

基于 RSM 和 GA - ANN 优化超声 - 顶空气相色谱法测定植物油中六号溶剂残留量前处理条件

许均华¹, 张红莉¹, 贺伟¹, 邓湘波¹, 李勇¹, 刘冠琼¹, 徐文泱²

(1. 郴州市食品药品检验检测中心, 湖南 郴州 423000; 2. 湖南省食品质量监督检验研究院, 长沙 410111)

摘要: 建立植物油中六号溶剂残留量的超声 - 顶空气相色谱(UV - HGC)分析方法。采用单因素实验考察超声功率、超声时间、超声温度对六号溶剂残留量检测的影响,并用响应面法(RSM)和遗传算法 - 人工神经网络(GA - ANN)对 UV - HGC 条件进行优化。结果表明:RSM 和 GA - ANN 相对误差、决定系数(R^2)分别为 9.15%、0.891 4 和 5.95%、0.949 5,说明 GA - ANN 比 RSM 具有更强的预测和优化能力。采用 GA - ANN 优化获得 UV - HGC 最佳前处理条件为超声功率 500 W、超声时间 7 min、超声温度 50 °C。在最佳前处理条件下,植物油中的六号溶剂在 9.53 ~ 200 mg/kg 质量浓度范围内线性关系良好,相关系数(r)为 0.999 4,在低、中、高 3 个加标水平下,平均回收率分别为 95.5%、98.6%、100.4%,相对标准偏差(RSD)均小于 3.5%。方法的检出限(LOD)为 1.85 mg/kg,定量限(LOQ)为 9.53 mg/kg。该方法操作简单、快速、灵敏、准确,适用于植物油中六号溶剂残留量的检测。

关键词: 超声;六号溶剂;响应面法;神经网络;植物油;溶剂残留

中图分类号:O657.7;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)02-132-06

Optimization of pretreatment conditions for determination of No. 6 solvent residual in vegetable oil by ultrasound - headspace gas chromatography based on response surface methodology and genetic algorithm - artificial neural network

XU Junhua¹, ZHANG Hongli¹, HE Wei¹, DENG Xiangbo¹,
LI Yong¹, LIU Guanqiong¹, XU Wenyang²

(1. Chenzhou Center for Food and Drug Control, Chenzhou 423000, Hunan, China;

2. Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410111, China)

Abstract: A new method for the determination of No. 6 solvent residual in vegetable oil by ultrasound - headspace gas chromatography (UV - HGC) was established. The effects of ultrasonic power, ultrasonic time and ultrasonic temperature on the determination of No. 6 solvent residual in vegetable oil were investigated by single factor experiment. Subsequently, the conditions of UV - HGC were optimized using response surface methodology (RSM) and genetic algorithm - artificial neural network (GA - ANN). The results indicated that the GA - ANN showed better prediction and optimization abilities than RSM with

lower relative error value (5.95% versus 9.15%) and higher determination coefficient (R^2) (0.949 5 versus 0.891 4). The optimal pretreatment conditions of UV - HGC were obtained by GA - ANN as follows: ultrasonic power 500 W, ultrasonic time 7 min and ultrasonic temperature 50 °C. Under the optimal conditions, the No. 6 solvent in vegetable oils showed good linear

收稿日期:2019-01-11;修回日期:2019-09-29

基金项目:湖南省食品药品监督管理局食品药品安全科技项目(湘食药科 R201701)

作者简介:许均华(1983),男,工程师,硕士,主要从事气相色谱方法开发和应用研究工作(E-mail)junhua898@qq.com。

通信作者:张红莉,工程师,硕士(E-mail)254185307@qq.com。

relationships in the range of 9.53 – 200 mg/kg mass concentration with the correlation coefficients 0.999 4. The average recoveries were 95.5% , 98.6% and 100.4% at low, medium and high standard addition levels respectively, and the relative standard deviation (RSD) was less than 3.5%. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of the method were 1.85 mg/kg and 9.53 mg/kg. The method was simple, rapid, sensitive and accurate, and it was suitable for the determination of No. 6 solvents residual in vegetable oil.

