

文章编号: 1004-5929(2024)04-0418-09

## PSO-BP 算法组合 SERS 量化护肤品防腐剂

任甜甜<sup>1\*</sup>, 王静<sup>2</sup>, 李静<sup>3</sup>

(1. 许昌电气职业学院 信息工程学院, 河南许昌, 461000;

2. 河南机电职业学院 信息工程学院, 河南郑州, 451191;

3. 河南科技大学 信息工程学院, 河南洛阳, 471000)

**摘要:** 随着消费者对护肤产品成分的关注, 以及对天然和无添加产品的偏好, 护肤品防腐剂的添加问题成为分析化学的热点领域之一。本文针对护肤品防腐剂的快速无损定量分析问题, 提出一种基于粒子群优化反向传播神经网络算法组合表面增强拉曼光谱技术实现护肤品中苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂的定量预测。采集并分析了苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂纯化物及其在护肤品中的拉曼光谱, 并通过密度泛函理论预测了苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂的振动光谱。对比了不同纳米颗粒对苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂的增强效应, 检测了护肤品中不同浓度防腐剂的拉曼光谱, 分别构建了粒子群优化反向传播神经网络算法模型的苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂定量分析模型, 通过决定系数和均方根误差评价模型的预测能力, 其中 PSO-BP 模型对测试集的最优预测结果为  $R^2=0.9518$ ,  $RMSE=7.669 \times 10^{-6}$ 。总之, 本文提出的粒子群优化反向传播神经网络算法组合表面增强拉曼光谱的技术方案对量化护肤品防腐剂具有较好的性能表现, 该研究可为相关执法部门或质量监督部门提供强有力的技术参考和支撑。

**关键词:** 表面增强拉曼光谱; 粒子群算法; 反向传播神经网络; 护肤品; 防腐剂

中图分类号: O657.3; O433

文献标志码: A

doi: 10.13883/j.issn1004-5929.202404007

## PSO-BP algorithm combined with SERS to quantify preservatives in skincare products

REN Tiantian<sup>1\*</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, LI Jing<sup>3</sup>

(1. School of Information Engineering, Xuchang Electrical Vocational College, Xuchang, Henan, 461000;

2. School of Information Engineering, Henan Mechanical and Electrical Vocational College, Zhengzhou, Henan, 451191;

3. School of Information Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan, 471000)

**Abstract:** With consumers' increasing attention to the ingredients of skincare products and their preference for natural and additive-free products, the issue of adding preservatives to skincare products has become one of the hot topics in analytical chemistry. This article proposes a method based on particle swarm optimization and backpropagation neural network algorithm combined with surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) to achieve quantitative prediction of preservatives such as benzyl alcohol and phenoxyethanol in skincare products for the rapid and non-destructive quantitative analysis of preservatives. We collected and analyzed the Raman spectra of purified preservatives such as benzyl alcohol and phenoxyethanol in skincare products and predicted their vibrational spectra using density functional theory.

收稿日期: (2024-09-09), 修改日期: (2024-09-22)

基金项目: 践行黄炎培“做学合一”教学观的河南机电“线场”教学模式创新(项目编号: ZJS2022Zd33) 黄炎培职业教育思想研究规划课题(项目编号: ZJS2022Zd33); 中西部地区本科层次职业教育理论与实践研究(项目编号: 22GDZY0229)

作者简介: 任甜甜(1992.4-), 女, 河南禹州人, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 计算机科学与技术, E-mail: 18864606677@163.com

The enhancement effects of different nanoparticles on preservatives such as benzyl alcohol and phenoxyethanol were compared in this innovative research. The Raman spectra of different concentrations of preservatives in skincare products were detected, and quantitative analysis models for preservatives such as benzyl alcohol and phenoxyethanol were constructed using the novel particle swarm optimization backpropagation neural network algorithm models. The predictive ability of the models was evaluated by the coefficient of determination and root mean square error. Among them, the PSO-BP model had the best prediction results for the test set, with  $R^2$  of 0.9518 and RMSE of  $7.669 \times 10^{-6}$ . In summary, the particle swarm optimization backpropagation neural network algorithm combined with surface enhanced Raman spectroscopy proposed in this article has good performance in quantifying skincare preservatives. This study can provide strong technical reference and support for relevant law enforcement or quality supervision departments.

**Keyword:** Surface enhanced Raman spectroscopy; Particle swarm optimization algorithm; Backpropagation neural network; Skincare products; Preservative

## 0 引言

中国护肤品消费市场近年来持续增长,成为全球最大的护肤品市场之一。中国护肤品消费市场充满活力,且具有很大的发展潜力和机会。国内外品牌需时刻关注消费者的需求变化和市场趋势,年轻人群是护肤品消费的主力军,且他们对成分的关注度极高,尤其是偏爱天然、有机成分的健康产品<sup>[1]</sup>。越来越多的护肤品倾向于关注敏感肌肤护理的问题,而防腐剂过量添加更严重影响了消费者的健康,并挑战当前相关法规和执法部门的权威。

