

运用模拟 UV 数据的 KICA-SVR 模型 同时测定饮料中多种色素的含量

王国庆¹, 弓丽华¹, 王素方², 孙晓丽¹, 董春红³, 符德学³

- (1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河南出入境检验检疫局 技术中心, 河南 郑州 450003;
3. 焦作大学 怀药工程研究中心, 河南 焦作 454003)

摘要:在模拟水性饮料和实际饮料样品中加入不同种类和含量的色素,运用核独立成分分析(KICA)法提取样品的紫外-可见(UV)光谱数据中独立组分(IC)信息,以IC的系数矩阵进行支持向量回归(SVR)处理并建立UV-KICA-SVR模型,用于直接预测各种色素的含量.用此方法测定水性饮料中柠檬黄、日落黄、诱惑红、苋菜红、胭脂红和亮蓝6种色素的含量,相对标准偏差分别为1.5%,2.2%,2.0%,2.5%,2.6%和1.2%,检测限分别为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词:紫外-可见分光光度法;核独立成分分析;支持向量回归;色素含量

中图分类号:TS207.3;O65 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.02.004

Simultaneous determination of multiple food colorants content in beverages based on KICA-SVR model of simulated UV data

WANG Guo-qing¹, GONG Li-hua¹, WANG Su-fang², SUN Xiao-li¹, DONG Chun-hong³, FU De-xue³

- (1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Technology Center, He'nan Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhengzhou 450003, China;
3. Research Center of Huaiqing Chinese Medicine, Jiaozuo University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: By extraction of the independent components (IC) from the ultraviolet-visible (UV) spectrum of simulated mixtures of food colorants dissolved in water and beverage using kernel independent component analysis (KICA), the UV-KICA-SVR model were established by support vector regression (SVR) using the IC's coefficients. This model can be used to simultaneously determine multiple colorants, i. e. lemon yellow, sunset yellow, red temptation, amaranth, carmine, and brilliant blue, with the relative standard deviations (RSDs) are 1.5%, 2.2%, 2.0%, 2.5%, 2.6%, and 1.2%, respectively, the limits of detection (LOD) are $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively.

Key words: ultraviolet-visible spectrophotometry; kernel independent component analysis (KICA); support vector regression (SVR); colorants content

收稿日期:2013-12-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21075113,21171150);河南省基础与前沿技术研究计划项目(122300410004)

作者简介:王国庆(1965—),男,河南省汤阴县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为化学计量学。

0 引言

我国食品添加剂使用卫生标准(GB 2760—2010)^[1]列入的合成色素有胭脂红、苋菜红、日落黄、赤藓红、柠檬黄、新红、靛蓝、亮蓝等.其常用的检测方法大多为高效液相色谱(HPLC)法^[2]、液相色谱-质谱联用(LC-MS)法、气相色谱(GC)法、气相色谱-质谱联用(GC-MS)法等,其优点是能够直接分离分析得到特定色素含量,但前处理过程复杂繁琐,仪器费用高.紫外-可见(UV)分光光度法^[3-4]具有简便快捷、费用低廉的优点,但在测定多种色素共存于某些食品、饮料等介质时,由于不同色素的吸收峰经常严重重叠,存在背景干扰,故用常规方法同时检测多种色素的含量比较困难.支持向量回归(SVR)与UV分光光度法相结合,能够同时测定光谱重叠严重的多种色素,但无法得到或扣除检测物以外样品的背景干扰信息.本文拟在模拟水性饮料和实际饮料中添加不同种类和含量的色素,利用核独立成分分析(KICA)^[5-6]的定性性能与支持向量回归(SVR)^[7-8]的定量性能,对其UV测试数据进行KICA-SVR建模处理,实现UV-KICA-SVR同时检测饮料中柠檬黄、日落黄、诱惑红、苋菜红、胭脂红及亮蓝6种色素的含量.在实际样品的测量中,采用标准加入法^[9],以期消除基体效应的负面影响.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:Thermo Accela 高效液相色谱仪,PDA detector,美国 Thermo Fisher 公司产;TU-1901 双光束紫外分光光度计,北京普析通用公司产.

试剂:日落黄(BR),柠檬黄、胭脂红、亮蓝均为AR级,天津科密欧化学试剂有限公司产;诱惑红(AR),阿拉丁试剂上海有限公司产;苋菜红(BR),中国医药公司北京采购供应站提供;一次蒸馏水,自制.

饮料样品:A样橙味汽水、A样苹果味汽水、B样菠萝味汽水、B样苹果味汽水,均由某公司生产.

