Wang Zhifang Wang Jiali

Hebei Provincial Key Laboratory on Measurement Technology and Instrumentation, School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract Potassium sorbate, one of preservatives, has been used widely, but it will do harm to human health if it is overtaken. Fluorescence spectrum properties of potassium sorbate in aqueous solution and orange juice are studied. The results show that the fluorescence characteristic peak of potassium sorbate in aqueous solution exists at $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 375 \text{ nm}/485 \text{ nm}$, the mixture of potassium sorbate and orange juice has a side peak at $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 470 \text{ nm}/540 \text{ nm}$ besides the fluorescence characteristic peak. In the mixture, there is mutual interference of fluorescence characteristic between potassium sorbate and orange juice, which makes the concentration detection of potassium sorbate more difficult. To determine the concentration of potassium sorbate in the mixture, back propagation neural network optimized by particle swarm optimization (PSO-BP) is applied. The average recovery rate of the 3 prediction samples is 98.97%, and the range in which the PSO-BP neural network can accurately measure the concentration of potassium sorbate in the mixture is 0.1~2.0 g/L. The prediction results indicate that the method combining fluorescence spectrum and PSO-BP neural network can effectively detect the concentration of potassium sorbate in orange juice.

Key words spectroscopy; fluorescence spectrum; back propagation neural network optimized by particle swarm optimization; concentration detection; potassium sorbate

OCIS codes 300.6280; 070.4790; 040.1880

收稿日期: 2014-12-11; 收到修改稿日期: 2015-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(61201110)

作者简介: 王书涛(1978—),男,博士,教授,主要从事环境多参量检测、光电检测和光子晶体光纤等方面的研究。

E-mail: wangshutao@ysu.edu.cn

*通信联系人。E-mail: chendongyingcdy@163.com

1 引言

山梨酸钾作为一种常见的防腐剂,能够有效地抑制细菌的生长,其抑菌效果明显优于苯甲酸及其钠盐,因此山梨酸钾在饮料、甜点、腌制食品、化妆品中广泛使用^[1]。山梨酸钾是人工合成的防腐剂,由于其中添加剂的特性,过量食用会引起严重的副作用,并且对人体具有一定的潜在危害性^[2]。因此,世界各国对食品中山梨酸钾的含量都有严格限定,我国国家食品安全标准 GB2760 规定饮料中山梨酸钾的最大使用量一般为 0.5~1.0 g/L。根据最近报道,由食品中山梨酸钾的使用不当引起的健康问题频繁发生,这给人们的健康和社会的稳定造成了严重影响。因此,为了有效地检测山梨酸钾在食品中的使用剂量,必须找到一种快速准确测定食品中山梨酸钾含量的方法。在近几年,先后提出了很多山梨酸钾的测定方法,如吸收光谱法、超高效液相色谱、气相色谱-质谱法和高效毛细管电泳法等^[3],但是这些方法存在分析时间长、预处理繁琐、操作复杂等缺陷。

荧光光谱技术由于具有快速、简便、无损等特性^[4],被广泛应用于工业、农业、医学中,并且在生物医学分析、种类鉴别和植物病虫害检测等研究领域已取得巨大成就^[5-6]。孔凡标等^[7]分析了橙汁的荧光特性,黄奇峰等^[8]对山梨酸钾的荧光光谱进行了检测,本文将在他们的研究基础上对这两种物质的荧光光谱作进一步的探讨。在山梨酸钾和橙汁的混合溶液中,山梨酸钾会受到橙汁的荧光干扰,因此其荧光特性非常复杂。根据简单的线性拟合不能准确计算出橙汁中山梨酸钾的浓度和荧光强度的关系,甚至会出现计算错误,这将严重影响检测结果的准确性。为了解决这一难题,将微粒群算法优化的误差逆向传播(PSO-BP)神经网络应用于橙汁中山梨酸钾的检测。

误差逆向传播(BP)神经网络是人工智能算法的一种,在模式识别、误差诊断和数据预测等方面应用非常广泛^[9]。但是 BP 算法存在易陷入局部最优的缺陷^[10],这会延长训练过程,甚至导致整个训练过程的失败。为了克服 BP 神经网络的致命缺陷、提高数据处理的速度,本文引入微粒群优化(PSO)算法对 BP 神经网络进行优化,并将其用于橙汁中山梨酸钾浓度的检测。

