

应用导数荧光光谱和概率神经网络鉴别合成色素^{*}

陈国庆 吴亚敏 魏柏林 刘慧娟 高淑梅 孔 艳 朱 拓[†]

(江南大学理学院, 无锡 214122)

(2009 年 10 月 26 日收到; 2009 年 11 月 16 日收到修改稿)

实验测量了食品色素胭脂红、苋菜红、诱惑红和工业色素苏丹红 IV 溶液分别在波长为 300, 400, 440 和 380 nm 的光激发下产生的荧光光谱. 对这 4 种红色素的各 8 个溶液样本选取 60 个发射波长值所对应的荧光强度作为网络特征参数, 训练、建立概率神经网络. 据此, 对 32 个色素溶液样本进行种类识别. 为解决原始荧光光谱重叠造成识别准确率不高的问题, 应用导数荧光光谱, 将二阶导数光谱数据作为网络特征参数, 建立网络, 进行识别, 识别准确率达 100%. 由此, 提出了应用二阶导数荧光光谱结合概率神经网络对合成色素方便、快捷、准确地进行种类鉴别的新方法, 为食品安全监管提供支持.

关键词: 合成色素, 荧光光谱, 概率神经网络, 种类鉴别

PACC: 7855, 3350D

1. 引 言

作为必不可少的添加剂, 合成食品色素一直被广泛用于食品工业. 合成食品色素大多存在一定的毒性, 必须按国家法规严格控制其使用品种、使用范围及最高剂量等, 才能保障其安全性. 而工业色素即染料(如苏丹红等)毒性强、危害大, 严禁用于食品, 但由于其色泽鲜艳、稳定、廉价等原因常被违法使用, 由此产生的恶性食品安全事件在世界各国屡有发生, 食品安全问题引起人们的广泛关注^[1-3].

食品色素的检测, 即测定色素的含量, 鉴别色素的品种, 成为食品安全监管的重要方面. 检测色素常用的方法有色谱法、质谱法、色谱-质谱联用法、电化学法、分光光度法等^[4-14], 但以往这些方法主要用于对已知所含色素的含量的测定, 并没有涉及对色素种类的鉴别.

常见色素都是含有苯环或萘环等芳环或杂环的有机化合物, 是荧光物质^[15], 能应用荧光光谱技术进行分析、检测. 荧光技术具有灵敏度高、特异性好、方便快捷、需试样量少等优点, 因而得到广泛应用^[16-20]. 荧光光谱特性能准确、整体地反映物质特性, 具有指纹性. 但是, 有机分子的荧光光谱较为复

杂, 影响荧光光谱特性的因素多, 难以确立荧光光谱特性和物质特性之间的定量对应关系. 对于一些光谱有较多重叠的物质, 更难以直接利用其荧光光谱进行识别. 本文以胭脂红、苋菜红和诱惑红 3 种常用的食品色素和常被违法用于食品的工业色素苏丹红 IV 这 4 种红色素为对象, 实验测定荧光光谱, 通过比较原始、一阶导数、二阶导数光谱应用概率神经网络计算进行识别, 解决光谱重叠, 实现了 4 种红色素的准确鉴别.

2. 实 验

2.1. 实验试样

将国家标准物质研究中心提供的胭脂红、苋菜红、诱惑红和苏丹红 IV 4 种色素各自配制成浓度(含量)分别为 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 8 种溶液, 共 32 个试样.

2.2. 实验仪器和方法

应用美国 Roper Scientific 公司生产的 SP-2558 型多功能光谱测量系统, 分别选用波长为 300, 400, 440 和 380 nm 的光激发胭脂红溶液、苋菜红溶液、

^{*} 江苏省自然科学基金(批准号: BK2009066)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 200802950005)和江苏省教育厅基金(批准号: JH08-18, CX08B-088Z)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tzhu@jiangnan.edu.cn

诱惑红溶液和苏丹红 IV 溶液,测量其荧光光谱.

