

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240108008

罗汉果籽吸附氟离子效果的不同预测模型研究

邓忠惠¹, 谢 微^{2*}

(1. 贺州学院人工智能学院, 贺州 542899; 2. 贺州学院食品与生物工程学院/
广西康养食品科学与技术重点实验室, 贺州 542899)

摘 要: **目的** 建立不同罗汉果籽吸附氟离子预测模型。**方法** 以吸附量为评价指标, 筛选影响吸附效果的因素。在单因素的基础上, 通过响应面法(response surface methodology, RSM)优化吸附温度、接触时间、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度和溶液 pH。以吸附温度、接触时间、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度和溶液 pH 作为输入参数构建基于反向传播人工神经网络(back propagation artificial neural network, BP-ANN)的吸附量预测模型。根据模型在预测集上的表现确定具体的输入参数, 将优化隐含层神经元数的 BP-ANN 与其他学习模型[遗传算法(genetic algorithm, GA)]优化的模型对比。**结果** 通过两种模型的决定系数(coefficient of determination, R^2)、平均绝对误差(mean absolute error, MAE)、均方误差(mean square error, MSE)、均方根误差(root mean square error, RMSE)、平均绝对百分比误差(mean absolute percentage error, MAPE)值比较, 得出 GA-BP-ANN 预测模型($R^2=0.92594$)的预测效果较优于 BP-ANN ($R^2=0.88498$)。**结论** 相较于 BP-ANN 预测模型, 经过优化后的 GA-BP-ANN 预测模型对吸附量的预测精度更高。GA-BP-ANN 预测模型可为罗汉果籽吸附氟离子效果提供技术参考, 去除水中氟离子效果较好。

关键词: 罗汉果籽; 反向传播人工神经网络; 遗传算法; 氟离子; 预测模型; 响应面

Study on different predictive models for the adsorption of fluoride ions by *Siraitia grosvenorii* seeds

DENG Zhong-Hui¹, XIE Wei^{2*}

(1. School of Artificial Intelligence, Hezhou University, Hezhou 542899, China; 2. College of Food and Biological Engineering/Guangxi Key Laboratory of Health Care Food Science and Technology, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish a prediction model of fluoride ion adsorption by different *Siraitia grosvenorii* seeds. **Methods** The adsorption capacity as evaluation index for screened factors affected the adsorption effect. Based on single-factor experiments, response surface methodology (RSM) was used to optimize the adsorption temperature, contact time, adsorbent dosage, initial fluoride ion mass concentration, and solution pH. An adsorption capacity prediction model was constructed using back propagation artificial neural network (BP-ANN) with the input parameters being adsorption temperature, contact time, adsorbent dosage, initial fluoride ion mass

基金项目: 贺州市科学研究与技术开发计划项目(贺科技 20012)、贺州学院校级科研项目(2023ZDPY01)

Fund: Supported by the Scientific Research and Technology Development Project of Hezhou (HEKEJI20012), and the School-level Scientific Research Projects of Hezhou University (2023ZDPY01)

***通信作者:** 谢微, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为食品分析与检测。E-mail: 249201676@qq.com

***Corresponding author:** XIE Wei, Master, Senior Engineer, Hezhou University, No.3261 Xiaohedadao, Babu District, Hezhou 542899, China. E-mail: 249201676@qq.com

concentration, and solution pH. According to the performance of the model in the prediction set, the specific input parameters were determined, and the BP-ANN which optimizes the number of neurons in the hidden layer was compared with the models optimized by other learning models (genetic algorithm, GA). **Results** By comparing the coefficient of determination (R^2), mean absolute error (MAE), mean square error (MSE), root mean square error (RMSE), mean absolute percentage error (MAPE) values of the two models, it was concluded that the GA-BP-ANN model ($R^2=0.92594$) had a better predictive effect than the BP-ANN model ($R^2=0.88498$). **Conclusion** Compared with BP-ANN prediction model, the optimized GA-BP-ANN prediction model has higher prediction accuracy for adsorption capacity. GA-BP-ANN prediction model can provide technical reference for the adsorption effect of fluorine ions by *Siraitia grosvenorii* seeds, and the removal effect of fluorine ions in water is better.