1.2 模拟溶液的配制及光谱测定

准确称取一定量的柠檬黄、日落黄、诱惑红、苋菜红、胭脂红及亮蓝,用蒸馏水溶解,制成 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准工作液.准确移取适量标准工作液于50 mL容量瓶中,蒸馏水稀释定容至50 mL,按照正交设计表与均匀设计表配制8水平、6因素、84次试验用的模拟混合样品系列.使用1.0 cm比

色皿测定各样品的UV光谱,波长扫描范围为300.0~800.0 nm,扫描间隔为1.0 nm.

1.3 饮料样品的光谱测定

取适量的饮料样品于烧杯中,超声除去 CO_2 气体.对于色素含量较高的样品稀释到一定浓度再进行测定.以1.2所述方法测定其UV光谱,以蒸馏水作参比测定得到实际饮料样品的UV光谱数据.

1.4 饮料样品的标准加入及光谱测定

准确移取5 mL样品于50 mL容量瓶内,添加不同含量的色素,然后用蒸馏水定容;对于色素含量较低的样品,直接添加不同质量的色素于50 mL容量瓶内,用样品定容,制成添加不同色素含量的饮料样品,每种样品均配7组,共4种样品,28组.表1为每种样品中添加的不同色素的含量.采用1.3所述方法测定其UV光谱数据.

表1 每种样品中不同色素的添加量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

组别	柠檬黄	日落黄	诱惑红	苋菜红	胭脂红	亮蓝
1	1	1	1	20	20	15
2	3	3	3	16	16	12
3	6	6	6	12	12	9
4	9	9	9	8	8	6
5	12	12	12	6	6	5
6	15	15	15	4	4	3
7	18	18	18	2	2	1

2 原理与算法

ICA^[10-11]是一种统计信号处理技术,其功能是在信息损失最小的情况下,将重叠多变量信号(重叠信号)分解为一组统计上独立的组分(源信号).KICA是通过核函数将原始数据映射到高维特征空间后,利用典型相关分析(CCA)提取源信号的ICA方法.在核空间中,变量之间相互信赖性最小等同于变量的独立性最大,由于核函数的引入,使得KICA具有较强的鲁棒性^[6].

SVR算法的基本思想是通过一个非线性映射(核函数),将原始数据映射到高维特征空间,并在这个空间建立回归模型.由于核函数的引入,SVR可以得到在常规空间难以得到的模型特征,并且能够对线性和非线性过程建模^[6-8].

在对模拟水性基质样品中添加不同种类及含量的色素,测试得到模拟混合样品UV数据,进行KICA解析得到IC及其系数矩阵,利用IC系数矩阵进行SVR建模,可得到水性基质中多种色素同时测

定的定量模型. 在对实际饮料样品进行色素检测时,发现其中除含有被检测物质外还含有甜味剂、防腐剂和柠檬酸等其他物质. 对此可采用标准加入法,利用 KICA 提取色素成分和基质信息,将饮料样品 UV 数据中扣除基质信息后 IC 系数代入该定量模型,预测得到样品中不同种类色素的含量.

3 结果与讨论

3.1 模拟水样 UV 数据的 KICA-SVR 建模

采用主成分分析法确定模拟混合样中吸光因子数为4,用 KICA 提取得到的4个 IC 轮廓如图1所示. 将 IC 数据矩阵与色素纯组分光谱矩阵作相关性分析,可知其中 IC_1 与亮蓝的相关系数为0.938 9, IC_2 与日落黄、诱惑红、胭脂红的相关系数分别为0.868 9,0.827 8,0.810 3, IC_3 与柠檬黄的相关系数为0.999 5, IC_4 与苋菜红的相关系数为0.717 7. 6种色素经 KICA 处理后变为相对独立的4个 IC.