3. 实验结果与分析

3.1. 4 种色素的荧光光谱

胭脂红、苋菜红、诱惑红和苏丹红 IV 属于具有偶氮键和萘环结构的芳族化合物,分子中有芳环类荧光发色基团及荧光助色基团——OH,它们都是荧

光物质.实验测得这 4 种红色素溶液的荧光发射光谱如图 1 所示,横坐标为荧光波长 λ ,纵坐标为荧光相对强度 I .这 4 种色素溶液分别在短波长紫外光和紫外光激发下都能产生强的荧光,荧光范围较宽,胭脂红溶液有两个荧光峰,其余都是一个荧光峰,其荧光光谱特征明确,荧光范围、荧光峰值波长各不相同.具体荧光光谱特性参数如表 1,由于测得的不同浓度试样其荧光峰值波长略有差异,表 1 中给出的是中间值.

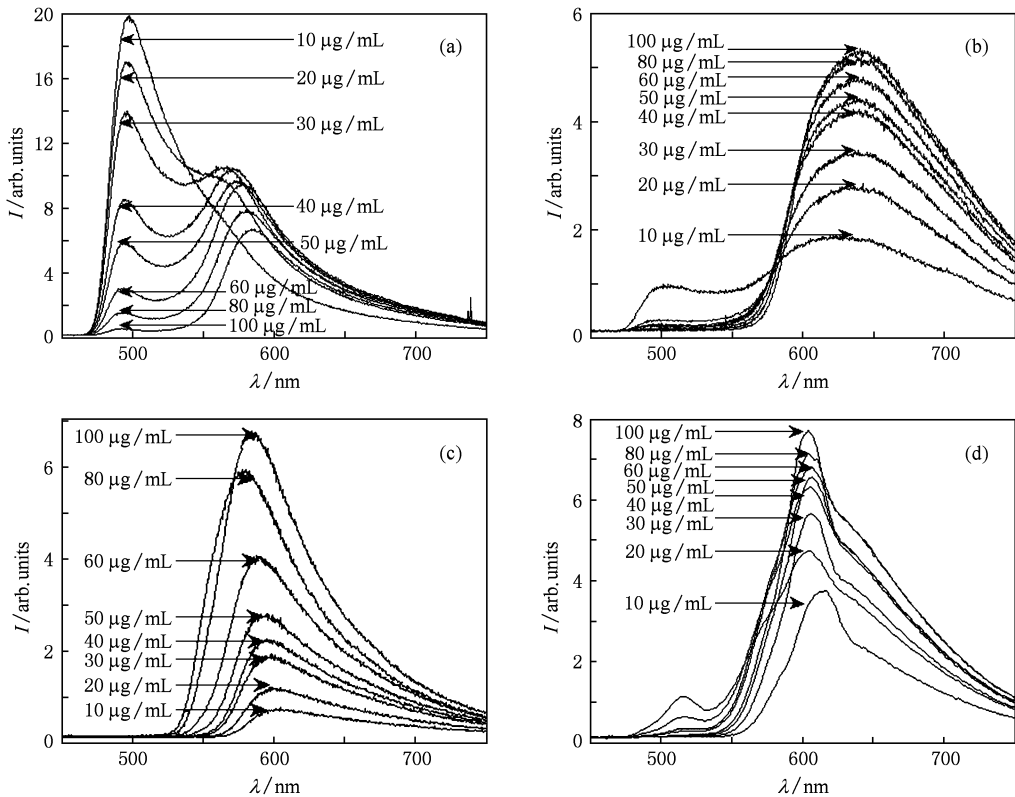


图 1 4 种红色素溶液的荧光光谱 (a)胭脂红, (b)苋菜红, (c)诱惑红, (d)苏丹红 IV

表 1 4 种色素荧光光谱特性

试样	激发波长/nm	荧光范围/nm	峰值波长/nm
胭脂红	300	470—720	495,575
苋菜红	400	580—750	640
诱惑红	440	530—750	590
苏丹红 IV	380	550—750	610

3.2. 用概率神经网络对 4 种色素的识别

3.2.1. 概率神经网络

概率神经网络 (PNN)是由径向基神经元和竞争神经元组建而成的一种前馈型神经网络,是基于

Bayes 分类准则的一种并行算法.概率神经网络应用概率统计思想,采用样本的先验概率和最优判定原则对新样本进行分类,其网络结构如图 2 所示^[21,22].