KEY WORDS: *Siraitia grosvenorii* seeds; back propagation artificial neural network; genetic algorithm; fluoride ions; prediction model; response surface

0 引言

氟是人体必需的微量元素之一,在适宜浓度下,氟离子可以促进骨骼和牙齿的健康发育,防止龋齿和骨质疏松症的发生。氟离子摄入量超过 1.5 mg/L 时,会造成机体内氟中毒,引起氟斑牙、氟骨症、磷代谢紊乱等^[1-2]。氟离子的含量是生活饮用水水质监测的重要指标之一,饮用水中氟的含量在 0.5~1.0 mg/L 内比较适宜^[3]。GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》明确规定自来水中氟含量限值为 1.0 mg/L。

目前,处理含氟水的方法主要有:吸附、电凝聚气浮、沉淀、反渗透、膜分离等^[3]等。其中吸附法工艺简单、操作方便。其原理是水中氟离子与吸附材料表面的其他离子或基团发生静电或络合作用被“滞留”在吸附剂上而除去。目前用于制备除氟吸附剂的原料主要有梧桐落叶^[4]、膨润土^[5]、天然沸石^[6]、贝壳^[7]、壳聚糖^[8-9]、桑树叶^[10]等。

罗汉果属葫芦科,其果实形状为圆形、卵圆形,果实较大、坚实,且具有清热的功效^[11-12]。果实经提取分离罗汉果甜苷、黄酮、四环三萜酸等化合物;罗汉果壳、罗汉果籽和果囊的主要成分为木质素、纤维素和半纤维素等,其中,罗汉果籽的含量最高^[13]。已有研究表明,罗汉果籽的多糖^[14]和籽油提取^[15]的研究较为详细,但制备除氟吸附剂的研究较少。

响应面法(response surface methodology, RSM)是一种优化工艺条件的有效方法,既考虑实验的随机误差,又可将复杂的未知函数关系在小区域内简单数学模型来拟合,在实验条件寻优过程中,可连续对实验的各个水平进行分析,在提取工艺优化中使用比较多^[16-17]。然而,实验各因素和水平选取不当,会影响优化结果,且无法进行非连续变量优化。

人工神经网络(artificial neural network, ANN)具有卓越的并行处理、非线性、自学习、自适应和逼近能力,可以有效地预测建模,被广泛应用于花青素、小麦胚芽生

素 E、黄酮类化合物等提取工艺中^[18-19]。近年来,将 ANN 与食品加工工业结合的研究越来越多,将 ANN 与蛋白质降解指标相结合,可准确预测干腌火腿的特征^[20]。通过对大米特性的综合分析,ANN 可以预测大米样品风味和质量,是一种预测模型工具^[21]。ANN 也可以准确预测蛋类的质量^[22]。研究者构建基于反向传播人工神经网络(back propagation artificial neural network, BP-ANN)的鸡蛋货架期和贮藏时间预测模型,并与机器学习对比,发现 BP-ANN 预测精度更高^[23-24]。BP-ANN 还可以用于熏肉质量的预测,主要是以理化指标、辐照剂量和储存时间为输入变量,菌落总数和感官评分为输出层,构建 BP-ANN 模型。结果表明,基于理化指标、辐照剂量和储存时间的 BP-ANN 在预测熏肉的多重品质方面具有很大的潜力^[25]。

遗传算法(genetic algorithm, GA)是一种模拟自然界生物进化过程的全局搜索优化算法。它具有全局寻优的特点,能够有效地解决非线性、多峰和复杂函数的优化问题。GA 通过模拟生物进化过程中的选择、交叉和变异等操作,使得解空间中的个体(即问题的解)不断进化,从而逼近最优解。在工艺优化研究中,GA 被广泛应用于各种场景,以取得更好的优化和预测效果^[26-27]。