护肤品中添加防腐剂具有抑制有害微生物繁殖并保持有效成分的稳定等功效,但过量的防腐剂可能会损害不同人体的肤质,从而造成人体健康或容貌毁伤的潜在风险,因此护肤品中防腐剂的在线快速定性定量分析方法是当前快速响应市场监管需求的重要举措<sup>[2]</sup>。目前,针对护肤品的检测研究已取得一定的进展,付思源等<sup>[3]</sup>采用傅里叶变换红外光谱法研究了护肤品的物质成分,并基于化学计量学手段实现了简单快速、无损的护肤品分析方法。张雯等<sup>[4]</sup>使用便携式拉曼光谱仪进行了化妆品中苯甲酸和山梨酸含量的定量检测研究,分析了特征峰峰强与浓度含量的线性关系。荆军凯等<sup>[5]</sup>设计并合成了一种三芳胺类荧光探针,该探针实现了对  $Hg^{2+}$  的“turn-off”检测,检测过程具有响应时间短、离子选择性好、抗共存金属离子干扰性强等优点。方方等<sup>[6]</sup>采用位移激发差分拉曼光谱与表面增强拉曼光谱(SERS)联用技术检测3种唑类抗真菌药物氟康唑、联苯苄唑、克霉唑,对

比了化妆品中3种唑类抗真菌药物差分拉曼SERS及单光源SERS检测的定量分析模型,差分拉曼SERS具有较好的线性关系。张慧等<sup>[8]</sup>将三维荧光光谱技术与化学计量学的四维校正相结合,用交替惩罚四线性分解算法预测酚酸类物质浓度,实现了快速、高效、经济及环保的检测优势。护肤品及化妆品的在线检测和监督工作需要借助于现代分析技术,其中拉曼光谱是无损伤检测分子结构和主要官能团信息的重要手段之一,因此开展拉曼光谱技术检测护肤品中防腐剂含量的问题具有很高的实用潜力和优势。

本文提出一种基于纳米银颗粒的表面增强拉曼光谱方法结合粒子群优化反向传播神经网络算法的组合技术,开展了苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂的典型拉曼光谱实验,基于理论计算分析了实验光谱特征峰的振动归属参考,建立了多种防腐剂的定量分析模型,为护肤品的在线诊断和抽样检测提供了一种可靠的技术方法。

## 1 技术及方法

### 1.1 拉曼光谱装置

拉曼光谱装置为爱万提斯公司生产的近红外拉曼光谱便携系统,其核心由激光器、光谱采集模块和拉曼探头组成,其中拉曼探头携带两根光纤分别与激光器和光谱采集模块相接。激光器的波长为785 nm,光谱探测范围为 $100 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ ,光谱分辨率最高为 $6 \text{ cm}^{-1}$ ,激光输出功率可调(最大值为500 mW),积分时间可调(1.1 ms ~ 10 min)。拉曼探头通过机械臂调整高度或与探测目标的距离,单条光谱的积分时间为1000 ms,每种

防腐剂随机探测 10 条光谱。

### 1.2 防腐剂及纳米增强颗粒

本文研究的防腐剂主要包括苯甲醇、苯氧乙醇、尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯,这些防腐剂分别采购自天津市华盛化学试剂有限公司、上海同顶实业有限公司、浙江圣效化学品有限公司、河南祥意商贸有限公司以及正宏生物科技有限公司。表 1 为 5 种防腐剂的分子结构。

纳米增强颗粒:表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)以电磁增强和电荷转移增强为主,其中电磁增强受到金属纳米结构(大小、形貌等)的影响。本研究分别对比了直径为 50、100、150 及 200 nm 的球形银纳米颗粒的增强效果。

本研究使用的爽肤水为黛珂植物韵律爽肤水(清爽版),配方表中不含有防腐剂,因此为了验证本文提出的方法的可靠性,通过人工模拟添加防腐剂的策略进行定量分析。由于苯甲醇和苯氧乙醇为液体,而尼泊金甲酯、尼泊金乙酯和尼泊金丙酯为固体粉末,因此液体和固体粉末按照表 2 和表 3 的配比方式进行模拟样本的制备。液体样本制

备过程中采用大龙移液器进行精准配制,固体粉末样本制备过程中采用高精度的电子秤进行精准配制,每种浓度各单独配制 10 个样本。

表 1 防腐剂分子结构

Table 1 Molecular structure of preservatives

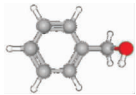
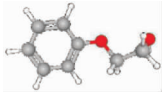
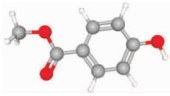
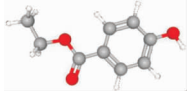
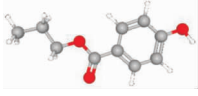
中文	英文	分子建模
苯甲醇	Benzyl Alcohol	
苯氧乙醇	Phenoxyethanol	
尼泊金甲酯	Methylparaben	
尼泊金乙酯	Ethylparaben	
尼泊金丙酯	Propylparaben	

表 2 液体防腐剂添加爽肤水的配方成分表

Table 1 Ingredients table of liquid preservatives added to toner formula

序号	苯甲醇/(ml)	爽肤水/(ml)	体积分数	序号	苯氧乙醇/(ml)	爽肤水/(ml)	体积分数
1	0.000	20.000	0.000	9	0.000	20.000	0.000
2	0.100	20.000	0.005	10	0.100	20.000	0.005
3	0.200	20.000	0.010	11	0.200	20.000	0.010
4	0.300	20.000	0.015	12	0.300	20.000	0.015
5	0.400	20.000	0.020	13	0.400	20.000	0.020
6	0.500	20.000	0.024	14	0.500	20.000	0.024
7	0.600	20.000	0.029	15	0.600	20.000	0.029
8	0.700	20.000	0.034	16	0.700	20.000	0.034