Key words: ultrasound; No. 6 solvent; response surface methodology; neural network; vegetable oil; solvent residual

随着我国人民物质生活水平的不断提高,人们对食用植物油的消费需求增长强劲^[1]。当前植物油的主要生产工艺有压榨法和浸出法。六号溶剂是食用植物油在浸出生产工艺中使用的主要萃取剂,它是一种低沸点的石油馏分,主要成分是C6~C8的烃类物质。若长期食用含该物质超标的食用植物油,消费者会受到呼吸中枢麻痹、周围神经和造血功能损害等威胁^[2]。加强对浸出毛油、成品油生产工艺中溶剂残留量的监测,不仅可以提升油脂的品质,而且有利于创造更加安全的食品环境。

近年来,超声波技术由于操作简单、快速、成本低以及独特的物理和声化学效应等优点,在食品检测和食品工业中应用广泛^[3]。目前利用超声波对植物油进行提取的研究较多^[4-6]。然而,关于植物油溶剂残留量检测方法的研究主要集中在优化顶空条件上^[7-8]。GB 5009.262—2016《食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定》采用加热温度为60℃,平衡时间为30 min的顶空加热进样法(HGC)。虽然检测精度高,但是在实际检测过程中存在耗时长、检测效率低、加热温度较高等问题。因此,亟需建立一种快速、准确、实用的溶剂残留量检测方法。目前,鲜有利用超声波与顶空技术相结合进行植物油溶剂残留量快速检测方法构建的研究报道。

本研究拟利用超声波的生热、机械和空化等效效应,采用超声波振荡平衡进行前处理^[9],通过构建响应面法(RSM)^[10-11]模型和遗传算法-人工神经网络(GA-ANN)模型^[12-13]对超声-顶空气相色谱法(UV-HGC)测定植物油中六号溶剂残留量的前处理条件进行优化,缩短顶空平衡时间,同时对实际检测效果进行了研究,以期为企业生产和基层实验室开展大规模检验提供依据和参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

六号溶剂标准品(溶剂为N,N-二甲基乙酰胺,质量浓度10 mg/mL),国家粮食局科学研究院;

正庚烷(CAS:142-82-5),HPLC级,上海安谱实验科技股份有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(CAS:127-19-5,DMAC),分析纯,上海金山经纬化工有限公司;大豆油、菜籽油、稻米油、芝麻油、花生油、玉米油、橄榄油、葵花籽油,购于郴州市本地市场(散装植物油共80个样品)和超市(品牌植物油共80个样品)。

ML204型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;5~100 μL移液器,Eppendorf AG;KQ-700GTDV型高频恒温数控超声波清洗器;DHG-9140B电热鼓风干燥箱;AOC-5000 SHIMADZU型恒温振荡器,日本岛津公司;GC-2010PLUS型气相色谱仪、FID检测器,日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的前处理

HGC:称量5.0 g(精确到0.01 g)基体植物油样品(六号溶剂残留量低于检出限)于20 mL顶空进样瓶中,然后迅速向顶空进样瓶中加入正庚烷标准工作液(68 mg/mL)5 μL作为内标,用手轻摇后再加入25 μL六号溶剂标准品,轻微摇匀后得到含有50 mg/kg六号溶剂和68 mg/kg正庚烷内标的基体植物油待测样,密封。保持顶空进样瓶直立,待分析。

UV-HGC:将1.2.1方法得到的基体植物油待测样,于超声波振荡器处理一段时间,待分析。

1.2.2 色谱条件

HGC:HP-5色谱柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm);载气为氮气(纯度≥99.999%),流速1 mL/min;色谱柱升温程序为初始温度50℃,保持3 min,然后以1℃/min的速率升温至55℃,保持3 min,再以30℃/min的速率升温至200℃,保持3 min;进样口温度250℃,FID检测器温度300℃;分流比100:1;空气流速300 mL/min;氢气流速25 mL/min;进样量500 μL;顶空恒温60℃,保持

30 min。

UV-HGC:将1.2.2 HGC 条件修改为顶空恒温60℃,保持5 min,其余条件不变。

1.2.3 单因素实验

在UV-HGC方法中,固定条件为超声功率500 W、超声时间6 min、超声温度50℃、顶空平衡时间5 min,以色谱峰面积为指标,考察其中一个因素时,其他因素条件不变。