图 2 中, P 为输入向量 ($R \times 1$); R 为输入向量元素的数目; Q 为输入样本数目,即第一层 (径向基层) 神经元的数目; K 为输入样本类别的数目,即第二层 (竞争层) 神经元的数目; $a_{1,i}$ 为径向基层的输出向量 a_1 的第 i 个元素; W_1 为径向基层的权值 ($Q \times R$); b_i 为径向基层的阈值 ($Q \times 1$); W_2 为竞争层的权值 ($K \times Q$).

径向基层的传递函数为 Gauss 函数,可表示为

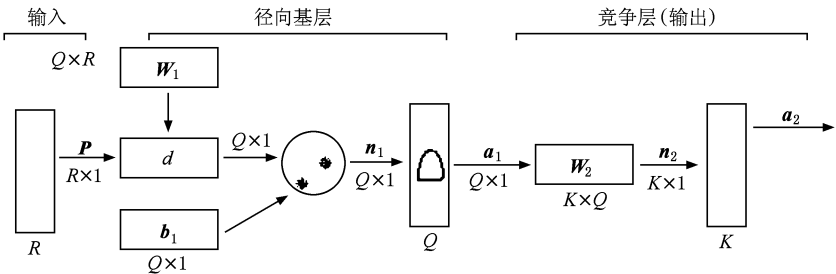


图 2 概率神经网络结构

$$f(x) = e^{-x^2}.$$
 (1)

径向基层第 i 个神经元的输入表示为

$$n_{1,i} = db_{1,i},$$
 (2)

其中, $b_{1,i}$ 为阈值 b_1 的第 i 个元素, d 为径向基层的权值与输入向量的 Euclid 距离, 可表示为

$$d = \|W_{1,i} - P\|,$$
 (3)

径向基层第 i 个神经元的输出表示为

$$a_{1,i} = e^{-(\|w_{1,i}-P\|b_{1,i})^2},$$
 (4)

其中, $W_{1,i}$ 为权值 W_1 的第 i 行向量.

竞争层的输入表示为

$$n_2 = W_2 a_1.$$
 (5)

网络的输出为

$$a_2 = g(n_2),$$
 (6)

其中, g 为竞争层的传递函数, 可使矩阵 n_2 的列向量中最大的元素对应输出为 1, 其余元素输出为 0.

PNN 具有强大的非线性识别能力, 且训练速度快, 不易收敛到局部极值点, 特别适合于求解分类、识别问题.

3. 2. 2. 基于常规荧光光谱的识别

直接对于这 4 种色素的荧光发射光谱, 在 450—745 nm 间每隔 5 nm 取一个点, 等间隔选取 60 个发射荧光波长所对应的荧光强度值, 得到 32 组, 每组 60 个光谱数据, 归一化后作为网络特征值. 取其中 31 组作为网络训练样本数据, 剩余的 1 组作为预测样本数据, 依次循环, 逐个对 32 组样本进行识别. 概率神经网络输入层神经元个数为 60, 即 60 个取定波长处的荧光强度值, 输出层神经元个数为 1, 即样本的种类. 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 (spread) 常数取为 0. 1.

应用上述训练好的概率神经网络, 进行识别预测, 对苏丹红 IV、苋菜红、胭脂红和诱惑红的识别率分别为 87. 5% , 87. 5% , 75% 和 87. 5% , 总识别准确率为 84. 4% .