表 3 固体防腐剂添加爽肤水的配方成分表

Table 1 Ingredients table of solid preservatives added to toner formula

序号	尼泊金甲酯/(mg)	爽肤水/(ml)	浓度/(mg/ml)	序号	尼泊金乙酯/(mg)	爽肤水/(ml)	浓度/(mg/ml)	序号	尼泊金丙酯/(mg)	爽肤水/(ml)	浓度/(mg/ml)
1	0.000	20.000	0.000	9	0.000	20.000	0.000	17	0.000	20.000	0.000
2	0.050	20.000	0.002	10	0.050	20.000	0.002	18	0.050	20.000	0.002
3	0.100	20.000	0.005	11	0.100	20.000	0.005	19	0.100	20.000	0.005
4	0.150	20.000	0.007	12	0.150	20.000	0.007	20	0.150	20.000	0.007
5	0.200	20.000	0.010	13	0.200	20.000	0.010	21	0.200	20.000	0.010
6	0.250	20.000	0.012	14	0.250	20.000	0.012	22	0.250	20.000	0.012
7	0.300	20.000	0.015	15	0.300	20.000	0.015	23	0.300	20.000	0.015
8	0.350	20.000	0.017	16	0.350	20.000	0.017	24	0.350	20.000	0.017

### 1.3 粒子群算法优化反向传播神经网络

粒子群优化算法(Particle Swarm Optimization, PSO)是一种模拟鸟群觅食行为的智能优化

方法。该算法通过粒子之间的协作与竞争来寻找最优解<sup>[8-9]</sup>。反向传播神经网络(Backpropagation Neural Network, BP)是一种常用的前馈神经网络。

络,适合处理多种复杂的非线性问题<sup>[10-12]</sup>。然而, BP 神经网络在训练时容易陷入局部最优解,且收敛速度相对较慢。将 PSO 算法应用于 BP 神经网络的权重和阈值优化,可以增强网络的全局搜索能力,并提高训练效率。BP 神经网络包括输入层、隐藏层和输出层,各层之间的数学表达式如式(1)、(2)及(3)所示:

输入层至隐藏层的数学表达式为:

$$h_j = f\left(\sum_{i=1}^n \omega_{ji}^{(1)} x_i + \theta_j^{(1)}\right) \quad (1)$$

其中,  $x_i$  是输入节点,  $\omega_{ji}^{(1)}$  是输入层到隐藏层的权重,  $\theta_j^{(1)}$  是隐藏层偏置,  $f(\cdot)$  是激活函数。

隐藏层至输出层的数学表达式为:

$$y_k = f\left(\sum_{j=1}^m \omega_{kj}^{(2)} h_j + \theta_k^{(2)}\right) \quad (2)$$

其中,  $\omega_{kj}^{(2)}$  是隐藏层到输出层的权重,  $\theta_k^{(2)}$  是输出层偏置。

误差计算的数学表达式为:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^l (y_k - d_k)^2 \quad (3)$$

其中,  $d_k$  是目标输出,  $y_k$  是 BP 网络的实际输出。

PSO 优化 BP 神经网络过程包括初始化、适应度评估、粒子位置和速度更新以及迭代。随机初始化粒子群是初始化 BP 神经网络的权重和阈值,并计算每个粒子的适应度(网络误差)。根据粒子的历史最佳位置和全局最优位置,不断更新粒子速度和位置。通过迭代不断重复评估和更新过程,直至达到设定参数。PSO 优化 BP 神经网络具有快速收敛的优势,且可以避免陷入局部最优的缺陷。

## 2 结果与讨论

### 2.1 防腐剂拉曼光谱

基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)对 5 种防腐剂的振动光谱进行了预测,使用 Gaussian 软件采用 B2LYP/6-31+G(d,p) 基组对 5 种结构优化后的防腐剂分子进行振动光谱预测,预测结果如图 1 所示。尼泊金甲酯、尼泊金乙酯以及尼泊金丙酯在分子结构中具有很高的相似性,因此其拉曼光谱的特征峰信息也很相似。

使用便携式拉曼光谱仪测试 5 种防腐剂的拉曼光谱,使用机械臂调整拉曼探头焦点与探测目标的位置,单条光谱的积分时间为 1000 ms,每种

防腐剂随机探测 10 条光谱并取平均值,实验结果如图 2 所示。对比图 1 和图 2 可以发现 DFT 理论计算结果和实验测量存在较大差异。其中理论计算与实验测量之间存在显著差异的主要原因包括理论模型的近似程度、分子构型的不同、温度和环

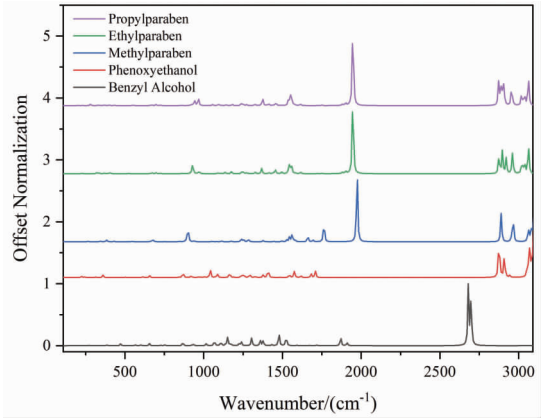


图 1 5 种防腐剂的理论计算的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of theoretical calculations for 5 preservatives

境的影响,以及基态与激发态之间的耦合等。DFT 所采用的交换-关联泛函可能无法准确捕捉某些特定系统的电子相互作用,而不同的泛函(例如 B3LYP、PBE 等)可能会导致不同的结果。DFT 计算通常基于最稳定构型,而实验中的样品可能会以多种构型或异构体存在,特别是在溶液中。溶剂效应也可能对实验结果产生影响,如果在 DFT 计算中未考虑到溶剂的作用,结果可能出现偏差。此外,分子可能会经历更为复杂的振动耦合,从而影响拉曼信号的强度和位置。