2 实验部分

2.1 实验设备

荧光光谱仪采用英国 Edinburgh 公司生产的 FS920 荧光光谱仪,波长范围为 200~900 nm,信噪比为 6000:1。激发光源采用 450 W 的 Xe900 氙灯,为荧光物质提供激发光源。激发单色仪和发射单色仪均采用 300 mm 单色仪器,激发单色仪提供单波长的激发光,发射单色仪通过滤光片滤掉样品池中的杂质光谱,只允许荧光通过。荧光扫描系统主要由 7 部分组成,如图 1 所示。在该系统中计算机是控制系统的核心,控制整个检测系统,确保光谱检测的顺利完成。

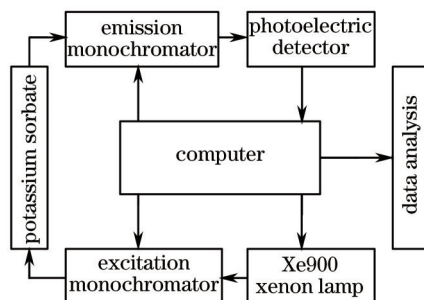


图 1 荧光扫描系统的组成

Fig.1 Structure of fluorescence spectrum scanning system

根据山梨酸钾和橙汁的荧光特性,为了避免瑞利散射对荧光光谱的影响,激发波长的范围设置为 250~550 nm,发射波长的范围设置为 300~600 nm。激发波长和发射波长的步长分别设置为 5 nm 和 2 nm,激发和发射狭缝的宽度均设置为 2.5 nm。

2.2 样品制备

购买 9 种不同品种、产地和季节的新鲜橙子,用榨汁机分别榨取汁液,选取橙汁中的上层澄清液体放入

预先准备好的烧杯中,分别标号1、2、3、4、5、6、7、8、9,作为实验样品。实验样品中的山梨酸钾采用山梨酸钾分析纯固体,购买于上海 Elisa 生物公司。用天平称取一定量的山梨酸钾固体,溶于纯净水中,配置不同浓度的山梨酸钾纯净溶液。将不同浓度的山梨酸钾溶液添加于不同橙汁样品中,用玻璃棒搅拌均匀后得到两者的混合物,每种橙汁样品制备39个混合溶液的实验样本,其中山梨酸钾的质量浓度范围为0.10~2.00 g/L,每隔0.05 g/L为一个有效浓度值。通过荧光扫描得到所有样品的荧光光谱。

3 数据分析

3.1 光谱分析

荧光光谱技术是光谱领域的一种常用技术,以荧光物质受到特定激发波长的照射时会发出荧光这一原理为依据,主要用于荧光物质的光谱检测。山梨酸钾的分子式为 $C_6H_7KO_2$,分子结构式如图2所示,共轭 π 键的存在使山梨酸钾具有较强的荧光特性。因此,当受到氙灯照射时山梨酸钾会发出大量的荧光。当得到山梨酸钾的荧光光谱后,可以依据荧光特性进行定性和定量分析。

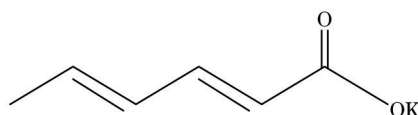


图2 山梨酸钾的分子结构式

Fig.2 Molecular structure of potassium sorbate

当山梨酸钾在水溶液中的质量浓度为0.35 g/L时,山梨酸钾的三维荧光光谱和等高线光谱图如图3所示。从图中可以看出,山梨酸钾激发和发射波长的有效范围分别为310~500 nm和360~600 nm,荧光特征峰为 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 375 \text{ nm}/485 \text{ nm}$,因此山梨酸钾的最佳激发和发射波长分别为375 nm和485 nm。