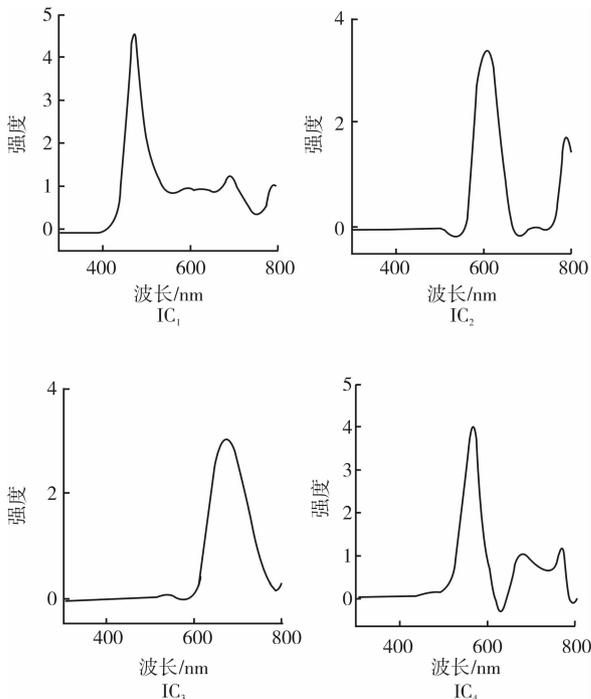


图1 KICA 处理6种色素模拟水样提取的独立组分光谱轮廓

计算得到84组 IC 的系数矩阵,从中均匀选取42组作为校正集,剩余的42组样品均匀选取21组作为交互检验集,另外21组作为预测集. 采用交互检验均方根误差 ($RMSECV$) 作为交互检验的指标,以预测集的均方根误差 ($RMSE$) 和预测值与实际值之间回线性归分析的相关系数 (R) 来考查所建模型

的性能和预测效果. 表2给出了采用径向基核函数,设定 $\sigma = 220$, $\varepsilon = 0$, $\gamma = 1.0 \times 10^7$, KICA-SVR 建模时 $RMSECV$, $BMSE$ 和 R 的结果.

由表2可以看出,模型的建模误差和预测集的误差均较小且总体上大小相当,预测结果与实际加入量具有很好的线性相关性,说明建立的模型具有较好的准确性.

模型预测得到的6种色素含量的相对标准偏差分别为柠檬黄1.5%,日落黄2.2%,诱惑红2.0%,苋菜红2.5%,胭脂红2.6%和亮蓝1.2%,说明 KICA-SVR 法测定6种色素的含量具有较好的稳定性.

表2 模拟水样 UV 数据的 KICA-SVR 建模效果

色素成分	$RMSECV$	$RMSE$	R
柠檬黄	0.004 6	0.047 3	0.999 9
日落黄	0.082 0	0.139 5	0.999 9
诱惑红	0.075 4	0.146 2	0.999 3
苋菜红	0.051 0	0.068 3	0.999 3
胭脂红	0.025 0	0.121 6	0.999 8
亮蓝	0.024 8	0.038 8	1.000 0

3.2 饮料加入标准品 UV 数据的 KICA-SVR 处理

由 KICA 处理得到如图2所示的加入标准品后饮料5种 IC 轮廓.

通过相关性分析可得,加标饮料样品中 IC_1 , IC_2 , IC_3 , IC_4 与模拟水样中 IC_4 , IC_2 , IC_1 , IC_3 相关系数分别为0.952 4,0.992 5,0.963 7,0.984 4; IC_5 则体现为背景信号. 在用 SVR 进行实际样品的含量预测时,将 IC_5 图光谱信息扣除即为饮料中不同色素产生的混合光谱.

3.3 饮料样品中不同色素含量的同时测定

扣除饮料加标样品背景信号,调整 IC 系数矩阵与模拟水样相一致,代入相应的 KICA-SVR 模型预测得到饮料样品中不同色素含量. 本法预测结果与采用 HPLC 测试结果对比见表3.

表3 UV-KICA-SVR 模型预测实际样品中不同色素的含量及其 HPLC 测定结果 $mg \cdot L^{-1}$

组分	A 样(橙味)		A 样(苹果味)		B 样(菠萝味)		B 样(苹果味)	
	Pre ^a	HPLC ^b	Pre	HPLC	Pre	HPLC	Pre	HPLC
柠檬黄	4.39	4.53	4.89	4.17	5.35	5.82	5.56	5.07
日落黄	6.34	6.06	1.63	1.33	3.62	3.73	1.09	0.81
诱惑红	0.87	NA ^c	-0.24	NA	0.53	NA	-0.57	NA
苋菜红	0.41	NA	0.43	NA	0.34	NA	0.29	NA
胭脂红	0.44	NA	0.56	NA	0.49	NA	0.09	NA
亮蓝	0.49	NA	0.25	0.24	0.28	NA	0.41	0.46

注:a)UV-KICA-SVR 预测结果;b)采用 HPLC 测定结果;c)未检出.