### 2.2 表面增强效应对比

为了对比直径为 50、100、150 及 200 nm 的球

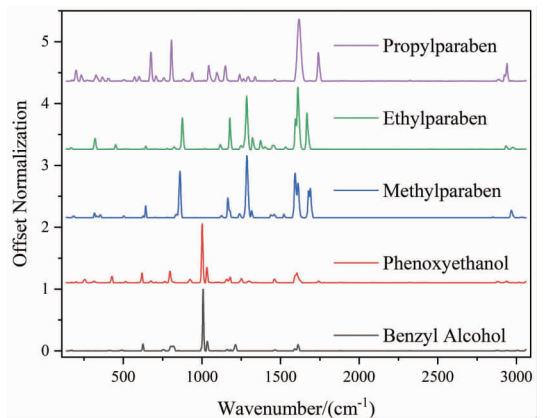


图 2 5 种防腐剂的实测拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra measured for 5 preservatives

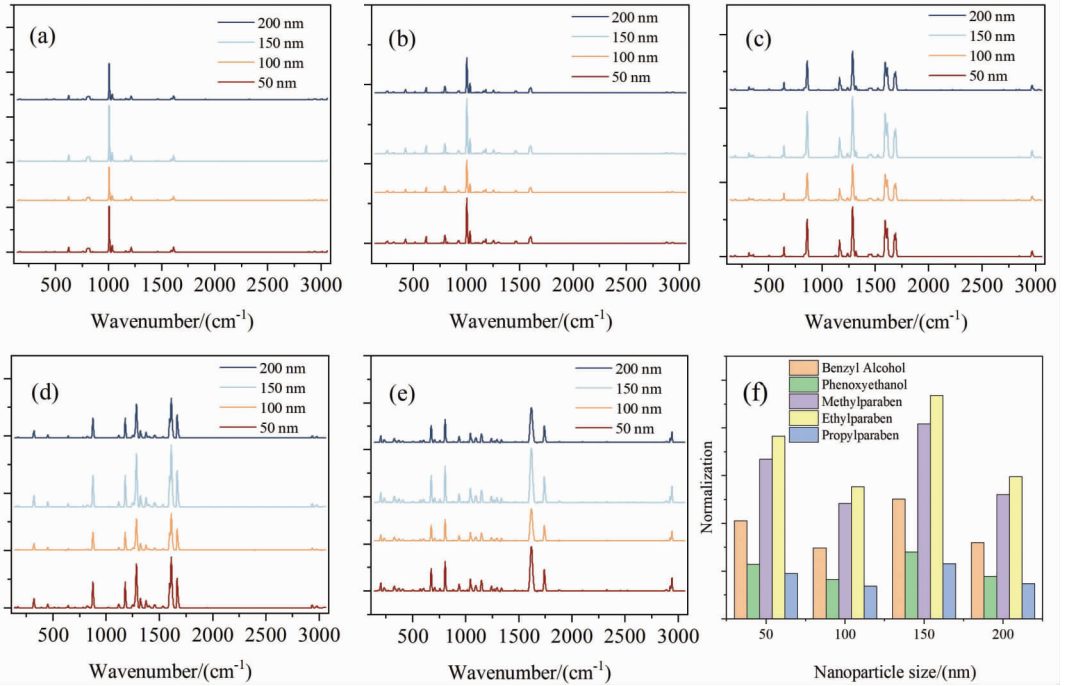


图 3 不同球形银纳米颗粒的增强效果

Fig. 3 Enhancement effect of different spherical silver nanoparticles

形银纳米颗粒的增强效果。将液体防腐剂体积浓度分数为 0.034 和固体防腐剂体浓度为 0.017 mg/ml 的样本分别与球形银纳米颗粒胶体混合进行

SERS 测试,结果如图 3 所示。图 3 表明不同粒径的球形银纳米颗粒均实现了低浓度防腐剂的拉曼光谱信号增强,其中图 3(a)为苯甲醇,图 3(b)为苯

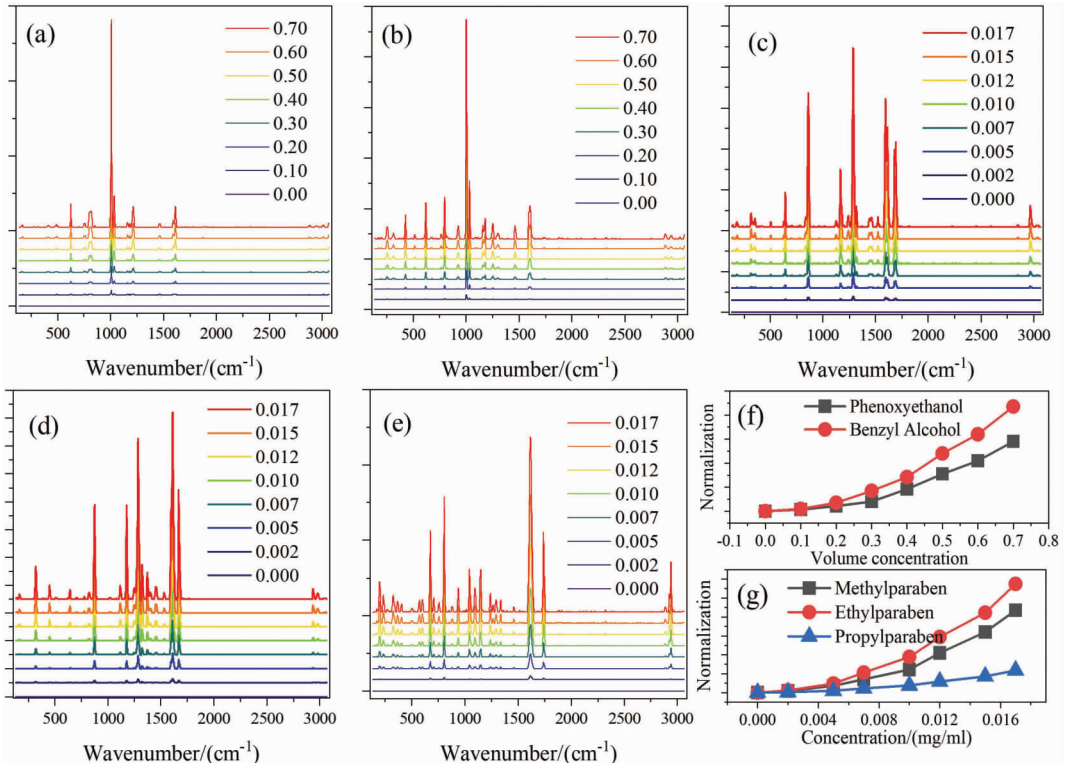


图 4 爽肤水添加不同含量防腐剂的平均 SERS

Fig. 4 Average SERS of different preservatives in toner

氧乙醇的 SERS,图 3(c)为尼泊金甲酯的 SERS,图 3(d)为尼泊金乙酯的 SERS,图 3(e)为尼泊金丙酯的 SERS,图 3f 为 SERS 强度随颗粒尺寸的变化柱状图,五种防腐剂分别选用的最强峰强位为  $1007, 1001, 1285, 1285, 1617 \text{ cm}^{-1}$ 。图 3 表明  $150 \text{ nm}$  粒径的纳米增强颗粒是 4 种不同粒径中增强最优的。

### 2.3 不同含量防腐剂的爽肤水 SERS

两种液体防腐剂和三种粉末防腐剂分别以表 2 和表 3 的浓度添加进爽肤水中并进行 SERS 测试。由于每种浓度独立制备 10 个样本,每个样本采集 10 条 SERS,取每种浓度所有样本产生的 SERS 平均光谱进行对比,结果如图 4 所示。