3. 2. 3. 基于导数荧光光谱的识别

直接将原始荧光光谱数据作为网络样本数据进行分类识别预测, 预测准确度不高. 其原因是这 4 种红色素的原始荧光光谱有较严重的重叠. 图 3 将这 4 种色素的原始荧光光谱置于一个图中, 从中能明显地看出这点.

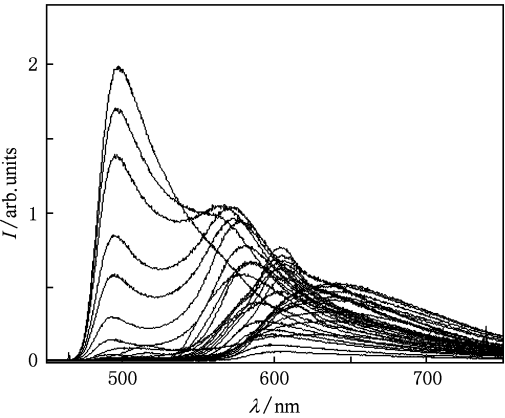


图 3 4 种红色素荧光光谱合并图

将原始荧光强度对荧光波长求一阶导数, 以此为纵坐标, 仍以荧光波长为横坐标, 即得一阶导数荧光光谱. 通过求导, 使谱带变锐、带宽变窄, 且随求导阶数的增加, 谱带变得更锐、带宽变得更窄, 因此, 导数荧光光谱能较好地解决光谱重叠问题. 我们对 4 种色素的一阶导数荧光光谱用上述同样的方法取得光谱数据, 即选定的发射荧光波长所对应的荧光强度对荧光波长的一阶导数值作为网络样本数据, 进行概率神经网络训练和识别预测, 对上述 4 种红色素的识别率分别为 100% , 87. 5% , 87. 5% 和 100% , 总识别准确率为 93. 8% , 得到了提高. 再计算得出二阶导数荧光光谱, 据此, 进行概率神经网络训练和识别预测, 识别准确率均为 100% , 实现了准确识别.

4. 结 论

合成食品色素胭脂红、苋菜红、诱惑红和非食品色素苏丹红Ⅳ都是荧光物质,在波长 400 nm 左右的光激发下,能产生强的荧光.实验测得这 4 种红色素各 8 种浓度的溶液试样的荧光光谱,提取荧光光谱数据,据此,建立了用于种类识别的 PNN,对这 4 种色素溶液样本进行识别预测,由于其原始荧光光

谱有较严重的重叠,识别准确率较低为 84.4%.应用一阶和二阶导数荧光光谱解决荧光光谱重叠问题,尤其是以二阶导数荧光光谱数据为概率神经网络样本数据,对这 4 种色素的识别准确率达到 100%.该方法将二阶导数荧光光谱分析的优点和概率神经网络的优势相结合,方便、快捷地实现了 3 种食品色素和 1 种非食品色素的准确识别.该方法同样适用于其他色素等荧光物食品添加剂的识别,可为食品安全领域的技术进步提供帮助.

[1] Pang N N, Bai Y, Liu H W 2009 *Univ. Chem.* **24** 24 (in Chinese) [庞楠楠、白玉、刘虎威 2009 大学化学 **24** 24]

[2] Ma W, Fu L, Liu S F, Zeng Q C, Xu S W, Wang H B 2008 *Sci. Technol. Food Indust.* **29** 198 (in Chinese) [马微、付丽、刘世福、曾庆才、许世伟、王海波 2008 食品工业科技 **29** 198]

[3] Zhao G H, Zhang P Z 2009 *Food Res. Develop.* **30** 135 (in Chinese) [赵广河、张培正 2009 食品研究与开发 **30** 135]

[4] Florian C S, Jan T, Reinhold C 2006 *Food Chem.* **94** 296

[5] Gergely C K, Esther F, Tibor C, Juan A V 2000 *J. Chromatograph. A* **896** 61