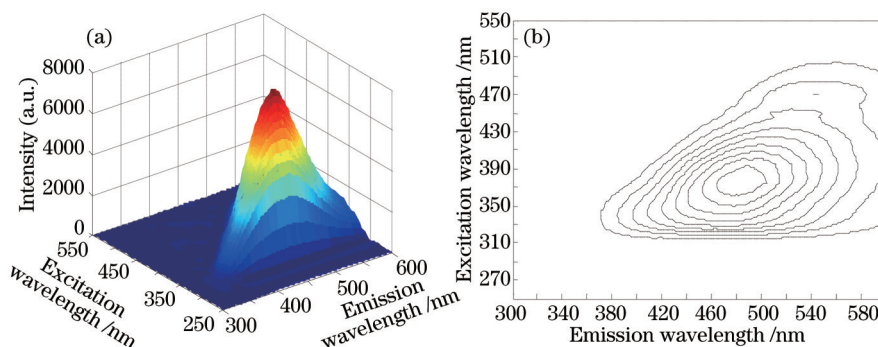


图3 水溶液中山梨酸钾的荧光光谱。(a) 三维荧光光谱;(b) 等高线光谱图

Fig.3 Fluorescence spectra of potassium sorbate in aqueous solution. (a) Three dimensional fluorescence spectra; (b) contour map of fluorescence spectra

当橙汁为样品1,混合溶液中山梨酸钾的质量浓度为0.35 g/L时,混合溶液的三维荧光光谱和等高线光谱图如图4所示。与水溶液中山梨酸钾的荧光光谱相比,混合溶液的荧光光谱发生了很大的变化。从图3(a)和图4(a)可以看出,混合溶液的荧光强度明显增强;从图3和图4可以看出,混合溶液的荧光光谱不再光滑,而是有很多毛刺,并且当激发和发射波长分别为460~470 nm和500~560 nm时存在一个侧峰。由于鲜橙汁在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 370 \text{ nm}/528 \text{ nm}$ 存在荧光特征峰^[7],可以推断此侧峰的产生和鲜橙汁的荧光特性有关。出现以上变化的原因,一方面是由于橙汁本身是一种荧光物质,与山梨酸钾混合后会对山梨酸钾的荧光光谱造成干扰,另一方面,山梨酸钾和橙汁的激发和发射光谱存在相互干扰,这些干扰引起了荧光特性的改变,增加了橙汁中山梨酸钾浓度检测的难度。

当橙汁为另外8种样品,山梨酸钾在混合溶液中的质量浓度仍为0.35 g/L时,混合溶液的等高线图如图5所示。结合图4和图5可以看出,9组样品分别存在一个荧光特征峰 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 375 \text{ nm}/485 \text{ nm}$ 和一个侧峰 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 470 \text{ nm}/540 \text{ nm}$,其中荧光特征峰存在于激发波长为360~400 nm和发射波长为465~505 nm的范围内,但是不同样本侧峰的范围具有一定的差异,此差异主要来自于实验所用橙汁样品的不同。

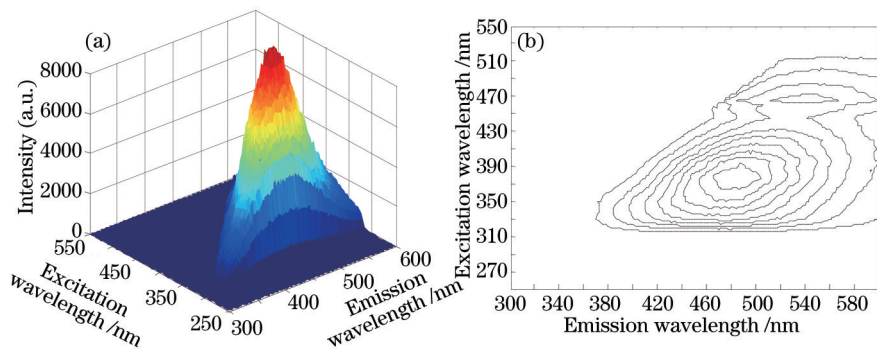


图4 橙汁中山梨酸钾的荧光光谱。(a) 三维荧光光谱; (b) 等高线光谱图

Fig.4 Fluorescence spectra of potassium sorbate in orange juice. (a) Three dimensional fluorescence spectra;