图 4 说明了不同防腐剂浓度与 SERS 光谱强度呈正相关性,即随着防腐剂浓度的增加,SERS 特征峰强也随之增强。图 4(a)为不同浓度苯甲醇混合爽肤水的 SERS 平均光谱,图 4(b)为不同浓度苯氧乙醇混合爽肤水的 SERS 平均光谱,图 4(c)为不同浓度尼泊金甲酯混合爽肤水的 SERS 平均光谱,图 4(d)为不同浓度尼泊金乙酯混合爽肤水的 SERS 平均光谱,图 4(e)为不同浓度尼泊金丙酯混合爽肤水的 SERS 平均光谱,图 4(f)和图 4(g)分别为不同浓度苯甲醇、苯氧乙醇、尼泊金甲酯、尼泊金乙酯和尼泊金丙酯混合爽肤水的 SERS 位于  $1007 \text{ cm}^{-1}, 1001 \text{ cm}^{-1}, 1285 \text{ cm}^{-1}, 1285 \text{ cm}^{-1}, 1617 \text{ cm}^{-1}$  附近峰强随浓度变化曲线。

### 2.4 PSO-BP 定量模型

五组模拟样本各获取了 800 条 SERS 光谱,可

以分别构建 5 个防腐剂定量分析模型,分别为苯甲醇 PSO-BP 定量模型、苯氧乙醇 PSO-BP 定量模型、尼泊金甲酯 PSO-BP 定量模型、尼泊金乙酯 PSO-BP 定量模型以及尼泊金丙酯 PSO-BP 定量模型。将 800 条光谱组成的光谱数据集按照 9 : 1 的比例随机划分训练集和测试集并采用“留一验证”(Leave one out cross validation, LOOCV)方法测试模型。PSO 适应度进化曲线如图 5 所示。

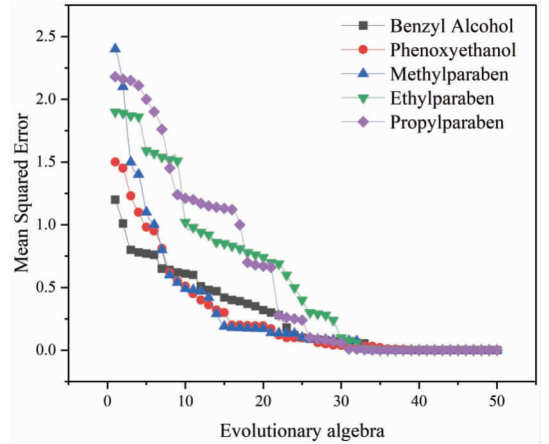


图 5 PSO 适应度进化曲线

Fig. 5 PSO fitness evolution curve

图 6 为苯甲醇 PSO-BP 定量模型的预测,其中图 6(a)为训练集预测结果,  $R^2 = 0.9828, \text{RMSE} = 2.097 \times 10^{-6}$ ;图 6(b)为验证集预测结果,  $R^2 = 0.9828, \text{RMSE} = 2.101 \times 10^{-6}$ ;图 6c 为测试集预测结果,  $R^2 = 0.9804, \text{RMSE} = 2.398 \times 10^{-6}$ 。