在HGC方法中,固定顶空平衡时间为11 min,以色谱峰面积为指标,对顶空温度进行考察。

1.2.4 数据处理

采用Origin2018进行单因素作图;采用Design-Expert8.0软件设计RSM,对每组实验数据进行方差分析(ANOVA)并进行结果的显著差异分析;采用MATLABR2016a构建ANN模型及GA寻优。

2 结果与分析

2.1 单因素实验(见图1)

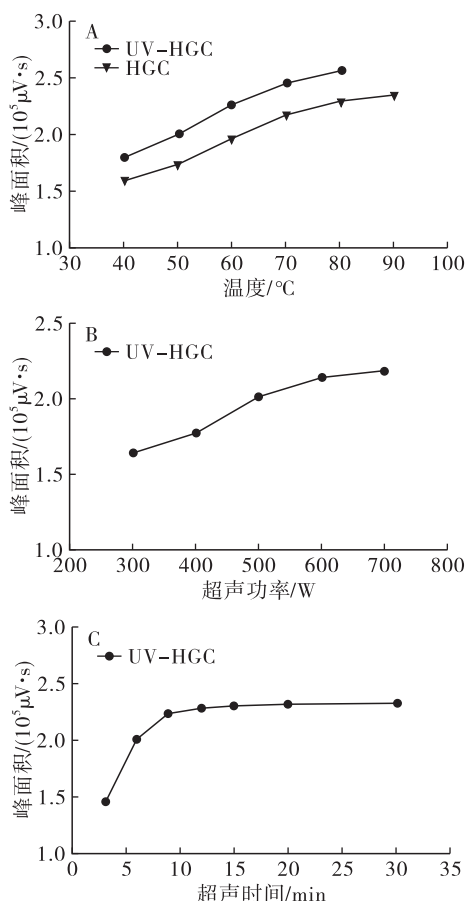


图1 温度、超声功率、超声时间对峰面积的影响

从图1A可以看出,UV-HGC比HGC在相同温度时,峰面积更大。随着温度升高,峰面积都显著增大($P < 0.05$),干扰峰逐渐增多,且到了70℃后峰面积上升趋势趋于平缓。原因是油脂中所残留的溶剂主要是C6~C8烷烃类的化合物,其沸点主要

集中在60~90℃之间。另外各组分在顶空装置中的平衡温度与蒸汽压直接相关,温度、蒸汽压、顶空气体的浓度、分析灵敏度等因素成正相关关系。但是顶空进样时溶剂组分容易受过高的平衡温度导致其冷凝,降低了密封橡胶的气密性和进样精度。此外还会出现油脂基质分解、水蒸气产生、基线出现波动等现象,影响溶剂残留量测定。综合上述原因,考虑到超声与温度的耦合作用,超声温度选择40、50、60℃3个水平进行RSM实验。

由图1B可知,当超声功率增大,峰面积显著增大($P < 0.05$),灵敏度提高,到了600 W后峰面积上升趋势趋于平缓,无显著性变化($P > 0.05$)。由于超声对油脂分子的搅拌及空穴作用增强,进而使其扩散层上的分子扩散急剧加快,有利于六号溶剂的逸出,加之在50℃超声温度的耦合作用下,越来越多的六号溶剂组分相继达到沸点,挥发到气相中,达到气相平衡。考虑成本和实用性,选择超声功率为400、500、600 W 3个水平进行RSM实验。

由图1C可知,峰面积随着超声时间的延长而增大($P < 0.05$),超声时间达到12 min后,峰面积变化不显著($P > 0.05$),表明气液两相之间基本达到平衡。由于平衡时间取决于被测组分分子从样品基质到气相的扩散速度,超声温度、超声功率不同,平衡所需的时间也不同,故选择超声时间为3、6、9 min 3个水平进行RSM实验。

2.2 RSM 优化结果

2.2.1 模型建立与显著性检验

在单因素实验的基础上,以超声功率、超声时间、超声温度为自变量,以峰面积为响应值,根据Box-Behnken实验设计,优化超声前处理六号溶剂的条件。RSM因素与水平见表1。RSM设计和结果见表2,RSM方差分析见表3。