(b) contour map of fluorescence spectra

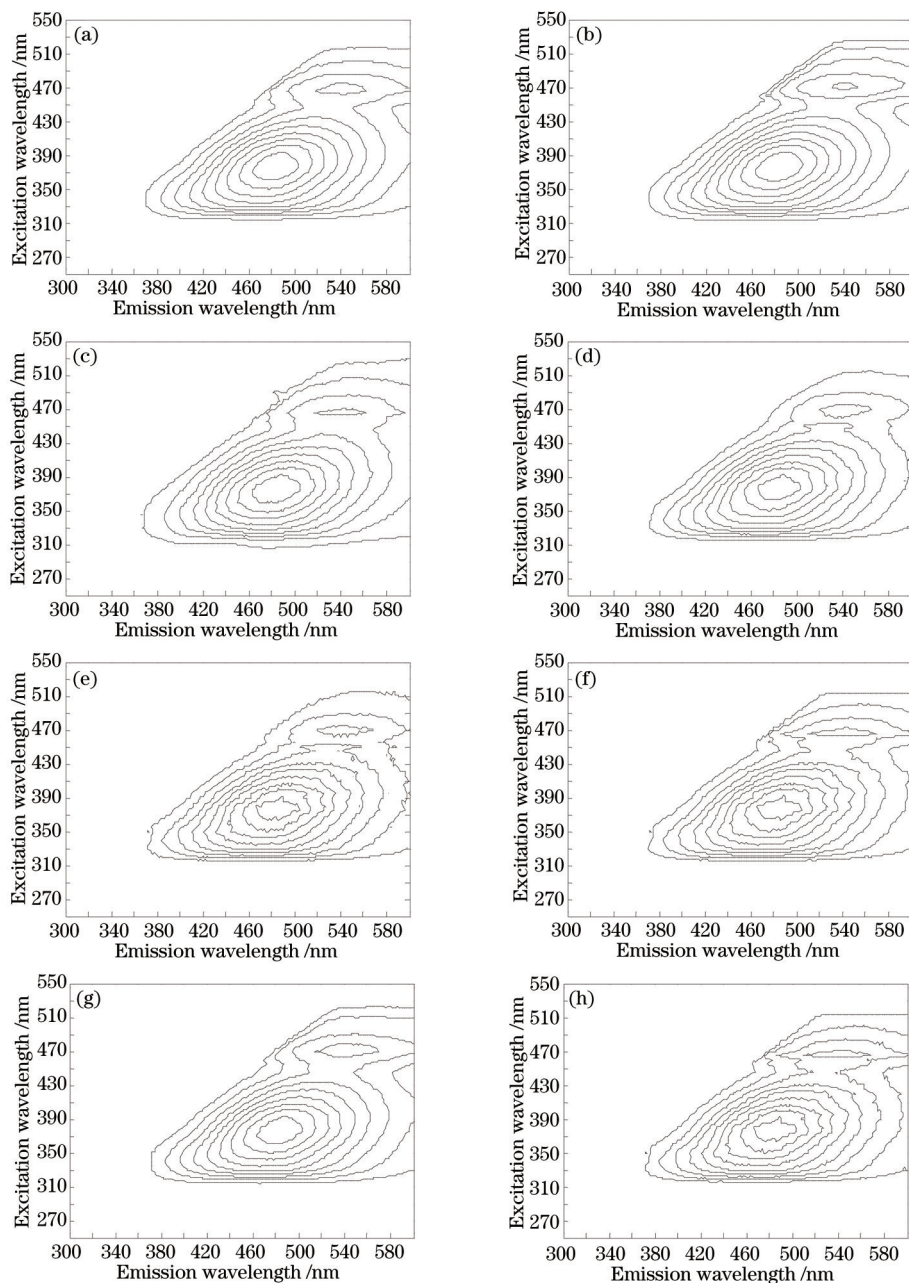


图5 8种样品的等高线图

Fig.5 Contour maps of 8 samples

当激发波长为 375 nm,橙汁选择样品 1 时,山梨酸钾浓度和相对荧光强度的关系如图 6 所示,从下到上 8 条曲线表示的山梨酸钾质量浓度依次为 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8 g/L。从图中可以看出,当山梨酸钾浓度增加时相对荧光强度呈增加的趋势。当发射波长为最佳发射波长 485 nm 时,相邻两条曲线所对应的相对荧光强度差值不等,这表明橙汁溶液中山梨酸钾的浓度和相对荧光强度不存在线性关系,Lambert-Beer 定律不再适用。山梨酸钾浓度和相对荧光强度的关系非常复杂,只根据图 6 的曲线关系和简单的线性拟合无法正确判断橙汁中山梨酸钾的浓度,本文采用 PSO-BP 神经网络来处理橙汁中山梨酸钾浓度和相对荧光强度之间的关系。