[6] Sacide A, Suna T 2002 *J. Food Compos. Analys.* **15** 667

[7] Pedro L L A, Leticia L M, Luis M D L R 2002 *Electroanalysis* **14** 197

[8] Erdal D, Emine B, Murat K, Feyyaz O 2002 *Talanta* **58** 579

[9] Katerina S M, Christina F S, Nikolaos S T 2007 *Analyt. Chim. Acta* **583** 103

[10] Joseph S 2000 *J. Chromatograph. A* **880** 129

[11] Panagiotis A, Charlotta T 2008 *Talanta* **74** 1218

[12] Chailapakul O, Wonsawat W, Siangproh W, Grudpan K, Zhao Y F, Zhu Z W 2008 *Food Chem.* **109** 876

[13] Florin S, Augustin C M, Costel S 2008 *J. Chromatograph. A* **1188** 295

[14] María J C, Agustina V S, Natalia E L, Mariano G, Maria S D N, Beatriz S F B, Héctor C G 2009 *J. Chromatograph. A* **1216** 7063

[15] Chen G Q, Wu Y M, Wang J, Zhu T, Gao S M 2009 *Spectrosc. Spectr. Analys.* **29** 2518 (in Chinese) [陈国庆、吴亚敏、王俊、朱拓、高淑梅 2009 光谱学与光谱分析 **29** 2518]

[16] Liu Y, Song C Y, He W L, Luo X S, Lu J, Ni X W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2962 (in Chinese) [刘莹、宋春元、何文亮、骆晓森、陆建、倪晓武 2007 物理学报 **56** 2962]

[17] Liu Y, Song C Y, Luo X S, Lu J, Ni X W 2007 *Chin. Phys.* **16** 1300

[18] Peng Y, Li S F, Zhang Q Y, Li Y G, Xu L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7286 (in Chinese) [彭扬、李善锋、张庆瑜、李毅刚、徐雷 2007 物理学报 **56** 7286]

[19] Zhang Z G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5823 (in Chinese) [张治国 2008 物理学报 **57** 5823]

[20] Liu Y, Ni X W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3572 (in Chinese) [刘莹、倪晓武 2009 物理学报 **58** 3572]

[21] Specht D F 1990 *Neur. Network.* **3** 109

[22] Shen M J 2009 *J. Math. Med.* **22** 92 (in Chinese) [申明金 2009 数理医药学杂志 **22** 92]

Identification of synthetic colors using derivative fluorescence spectroscopy and probabilistic neural networks^{*}

Chen Guo-Qing Wu Ya-Min Wei Bai-Lin Liu Hui-Juan Gao Shu-Mei Kong Yan Zhu Tuo[†]

(*School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

(Received 26 October 2009; revised manuscript received 16 November 2009)

Abstract

Excited respectively by the light with wavelengths of 300, 400, 440 and 380 nm, the fluorescence spectra of synthetic food color ponceau 4R, amaranth, allurea red and industrial dye Sudan IV have been measured. For each sample, 60 emission wavelength values were selected. The fluorescence intensity corresponding to the selected wavelength was used as the network characteristic parameters, a probabilistic neural network for kind identification was trained and constructed. It was employed to identify the 32 kinds of color solution samples. Because the fluorescence spectra of these colors overlap, the identification rate is low. In order to solve this problem, a derivative fluorescence spectroscopy was introduced. The derivative fluorescence data was used as the network characteristic parameters, a probabilistic neural network was constructed and was employed to identify colors. The identification rate is up to 100%. Based on this, a new method is presented, which combines the derivative fluorescence spectroscopy and probabilistic neural network, and can identify synthetic colors easily, quickly and accurately. This method can provide support for food safety supervision and management.

Keywords: synthetic colors, fluorescence spectra, probabilistic neural network, kind identification

PACC: 7855, 3350D

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2009066), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 200802950005), and the Fund of Educational Committee of Jiangsu Province, China (Grant Nos. JH08-18, CX08B-088Z).

[†] Corresponding author. E-mail: tzhu@jiangnan.edu.cn