以A、B、C为自变量,峰面积(Y)为因变量,对实验所得的数据(3次重复实验的平均值)进行多元回归拟合分析,得到的回归方程为: $Y = 15.94 + 5.43A + 1.67B + 4.90C + 0.63AB - 0.74AC - 0.53BC - 2.61A^2 - 1.00B^2 - 1.72C^2$ 。模型 $P < 0.01$,决定系数(R^2)为0.8914。失拟项 P 为0.0633($P > 0.05$)、变异系数(CV)为6.23%、均方根误差(RMSE)为0.7856,失拟不显著,说明该模型拟合充分,效果较好。由表3可知,各因素对峰面积影响的主次顺序为超声时间>超声功率>超声温度。模型中一次项A、C为极显著因素,二次项 C^2 为显著因素, A^2 为极显著因素,表明实验因素对响应值的影响不是简单的线性关系。各因素与响应值之间

的真实关系可以较好地描述。但是各交互项 AB 、 AC 、 BC 均不显著 ($P > 0.05$), 说明该模型的因素交互作用对峰面积影响均不显著, 不能很好地反映各因素之间的耦合作用。

表1 RSM 因素与水平

水平	A 超声时间/min	B 超声温度/°C	C 超声功率/W
-1	3	40	400
0	6	50	500
1	9	60	600

表2 RSM 设计和结果

实验号	A	B	C	峰面积/ ($10^4 \mu\text{V} \cdot \text{s}$)
1	0	1	1	19.904 6
2	-1	-1	0	15.654 8
3	0	0	0	21.097 5
4	1	-1	0	15.032 5
5	0	0	0	21.957 3
6	0	1	-1	19.658 8
7	1	0	-1	15.427 4
8	0	-1	1	18.382 8
9	0	-1	-1	16.001 1
10	0	0	0	20.158 4
11	-1	1	0	18.889 5
12	0	0	0	21.236 7
13	-1	0	1	19.785 6
14	1	0	1	15.534 8
15	0	0	0	21.565 8
16	-1	0	-1	16.732 1
17	1	1	0	20.788 5

表3 RSM 方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	86.30	9	9.59	7.07	0.008 6 **
A	22.26	1	22.26	16.42	0.004 9 **
B	4.49	1	4.49	3.31	0.111 6
C	18.10	1	18.10	13.35	0.008 1 **
AB	1.59	1	1.59	1.17	0.314 8
AC	2.17	1	2.17	1.60	0.246 3
BC	1.14	1	1.14	0.84	0.389 5
A ²	28.78	1	28.78	21.23	0.002 5 **
B ²	4.19	1	4.19	3.09	0.122 2
C ²	12.44	1	12.44	9.18	0.019 1 *
残差	9.49	7	1.36		
失拟项	7.69	3	2.56	5.68	0.063 3
纯误差	1.80	4	0.45		
总和	95.79	16			

注: ** 差异极显著, $P < 0.01$; * 差异显著, $P < 0.05$ 。

2.2.2 最佳条件的确定及验证

使用软件 Design - Expert 8.0 分析回归方程得

到最佳前处理条件为超声功率 484.98 W、超声时间 8.08 min、超声温度 47.68 °C, 在此条件下峰面积的理论值为 219 680 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ 。考虑到实际可行性, 将各实验条件修正为超声功率 490 W、超声时间 8 min、超声温度 48 °C, 按照修正后的条件进行可靠性验证实验, 并做 3 次重复实验, 得到峰面积平均值为 201 260 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$, 理论值和实验值相差 9.15%。由此可知, 采用 RSM 优化超声前处理所得到的回归模型及最佳条件可靠。

2.3 ANN 模型构建结果

2.3.1 ANN 模型及分析

通过 MATLAB R2016a 软件选取超声功率、超声时间、超声温度 3 个变量作为网络输入层节点, 并归一化处理在 0~1 之间, 峰面积作为输出层节点, 运用反向传播方法建立三层神经网络模型。tansig 函数和 purelin 函数分别作为隐含层传递函数和输出层传递函数, 训练函数为 trainlm 函数, 选用 8 个品种植物油共计 160 个实验样本所得的实验数据 (每个样本重复 3 次实验) 做 ANN 模型训练 (如图 2 所示), 得到的输入与输出映射关系的网络, 其初始种群为 480。然后用测试样本测试 ANN 模型拟合的效果, 最终确定 ANN 模型结构 (如图 3 所示)。并对模型的拟合精度和预测精度进行评估。由图 2 可知, 经过 2 次迭代后网络收敛精度达到 10^{-4} , 样本训练能较快达到收敛。