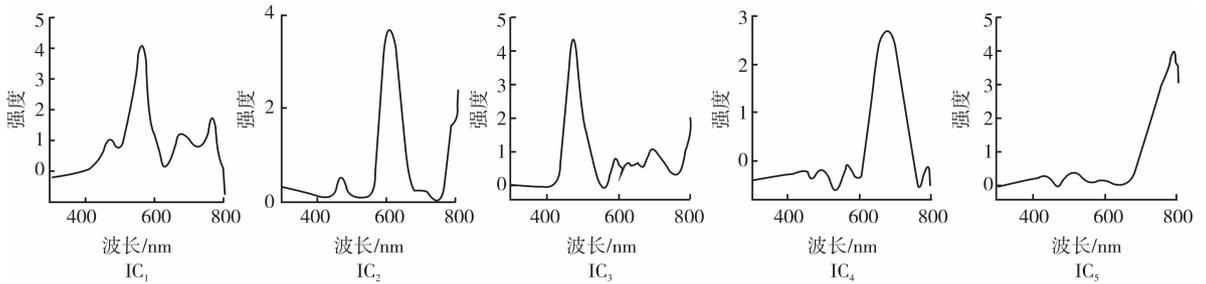


图2 KICA 处理饮料与加标饮料样品得到的独立组分光谱轮廓

由表3可以看出,采用本法预测饮料样品中色素含量时出现了个别负值(饮料中的诱惑红),这些负值应做未检出处理;而一些 HPLC 未检出的饮料样品本法有不同程度的含量预测,但绝对误差均小于 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可能是由于部分色素的 UV 光谱轮廓高度重叠使得与其相似的色素成分产生部分误报。本研究采用 UV 光谱检测得到的柠檬黄、日落黄、诱惑红、苋菜红、胭脂红和亮蓝 6 种色素检测限分别为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。GB 2760—2011 中规定的柠檬黄、日落黄和诱惑红最大使用限量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 苋菜红最大使用限量为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 胭脂红最大使用限量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亮蓝最大使用限量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些色素在国家标准中规定的使用限量均较高,因此本方法预测结果的较小偏差不会影响到对某种色素含量是否超标的判断,能够满足饮料样品中多种色素含量快速分析筛查的要求。

4 结论

KICA 方法能够从混合光谱信号中直接提取 UV 光谱特征。在模拟水性饮料和实际饮料样品中加入不同种类和含量的色素,利用 KICA 处理样品 UV 数据得到 IC 及其系数矩阵,对系数矩阵进行 SVR 处理,得到 UV-KICA-SVR 模型直接预测各种色素的含量。用此方法测定水性饮料中柠檬黄、日落黄、诱惑红、苋菜红、胭脂红和亮蓝 6 种色素含量,相对标准偏差分别为 1.5%, 2.2%, 2.0%, 2.5%, 2.6% 和 1.2%, 检测限分别为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这表明:该方法能够对 6 种色素的含量进行准确快速预测,结果与 HPLC 分析总体上相当。

参考文献:

[1] GB 2760—2011 食品安全国家标准·食品添加剂使用

标准[S].

- [2] 黄永辉,余清,林钦,等.超高效液相色谱法同时测定碳酸饮料中的 22 种食品添加剂[J].分析测试学报, 2011,30(8):877.
- [3] 刘冷,李建晴,郭芬,等.紫外分光光度法同时测定柠檬黄和日落黄[J].光谱实验室,2007,24(3):423.
- [4] 李必斌,张海霞,潘连富.紫外-可见吸收光谱法定性定量测定食用合成色素[J].中国卫生检验杂志, 2001,11(1):58.
- [5] 王国庆,丁青竹,孙雨安,等.独立成分分析及其在化学信号处理中的应用[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2007,22(87):11.
- [6] Wang G Q, Sun Y A, Ding Q Z, et al. Estimation of source spectra profiles and simultaneous determination of poly-component in mixtures from ultraviolet spectra data using kernel independent component analysis and support vector regression [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 594 (1): 101.
- [7] 陈念贻,陆文聪,叶辰洲,等.支持向量机及其他核函数在化学计量学中的应用[J].计算机与应用化学, 2002,19(6):691.
- [8] 董进义,孟晓玲,王国庆.连续小波变换-支持向量机回归-紫外分光光度法测定多组分 B 族维生素含量[J].河南师范大学学报:自然科学版,2006,34(1):82.
- [9] Mamián-López M B, Poppi R J. Standard addition method applied to the urinary quantification of nicotine in the presence of cotinine and anabasine using surface enhanced Raman spectroscopy and multivariate curve resolution[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 760:53.
- [10] Hyvariene A, Oja E. Independent component analysis: algorithms and applications [J]. Neural networks, 2000, 13: 411.
- [11] Monakhova Y B, Kolesnikova S S, Mushtakova S P. Independent component analysis algorithms for spectral decomposition in UV/VIS analysis of metal-containing mixtures including multiminer food supplements and platinum concentrates [J]. Analytical methods, 2013, 5 (11):2761.