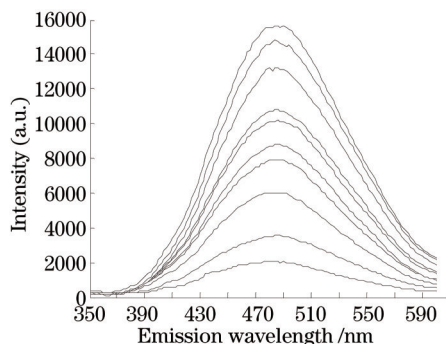


图 6 橙汁中山梨酸钾的二维荧光光谱

Fig.6 Two dimensional fluorescence spectra of potassium sorbate in orange juice

3.2 山梨酸钾的浓度预测

BP 神经网络通常由输入层、隐含层和输出层组成,该神经网络采用误差逆向传播算法即 BP 算法^[11]。BP 算法包括信号的正向传播和误差的反向传播,通过误差的反向传播来调整网络的权值和阈值^[12],使网络的均方根误差达到最小。但是该算法容易陷入局部最优甚至是死循环,严重影响数据处理的速度和预测结果的准确性,必须对该算法进行优化。PSO 算法具有收敛速度快、全局最优的优点^[13],用 PSO 算法对 BP 神经网络进行优化可以克服 BP 算法的缺陷,得到理想的预测结果。

PSO 算法是一种新型的遗传计算方法^[14],在数据分类、网络预测和入侵预测等^[15-16]领域应用非常广泛。假设在 D 维搜索空间中,微粒群由 M 个微粒组成,第 i 个空间位置为 $X_i=(x_{i1},x_{i2},\dots,x_{id})$, $i=1,2,\dots,M$ 。将 X_i 代入优化目标函数,得到适度值,该值是衡量 X_i 优劣的标准。第 i 微粒的最佳位置为 $P_i=(p_{i1},p_{i2},\dots,p_{id})$,它的飞行速度为 $V_i=(v_{i1},v_{i2},\dots,v_{id})$,微粒群的最佳位置为 $P_g=(p_{g1},p_{g2},\dots,p_{gd})$ 。在每一代微粒中, $d(1 \leq d \leq D)$ 维空间速度和位置的关系为

$$v_{id}^{(t+1)} = uv_{id}^{(t)} + c_1r_1[p_{id} - x_{id}^{(t)}] + c_2r_2[p_{gd} - x_{id}^{(t)}], \quad (1)$$

$$x_{id}^{(t+1)} = x_{id}^{(t)} + v_{id}^{(t+1)}, \quad (2)$$

式中 u 是惯性权值, c_1 和 c_2 是两个正常数,加速度系数 r_1 和 r_2 是两个随机数,它们的范围为 $[0,1]$ 。

PSO 算法对 BP 神经网络进行优化主要是对 BP 神经网络权值和阈值的调整。在 PSO-BP 神经网络中,BP 神经网络的权值和阈值组成 PSO 算法的位置向量,具体算法流程如图 7 所示。

当橙汁为样本 1,橙汁中山梨酸钾的质量浓度范围为 0.10~2.00 g/L 时,从 39 个样本中选择 3 个样本作为预测样本,其他样本作为训练样本。当激发波长为 375 nm,PSO-BP 神经网络的输入为 31 个发射波长对应的相对荧光强度,这 31 个发射波长为从 450 nm 到 510 nm 每隔 2 nm 取一个有效值,网络的输出为 3 个预测浓度。输入和输出节点数分别为 31 和 3,根据经验公式并经过多次实验发现隐含层节点数最佳值为 15。在 PSO-BP 算法中,微粒数和种群大小分别设置为 10 和 50,微粒的最大速度为 1,均方根误差设置为 10^{-3} 。

由于相对荧光强度的数值范围比较广,为了加快训练速度并提高网络的稳定性,需要对相对荧光强度进行标准化,标准化后神经网络输入值的范围为 $[0, 1]$ 。标准化的方程为