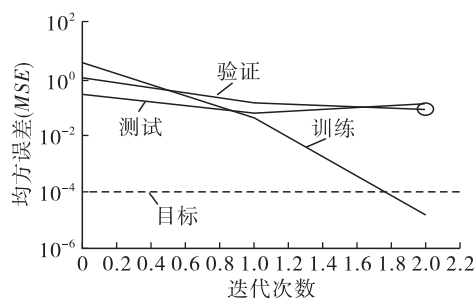


图2 BP神经网络训练过程

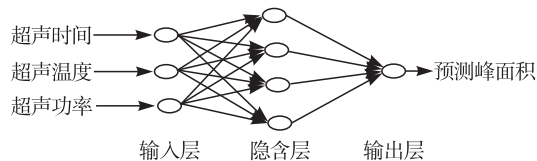


图3 超声前处理六号溶剂的 ANN 模型

基于 RSM 实验条件 (表 2) 所得数据 (480 组矩阵) 作为样本, 使用 trainlm 算法对神经网络进行训练。为防止过度拟合, 在保证训练精度的情况下, 尽量减少中间隐含层数量, 训练后比较发现, 当隐含层神经元为 8 时, 能对实验数据准确拟合。所以本实验选择拓扑构为 3-8-1 的神经网络。通过设置

BP 网络训练参数(神经网络仿真次数为 10 000,学习率为 0.01,动量因子为 0.1,目标误差为 0.000 1),分别比较训练集和测试集与其对应的预测值,可知其吻合度较好,均方误差符合预期设定($MSE = 0.000 1$)。

2.3.2 GA 优化及结果验证

用实验数据对 ANN 模型进行模拟优化仿真,然后将训练完毕的较优模型作为 GA 的拟合函数,通过 MATLABR2016a 软件中 GA 遗传算法工具箱将 ANN 建模和遗传优化算法结合,寻找输入及输出变量的最优解。具体过程包括:采用二进制编码将各变量的参数集进行编码;将每代染色体种群设为 20,最大进化代数为 10 000,杂交概率为 0.8,变异概率为 0.02;适应度评价;判断是否满足终止条件,如不满足则进行循环,直到满足条件;输出遗传算法得到最优解。GA 的迭代次数为 100,采用浮点数编码,个体长度为 1,优化过程中个体最优适应度变化曲线见图 4。

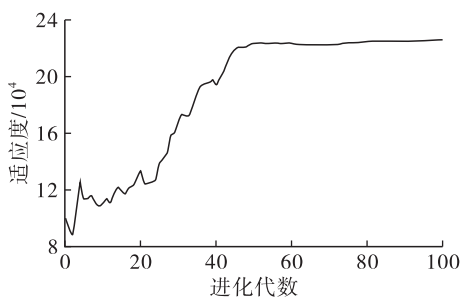


图 4 适应度曲线

由图 4 可知,在进化 40 代后达到最佳适应度。此时其峰面积已达到最大值,随后基本保持不变,经 GA 对超声前处理参数进行全局寻优,获得的峰面积预测最大值为 $223 410 \mu\text{V} \cdot \text{s}$,其对应的提取参数为超声功率 494.12 W、超声时间 7.12 min、超声温度 49.34°C ,考虑实际操作,将参数修正为超声功率 500 W、超声时间 7 min、超声温度 50°C 。用修正后的参数进行 3 次重复实验,得到峰面积平均值为 $210 870 \mu\text{V} \cdot \text{s}$ 。预测值与实验值相差 5.95%,得到的峰面积高于 RSM 的。