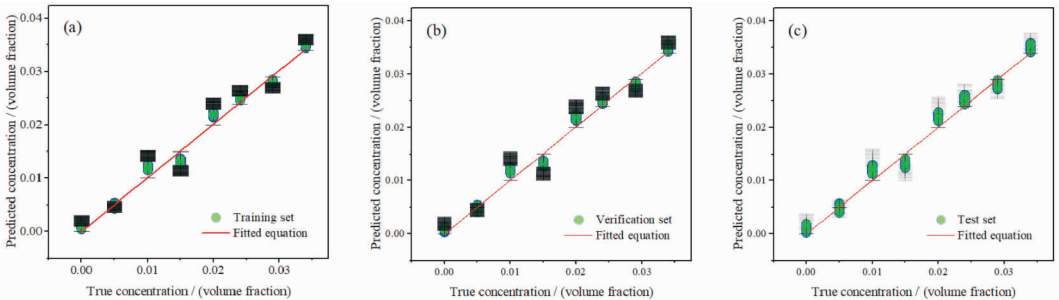


图 6 苯甲醇 PSO-BP 定量模型预测。(a)训练集预测,(b)交叉验证预测,(c)测试集预测

Fig. 6 PSO-BP quantitative model prediction of benzyl alcohol. (a) Training set prediction, (b) cross validation prediction, (c) test set prediction

图 7 为苯氧乙醇 PSO-BP 定量模型的预测,其中图 7(a)为训练集预测结果,  $R^2 = 0.9809, \text{RMSE} = 2.338 \times 10^{-6}$ ;图 7(b)为验证集预测结果,  $R^2 = 0.9807, \text{RMSE} = 2.363 \times 10^{-6}$ ;图 7(c)为测试集预测结果,  $R^2 = 0.9793, \text{RMSE} = 2.541 \times 10^{-6}$ 。

图 8 为尼泊金甲酯 PSO-BP 定量模型的预测,其中图 8(a)为训练集预测结果,  $R^2 = 0.9829, \text{RMSE} = 5.522 \times 10^{-6}$ ;图 8(b)为验证集预测结果,  $R^2 = 0.9825, \text{RMSE} = 5.671 \times 10^{-6}$ ;图 8(c)为测试集预测结果,  $R^2 = 0.9764, \text{RMSE} = 7.669 \times$

$10^{-6}$ 。

图 9 为尼泊金乙酯 PSO-BP 定量模型的预测, 其中图 9(a) 为训练集预测结果,  $R^2 = 0.9556$ ,  $RMSE = 1.433 \times 10^{-6}$ ; 图 9(b) 为验证集预测结果,  $R^2 = 0.9538$ ,  $RMSE = 1.491 \times 10^{-6}$ ; 图 9(c) 为测试集预测结果,  $R^2 = 0.9518$ ,  $RMSE = 1.555 \times 10^{-6}$ 。

图 10 为尼泊金丙酯 PSO-BP 定量模型的预测, 其中图 10(a) 为训练集预测结果,  $R^2 = 0.9845$ ,

$RMSE = 5.015 \times 10^{-6}$ ; 图 10(b) 为验证集预测结果,  $R^2 = 0.9818$ ,  $RMSE = 5.874 \times 10^{-6}$ ; 图 10(c) 为测试集预测结果,  $R^2 = 0.9802$ ,  $RMSE = 6.385 \times 10^{-6}$ 。

通过图 6~图 10 的 PSO-BP 定量分析模型的预测对比可以发现基于 PSO-BP 算法组合 SERS 可满足对苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂混合爽肤水的浓度预测。

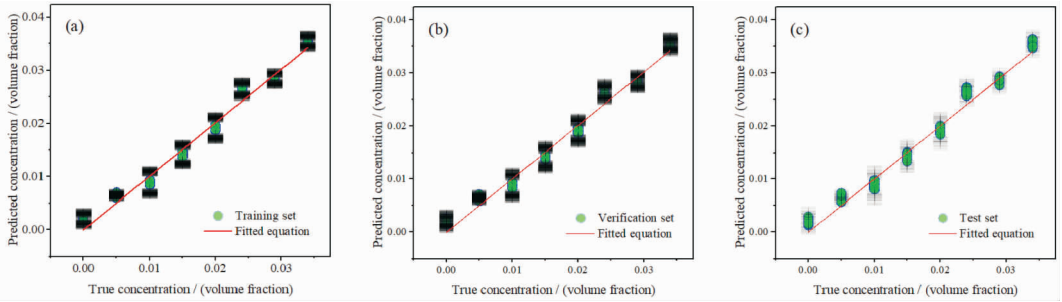


图 7 苯氧乙醇 PSO-BP 定量模型预测。(a) 训练集预测, (b) 交叉验证预测, (c) 测试集预测

Fig. 7 PSO-BP quantitative model prediction of phenoxyethanol. (a) Training set prediction, (b) cross validation prediction, (c) test set prediction

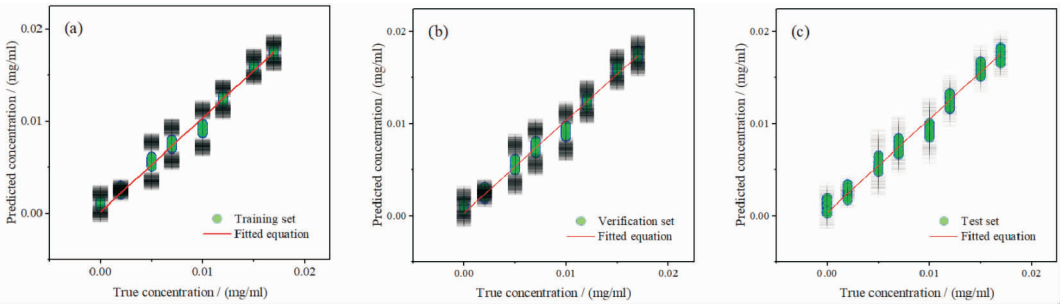


图 8 尼泊金甲酯 PSO-BP 定量模型预测。(a) 训练集预测, (b) 交叉验证预测, (c) 测试集预测

Fig. 8 PSO-BP quantitative model prediction of methylparaben. (a) Training set prediction, (b) cross validation prediction, (c) test set prediction