$$D'_i = \frac{D_i - D_{\min}}{D_{\max} - D_{\min}}, \quad (3)$$

式中 D'_i 为标准化值, D_i 为初始数据, D_{\min} 和 D_{\max} 分别为初始数据的最小值和最大值。

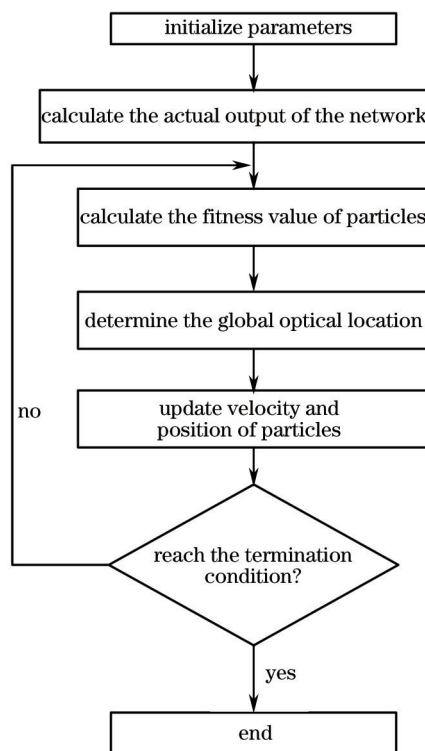


图7 PSO-BP算法的程序

Fig.7 Procedure of PSO-BP algorithm

对 PSO-BP 神经网络进行网络训练,训练完成后得到误差曲线如图 8(b)所示。从图 8 可以看出,PSO-BP 神经网络明显优于 BP 神经网络,当 PSO-BP 神经网络的训练代数数为 60 时,达到 10^{-3} 误差要求。通过对比图 8 (a)、(b)可以看出,PSO 算法进一步提高了 BP 神经网络的速度,减小了误差的波动范围。

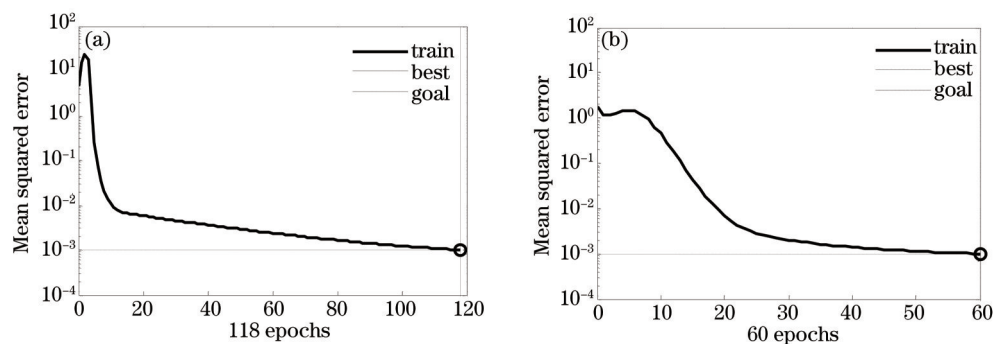


图8 训练过程的误差曲线。(a) BP算法; (b) PSO-BP算法

Fig.8 Error curves of training process. (a) BP algorithm; (b) PSO-BP algorithm

网络训练完成后,对网络进行测试,3组预测样本的实际浓度分别为 0.60、0.80 和 1.00 g/L,预测结果如表 1 所示。3组预测样本的平均相对误差为 1.03%,平均回收率为 98.97%。该预测结果证明检测误差较小,达到了较为理想的预测结果。

表1 PSO-BP神经网络的预测结果

Table 1 Prediction results of PSO-BP neural network

Prediction sample	Prediction value /(g/L)	Actual value /(g/L)	Relative error /%	Recovery rate /%
1	0.5952	0.60	0.80	99.20
2	0.7888	0.80	1.40	98.60
3	0.9910	1.00	0.90	99.10

4 结 论

通过分析山梨酸钾在水溶液和不同橙汁溶液中的荧光光谱特性,得到山梨酸钾的荧光特征峰为 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 375\text{ nm}/485\text{ nm}$ 。混合溶液中,由于受橙汁的荧光干扰,山梨酸钾的浓度和相对荧光强度呈非线性关系,为准确检测橙汁中山梨酸钾浓度,采用 PSO-BP 神经网络构造了其浓度的检测模型。选取激发波长为 375 nm 时,发射波长在 450~510 nm 范围内的荧光光谱进行网络的训练和浓度的预测,得到了较好的预测结果。提出了一种荧光光谱法和 PSO-BP 神经网络相结合的用于橙汁中山梨酸钾浓度检测的新方法,该方法可以用于橙汁中山梨酸钾的定量以及超标检测,同时该方法在其他荧光物质检测中的应用还有待进一步探究。