由于目前关于吸附氟离子的实验模型大部分都基于单一的吸附效果和传统吸附动力学模型展开,鲜有针对于相同实验条件下,神经网络模型对吸附条件的预测研究。因此,本研究系统性地研究罗汉果籽吸附氟离子的吸附效果,在单因素实验的基础上,构建 RSM 模型;将吸附温度、接触时间、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度和溶液 pH 作为输入参数,吸附量作为输出参数,构建 BP-ANN 预测模型;根据模型在预测集上的表现以确定最优输入参数,并对隐含层神经元个数进行优化,最后将最优模型与 GA-BP-ANN 模型进行对比,以期罗汉果籽的高附加值化和罗汉果籽吸附氟离子吸附效果提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

罗汉果籽(罗汉果经分离后的籽,呈颗粒状,来自广西某公司)。

盐酸、氢氧化钠(分析纯,四川西陇科学股份有限公司);聚合氯化铝(分析纯,天津市光复精细化工研究所);氟化钠(分析纯,广州化学试剂厂);氯化钠(分析纯,天津致远化学试剂有限公司);碳酸氢钠(分析纯,广东光华科技股份有限公司),氟化物 SPADNS 试剂(哈希公司);实验用水为超纯水。

1.2 仪器与设备

DR3900 分光光度计(哈希公司);IS-RDV3 立式双门双层恒温振荡器(上海予卓仪器有限公司);FA2004N 分析天平(精度 0.1 mg,上海菁海仪器有限公司);DHG-9145A 电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 罗汉果籽吸附剂的制备

取 20 g 罗汉果籽,加入 1000 mL 2%的聚合氯化铝溶液,浸泡 24 h。取出,用蒸馏水将其洗涤 3~4 次,放置于 80℃的鼓风干燥箱中干燥 2 h 至恒重,装袋保存。

1.3.2 吸附体系的构建和单因素实验

以 25 mL 氟离子溶液为研究对象,对吸附温度、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度、溶液 pH、接触时间、共存离子 5 个因素进行单因素实验,讨论其对吸附率的影响,其中吸附温度设 20、25、30、35、40、45℃共 6 个水平;吸附剂投加量设 1、2、3、4、5、6、7 g/L 共 7 个水平;氟离子初始质量浓度设 1、2、3、4、5、6 mg/L 共 6 个水平;溶液 pH 设 5、6、7、8、9、10 共 6 个水平;接触时间设 15、30、60、90、120、180 min 共 6 个水平。所得数据均为重复实验的平均值。

1.3.3 解吸实验的建立

称取 3 份 0.15 g 改性罗汉果籽,分别加入盛有 25 mL 2 mg/L 氟化钠溶液中,吸附能力达到一个平衡状态后过滤、洗净、烘干,回收吸附剂。将回收烘干的吸附剂分别投放入盛有 0.1 mol/L 的氢氧化钠和 0.1 mol/L 的盐酸中,解吸至平衡,测定解吸后氟离子质量浓度。

1.3.4 吸附率和解吸附的计算

实验中氟离子质量浓度采用紫外分光光度法测定。吸

附量、吸附率和解吸率计算公式分别见(1)~(3):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

$$W = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \tag{2}$$

$$Y = \frac{C_i}{C_0 - C_e} \times 100 \tag{3}$$

式中 Q_e --平衡时的吸附量(mg/g); W --平衡时的吸附率(%); Y --平衡时的解吸率(%); m --吸附剂投加量(g); V --溶液体积(L); C_0 --吸附前溶液中氟离子的质量浓度(mg/L); C_e --吸附后溶液中氟离子的质量浓度(mg/L); C_i --解吸后溶液中氟离子的质量浓度(mg/L)。

1.3.5 RSM 实验设计

在单因素实验结果基础上,以吸附温度、接触时间、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度、溶液 pH 为自变量,以吸附量和吸附率为响应值。根据中心点复合实验设计,优化吸附效果。因素与水平设计见表 1。

3.6 BP-ANN 模型的构建

本研究采用 3 层的 BP-ANN 模型(输入层、隐含层、输出层)创建实验因素的优化模型。选取吸附温度、接触时间、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度、溶液 pH 5 个变量作为网络输入层节点,采用最大最小法把数据进行归一化处理在 0~1 之间。