2.3.3 RSM 模型和 GA-ANN 模型的对比

按照 RSM 实验条件(表 2)预测峰面积,对比峰面积的实验值和预测值,结果见图 5。

由图 5 可知,RSM 和 GA-ANN 两个模型的预测值和实验值在 $Y = X$ 直线上分布情况。根据预测值进行计算,得出 RSM 和 GA-ANN 的均方根误差(RMSE)、预测标准误差(SEP)、 R^2 分别为 0.785 6、0.042 0、0.891 4 和 0.532 9、0.028 5、0.949 5。由此可知,GA-ANN 模型拥有更大的 R^2 和更小的 RMSE、SEP,模型表现出较好的拟合能力以及预测能力。

GA-ANN 模型处理非线性问题的能力比 RSM 更强大,RSM 的原理是通过建立二次多项式模型,而对非线性关系的数据拟合能力相对较弱;GA-ANN 模型是根据现有的矩阵向量进行迭代计算,通过学习和存储大量的输入-输出模式映射关系,建立预测模型,不像 RSM 模型预先需要给定函数。

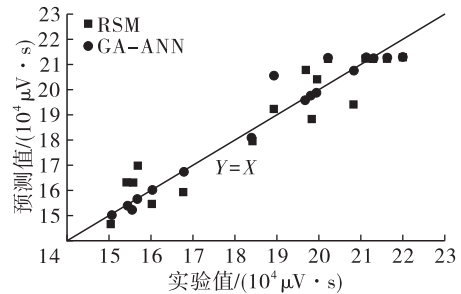
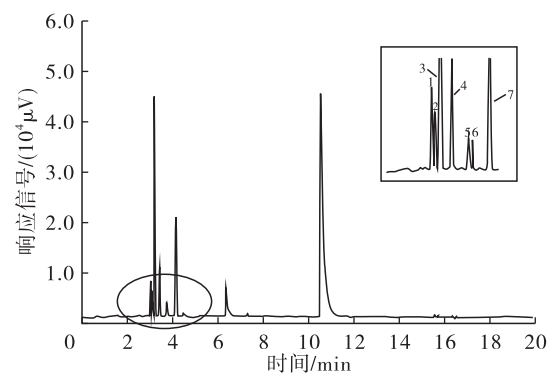


图 5 对比峰面积的实验值和预测值

2.4 经 UV-HGC 前处理后的气相色谱图(见图 6)



注:1.2-甲基戊烷;2.3-甲基戊烷;3.正己烷;4.甲基环戊烷;5.环己烷;6.2,3-二甲基戊烷;7.正庚烷。

图 6 经 UV-HGC 前处理后的气相色谱图

由图 6 可知,经过 UV-HGC 前处理后,植物油中的六号溶剂 6 个主峰与内标物(正庚烷)分离情况良好,且杂峰干扰少。

2.5 方法学验证

2.5.1 线性关系及检出限

以不同品种植物油为基体油,配制含内标的 6 种不同质量浓度的六号溶剂标准溶液,按照 GA-ANN 方法优化的 UV-HGC 参数条件进行测定。采用内标法定量,以六号溶剂中 6 个目标组分的总峰面积与内标峰面积比值(y)对六号溶剂的质量浓度与内标物正庚烷质量浓度比值(x)进行线性拟合,得到植物油的线性方程、线性范围、相关系数等。根据公式 $S/N \geq 3$ 确定方法的检出限(LOD),以 $S/N \geq 10$ 确定方法的定量限(LOQ),结果见表 4。由表 4 可知,方法的灵敏度满足样品的定量分析及 GB 5009.262—2016 的限量要求。

表4 植物油中六号溶剂残留的线性方程、线性范围、相关系数、检出限及定量限

方法	线性方程	线性范围/(mg/kg)	相关系数(<i>r</i>)	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
UV-HGC	$y = 0.3948x + 0.6074$	9.53 ~ 200	0.9994	1.85	9.53
HGC(国标)	$y = 0.402x - 0.4803$	9.65 ~ 200	0.9994	1.88	9.65

2.5.2 结果准确度与仪器精密度

基体植物油经过超声波脱气,得到空白植物油待测样品,然后把植物油待测样品依次准确称量10份,分别添加高(200 mg/kg)、中(50 mg/kg)、低(10 mg/kg)3种不同加标量的六号溶剂标准品,每个加标量平行制备3份。其中留有1份不加标准品的植物油待测样品作为空白对照组,计算加标回收率及RSD。另外考察方法的精密度,植物油分别平行制备6份,添加中等加标量的六号溶剂标准品,按UV-HGC方法进行测定,计算其精密度RSD,结果见表5。