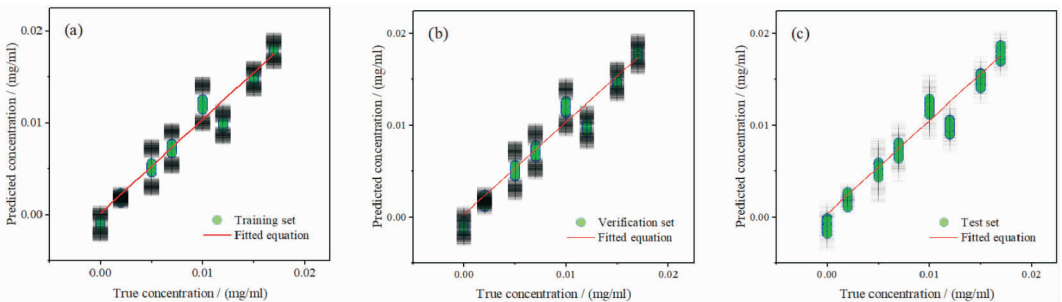


图 9 尼泊金乙酯 PSO-BP 定量模型预测。(a) 训练集预测, (b) 交叉验证预测, (c) 测试集预测

Fig. 9 PSO-BP quantitative model prediction of ethylparaben. (a) Training set prediction, (b) cross validation prediction, (c) test set prediction

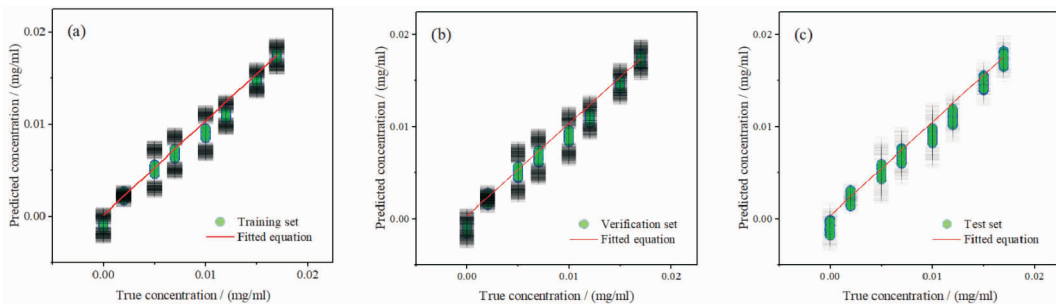


图 10 尼泊金丙酯 PSO-BP 定量模型预测。(a) 训练集预测, (b) 交叉验证预测, (c) 测试集预测

Fig. 10 PSO-BP quantitative model prediction of propylparaben. (a) Training set prediction, (b) cross validation prediction, (c) test set prediction

## 2.5 低浓度防腐剂测试

为验证 PSO-BP 算法组合 SERS 技术在低浓度防腐剂定量预测性能, 确保模型的有效性和泛化能力。图 11 为 5 种添加剂低浓度 PSO-BP 定量模型预测, 其中图 11(a) 为 PSO-BP 算法对苯甲醇和苯氧乙醇低浓度的预测表现, 图 11(b) 为 PSO-BP 算法对尼泊金甲酯、尼泊金乙酯和尼泊金丙酯低浓度的预测表现。低浓度防腐剂测试结果表明 PSO-BP 算法组合 SERS 技术仍可以提取添加剂

的拉曼光谱特征信息, 但其预测性能表现一般, 导致这种显现的主要因素有两方面: 一是在低浓度防腐剂的光谱表征上拉曼光谱包含的防腐剂分子信息较少, 不足以提供足够的信号特征; 二是在低浓度防腐剂样本制备过程中, 小剂量的浓度偏差引起了不可避免的误差。结合本文整体的研究结果可确定 PSO-BP 算法组合 SERS 技术具有应用于定量分析护肤品防腐剂的性能。