吸附率作为输出层节点,其活化函数为 Purelin。隐含层节点的活化函数选用 Tansig。选用 5-X-1 结构,确定网络的结构。隐含层神经元 X 由公式(4)计算:

$$l < \sqrt{m + n} + a \tag{4}$$

式中: l : 隐含层神经元数; m : 输入层神经元数; n : 输出层神经元数; a : 经验值(0~10)。

BP-ANN 结构如图 1 所示。选用优化后的训练方案,对 RSM 得到的 32 组实验进行 BP-ANN 训练,目的使网络实现给定的输入输出映射关系。经过测试样本测试 BP-ANN 模型性能,从而确定 BP-ANN 模型。以均方误差根(root mean square error, RMSE)、平均绝对百分比误差(mean absolute percentage error, MAPE)和决定系数(correlation coefficient of determination, R^2)大小作为评价模型标准。

RMSE 和 MAPE 越低, R^2 越高,则证明所建立的模型越稳健。

表 1 响应面实验因素及水平
Table 1 RSM test factors and levels

水平	A 吸附温度/℃	B 接触时间/min	C 吸附剂投加量/(g/mL)	D 氟离子初始质量浓度/(mg/L)	E 溶液 pH
-2	15	30	4	1.0	5
-1	20	45	5	1.5	6
0	25	60	6	2.0	7
1	30	75	7	2.5	8
2	35	90	8	3.0	9

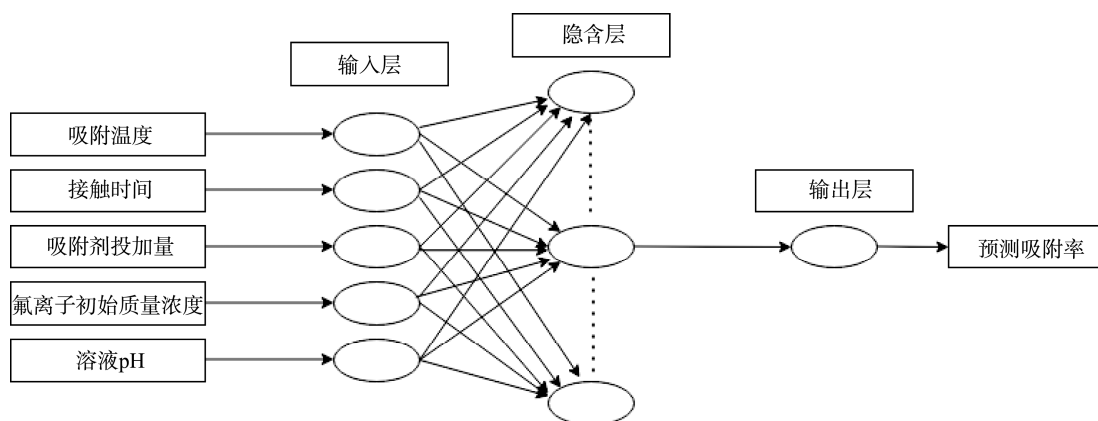


图 1 吸附氟离子的 BP-ANN 模型

Fig.1 BP-ANN model for adsorption of fluoride ions

1.3.7 GA-BP-ANN 模型的建立

BP-ANN 训练完成后, 利用响应面实验数据作为 BP-ANN 输入数据, 以吸附量为目标函数。为了得到最优解, 将 BP-ANN 建模与 GA 结合, 优化吸附量工艺参数, 进行全面仿真实验。设定自变量搜索边界为吸附温度 15~35℃, 接触时间 30~90 min, 吸附剂投加量 4~8 g/mL, 氟离子初始质量浓度 1.0~3.0 mg/L, 溶液 pH 5~9。