表5 回收率实验和精密度实验结果

方法	加标量/(mg/kg)	平均回收率/%	回收率RSD/% (<i>n</i> = 9)	精密度RSD/% (<i>n</i> = 6)
UV-HGC	10	95.5	2.5	2.8
	50	98.6		
	200	100.4		
HGC(国标)	10	92.5	2.3	2.5
	50	98.4		
	200	99.5		

由表5可知,在低、中、高3个水平下,测定植物油中六号溶剂残留量的平均回收率分别为95.5%、98.6%、100.4%,RSD(*n* = 9)不大于3.5%,准确度满足平均回收率在90%~110%范围内。植物油的精密度RSD(*n* = 6)均不大于5%,与HGC(国标)法相比较,能达到国标方法要求,具有较理想的重复性和准确度。

3 结论

本实验对显著因素进行筛选,并采用Box-Behnken实验设计,通过构建RSM模型和GA-ANN模型预测UV-HGC测定植物油中六号溶剂残留量的前处理条件。结果表明,在处理该非线性问题时,GA-ANN模型比RSM模型具有更好的拟合和预测能力。最终采用GA-ANN优化得到最佳超声前处理条件为超声功率500 W、超声时间7 min、超声温度50℃,在此条件下检测植物油中溶剂残留得到的峰面积为210870 μV·s。UV-HGC法平衡时间为(超声前处理7 min,顶空平衡5 min)12 min。将该方法与国标方法关键步骤进行比较,结果表明,UV-HGC法在达到国标检出限的基础上缩短了检

测时间,提高了工作效率,达到了快速检测的目的,更适用于植物油中六号溶剂残留量的检测。

参考文献:

- [1] 张雯丽. “十三五”以来中国油料及食用植物油供需形势分析与展望[J]. 农业展望, 2018(11): 4-8.
- [2] 徐陆妹. 食用植物油中残留溶剂测定的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(4): 775-776.
- [3] 赵峰, 杨江帆, 林河通. 超声波技术在食品加工中的应用[J]. 武夷学院学报, 2010, 29(2): 21-25.
- [4] 麻建国, 周建军. 超声波技术在食品检测中的应用[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(5): 52-57.
- [5] TIAN Y T, XU Z B, ZHENG B D, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil[J]. Ultrason Sonochem, 2013, 20(1): 202-208.
- [6] LI Z J, YANG F J, YANG L, et al. Ultrasonic extraction of oil from *Caesalpinia spinosa* (Tara) seeds[J]. J Chem, 2016(2): 1-6.
- [7] 池舒耀, 伍迪科, 孙晋红, 等. 顶空气相色谱法同时测定人工牛黄中7种残留溶剂[J]. 色谱, 2014, 32(5): 553-557.
- [8] 马灵飞, 周围, 张雅琦, 等. 顶空-气相色谱法测定葵花籽粕中六号溶剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(11): 4422-4427.
- [9] 许均华, 李高阳. 花生分离蛋白酶解超声前处理条件的优化[J]. 中国油脂, 2011, 36(12): 33-37.
- [10] CHEOK C Y, CHIN N L, YUSOF Y A, et al. Optimization of total phenolic content extracted from *Garcinia mangostana* Linn. hull using response surface methodology versus artificial neural network[J]. Ind Crops Prod, 2012, 40(1): 247-253.
- [11] 陈晓, 蔡海莹, 卫洋洋, 等. RSM与基于ANN-GA优化油茶饼粕固态发酵条件的研究[J]. 饲料研究, 2015(14): 65-71.
- [12] MITTAL G S, ZHANG J X. Prediction of freezing time for food products using a neural network[J]. Food Res Int, 2000, 33: 557-562.
- [13] MUSA K H, ABDULLAH A, ALHAIQI A. Determination of DPPH free radical scavenging activity: application of artificial neural networks[J]. Food Chem, 2016, 194(4): 705-711.