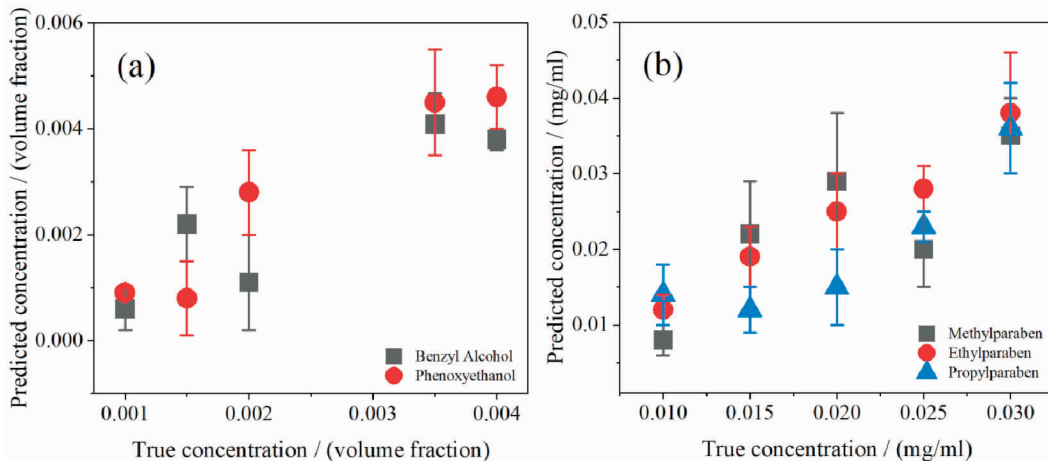


图 11 5 种添加剂低浓度 PSO-BP 定量模型预测。(a) 苯甲醇和苯氧乙醇, (b) 尼泊金甲酯、尼泊金乙酯和尼泊金丙酯

Fig. 11 Low concentration PSO-BP quantitative model prediction of 5 additives. (a) benzyl alcohol and phenoxyethanol, (b) methylparaben, ethylparaben, and propylparaben

## 3 结论

近年来, 消费者对护肤产品的“纯天然”或“无添加”的偏爱和追捧, 市场上推出了众多“无添加”的护肤品产品, 这为相关职能部门的一线执法质检提出了新挑战, 本研究重点关注苯甲醇、苯氧乙醇等防腐剂混合爽肤水的快检问题, 提出一种基于 PSO-BP 算法组合 SERS 实现爽肤水中防腐剂

含量预测的基础研究工作, PSO-BP 模型对测试集的最优预测结果为  $R^2$  是 0.9518, RMSE 是  $7.669 \times 10^{-6}$ 。研究结果表明 SERS 技术结合 PSO-BP 模型是一种高效、无损伤非接触式的理想工具, 研究表明 SERS 结合 PSO-BP 模型在护肤品防腐剂检测的领域中具有广阔的应用前景, 为后续的一线执法应用提供了方法学参考。

## 参考文献

- [1] 束雅春,李丹婷,李静,等.基于全球专利视角下的中药护肤品相关研究的可视化分析[J].中草药,2022,53(21):6832-6839. (Shu Y C, Li D T, Li J, et al. Visualization and analysis of research related to traditional Chinese medicine skin care products based on global patent perspective [J]. Chinese Herbal Medicine, 2022, 53(21): 6832-6839.)
- [2] 程文静,张佳婵,杨依林,等.市售护肤品防腐剂使用情况调查及未来发展趋势探究[J].日用化学工业,2021,51(07):679-685. (Cheng W J, Zhang J C, Yang Y L, et al. Investigation on the use of preservatives in commercially available skin care products and future development trend [J]. Daily Chemical Industry, 2021, 51(07): 679-685.)
- [3] 付思源,姜红,隋彦博,等.傅里叶变换红外光谱法结合化学计量学对护肤品的检验研究[J].中国测试,2024,50(02):73-78. (Fu S Y, Jiang H, Sui Y B, et al. Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometrics for skin care products [J]. China Test, 2024, 50(02): 73-78.)
- [4] 张雯,杨莹,庞贝妮.表面增强拉曼光谱法快速检测化妆品中防腐剂[J].实验室检测,2024,2(02):5-9. (Zhang W, Yang Y, Pang B N. Rapid detection of preservatives in cosmetics by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Laboratory Testing, 2024, 2(02): 5-9.)
- [5] 荆军凯,喻艳超,由君,等.三芳胺类荧光探针合成及对化妆品中 $Hg^{2+}$ 的检测[J].化学研究与应用,2023,35(04):759-765. (Jing J K, Yu Y C, You J, et al. Synthesis of triarylamine fluorescent probes and detection of  $Hg^{2+}$  in cosmetics [J]. Chemical Research and Application, 2023, 35(04): 759-765.)
- [6] 方方,尚姝,冯钰淞,等.基于表面增强-差分拉曼光谱联用技术快速检测化妆品中唑类抗真菌药物[J].分析试验室,2023,42(03):362-367. (Fang F, Shang S, Feng Y S, et al. Rapid detection of azole antifungal drugs in cosmetics based on surface-enhanced differential Raman spectroscopy [J]. Analytical Laboratory, 2023, 42(03): 362-367.)
- [7] 张慧,王书涛,张立娟,等.三维荧光光谱结合四线性分解算法测定化妆品中的酚酸类物质[J].光谱学与光谱分析,2020,40(02):506-511. (Zhang H, Wang S T, Zhang L J, et al. Determination of phenolic acids in cosmetics by three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with quadratic linear decomposition algorithm [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(02): 506-511.)
- [8] Wang D, Tan D, Liu L. Particle swarm optimization algorithm: an overview [J]. Soft computing, 2018, 22(2): 387-408.
- [9] Gad A G. Particle swarm optimization algorithm and its applications: a systematic review [J]. Archives of computational methods in engineering, 2022, 29(5): 2531-2561.
- [10] Wythoff B J. Backpropagation neural networks: a tutorial [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1993, 18(2): 115-155.
- [11] Wibawa A P, Utama A B P, Lestari W, et al. Mean-Median Smoothing Backpropagation Neural Network to Forecast Unique Visitors Time Series of Electronic Journal [J]. Journal of Applied Data Sciences, 2023, 4(3): 163-174.
- [12] 张凯萍,李国霞.基于反向传播神经网络结合便携式拉曼光谱特级初榨橄榄油掺假定量分析[J].光散射学报,2023,35(1):64-70. (Zhang K, Li G. Quantitative analysis of adulteration in extra virgin olive oil based on back propagation neural network and portable raman spectroscopy [J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2023, 35(1): 64-70.)