参 考 文 献

- 1 D A Salvatore, F Angela, B Antonio, *et al.*. Combined effects of potassium sorbate, hot water and thiabendazole against green mould of citrus fruit and residue levels[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(2): 858-864.
- 2 M Uz, S A Altinkaya. Development of mono and multilayer antimicrobial food packaging materials for controlled release of potassium sorbate[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2011, 44(10): 2302-2309.
- 3 Tu Fengzhang, Yao Huimei, Wu Linhua, *et al.*. Determination of benzoic acid and potassium sorbate in drugs by HPCE[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(4): 99-102.
涂逢樟,姚辉梅,吴舜华,等. 高效毛细管电泳法同时测定药品中苯甲酸和山梨酸钾[J]. *分析试验室*, 2010, 29(4): 99-102.
- 4 Yu Xiaoya, Zhang Yujun, Yin Gaofang, *et al.*. Feature wavelength selection of phytoplankton fluorescence spectra based on partial least squares[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(9): 0930002.
余晓娅,张玉钧,殷高方,等. 基于偏最小二乘回归的藻类荧光光谱特征波长选取 [J]. *光学学报*, 2014, 34(9): 0930002.
- 5 S R Lee, C S Jeon, I Hwang, *et al.*. Simultaneous detection of SERS and fluorescence using a single excitation for microbead-based analysis[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2013, 9(7): 1241-1244.
- 6 Yang Lili, Wang Yutian, Lu Xinqiong. Identification and measurement of petroleum pollutant by three-dimensional matrix fluorescence with second order calibration methods[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0615002.
杨丽丽,王玉田,鲁信琼. 三维荧光光谱结合二阶校正法用于石油类污染物的识别和检测[J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0615002.
- 7 Kong Fanbiao, Chen Guoqing, Huang Qifeng, *et al.*. Detection of carrageenan in the orange juice using fluorescence spectra methods[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(1): 126-130.
孔凡标,陈国庆,黄奇峰,等. 橙汁中卡拉胶的荧光光谱检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(1): 126-130.
- 8 Huang Qifeng, Gao Shumei, Chen Guoqing, *et al.*. Study on potassium sorbate by three-dimensional fluorescence spectra[J]. *Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition)*, 2012, 11(3): 336-340.
黄奇峰,高淑梅,陈国庆,等. 山梨酸钾的三维荧光光谱特性分析[J]. *江南大学学报(自然科学版)*, 2012, 11(3): 336-340.
- 9 Y Luo, S Chen, X He, *et al.*. Alphanumeric character recognition based on BP neural network classification and combined features [J]. *International Journal of Computational Intelligence Systems*, 2013, 6(6): 1108-1115.
- 10 G Jing, W Du, Y Guo. Studies on prediction of separation percent in electro dialysis process via BP neural networks and improved BP algorithms[J]. *Desalination*, 2012, 291: 78-93.
- 11 Chen Xiaofeng, Long Changjiang, Niu Zhiyou, *et al.*. Classification research of Chinese medicine based on latent semantic analysis and NIR[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(9): 0930001.
陈晓峰,龙长江,牛智有,等. 基于潜在语义分析与 NIR 的中药材分类研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(9): 0930001.
- 12 Xu Zhaomei, Zhou Jianzhong, Huang Shu, *et al.*. Quality prediction of laser milling based on optimized back propagation networks by genetic algorithms[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0603004.
许兆美,周建忠,黄舒,等. 基于遗传算法优化反向传播神经网络的激光铣削层质量预测[J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0603004.
- 13 E N Kumar, R Dhanasekaran. Optimal power flow with FACTS controller using hybrid PSO[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, 39(4): 3137-3146.
- 14 A Sardashti, H M Daniali, S M Varedi. Optimal free-defect synthesis of four-bar linkage with joint clearance using PSO algorithm[J]. *Meccanica*, 2013, 48(7): 1681-1693.
- 15 Z Luo, W Shen, X Liu, *et al.*. Design of dispersive multilayer with particle swarm optimization method[J]. *Chinese Optics Letters*, 2010, 8(3): 342-344.
- 16 V N Gaitonde, S R Karnik. Minimizing burr size in drilling using artificial neural network (ANN)-particle swarm optimization (PSO) approach[J]. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 2012, 23(5): 1783-1793.

栏目编辑: 吴秀娟