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

单因素实验结果如图 2 所示。由图 2A 可知, 当吸附温度由 20~25℃时, 随着温度的升高, 吸附量呈逐渐升高趋势, 在 25℃时吸附量达到 0.30 mg/g。从 25~40℃, 呈下降趋势, 40~45℃下降趋势更加明显。这意味着吸附平衡后, 吸附量随温度的升高而降低, 变化趋势与文献基本一致^[28]。因为吸附反应通常是放热反应, 达到平衡后继续升温, 会导致吸附量降低。未达到吸附平衡时, 吸附量随吸附温度的升高而增大。因此选用吸附温度 25℃为中心点设计 RSM 实验。

由图 2B 可知, 随着吸附接触时间的延长, 吸附效果越来越好。在 120 min 时, 吸附量趋于平衡, 这与文献中的吸附平衡时间一致^[29]。但是, 综合时间成本方面考虑, 在时间 60 min 时吸附效果较好, 吸附后的氟离子质量浓度为 0.24 mg/L, 吸附量为 0.295 mg/g, 吸附率为 88%。

由图 2C 可知, 随着吸附剂用量的增加, 吸附量逐渐增大。因为吸附剂材料投放量较少时, 吸附材料上能与氟离子吸附位点少, 吸附的能力较弱, 因此吸附率低。当吸附剂投加量增加, 吸附位点增加, 故吸附量会随之上升。当吸附剂用量为 6 g/L 时, 吸附出现平衡, 此时吸附量为 0.323 mg/g, 吸附率为 96.83%, 吸附效果达到最佳, 从而可以确定在进行其他单因素实验时吸附剂用量选用 6 g/L, 这与文献的吸附剂投加量一致^[30]。

由图 2D 可知, 当氟离子初始质量浓度在 1~6 mg/L 时, 吸附量呈现逐渐上升的趋势, 并趋于平衡。当氟离子初始质量浓度为 2 mg/L 时, 吸附量为 0.326 mg/g, 吸附率就已经达到了 97.67%, 吸附率达到最高。出现这种现象主要是罗汉果籽吸附剂的投加量是固定的, 即能与氟离子作用的吸附位点固定, 当溶液中氟离子增加, 罗汉果籽吸附位点与氟离子相互作用趋于饱和。

由图 2E 可知, 将初始质量浓度为 25 mL 2 mg/L 氟离子溶液调为不同 pH (5、6、7、8、9、10), 分别加入 6 g/L 改性罗汉果籽吸附剂 25℃吸附 30 min。溶液 pH 对氟离子的吸附效果有较大影响。当溶液 pH 为 7 时, 改性罗汉果籽具有较好的吸附效果。实验最佳 pH 与刘杰等^[31]研究的负载铝沸石的 pH 对吸附效果研究的结果一致, 在中性环境下对氟离子有较好的吸附效果。溶液 pH 过低或过高都不利于氟离子在改性罗汉果籽上的吸附。当溶液 pH 过低时, 易与 H⁺结合的 F⁻可以直接生成 HF 和 HF²⁻。而由于 HF 属于弱电解质, 在高度酸性条件下会与氟离子形成一种动态平衡, 从而大大降低改性罗汉果籽对氟离子的吸附。当 pH 过高时, 溶液中的 OH⁻和溶液中的 F⁻形成竞争吸附, 从而直接导致改性罗汉果籽对氟离子吸附量的下降。

2.2 响应面实验结果

根据中心复合的组合设计原理, 采用 Minitab15 软件进行设计 5 因素与 5 水平共 32 个实验, 其中中心点重复 6 次实验, 具体实验设计方案与结果见表 2。

对表 2 的实验数据进行多元回归拟合, 得到吸附量对吸附温度(A)、接触时间(B)、吸附剂投加量(C)、氟离子初始质量浓度(D)、溶液 pH (E) 5 个因素的回归模型方程为:

$$Q_e = 0.290 - 0.023A + 0.001B - 0.015C + 0.062D + 0.005E - 0.002AB + 0.018AC - 0.018AD + 0.005AE - 5.626BC - 0.007BD + 0.030BE - 0.010CD - 0.005CE + 0.009DE + 0.001A^2 - 0.023B^2 - 0.032C^2 - 0.014D^2 - 0.005E^2$$

对回归模型进行方差分析, 见表 3。

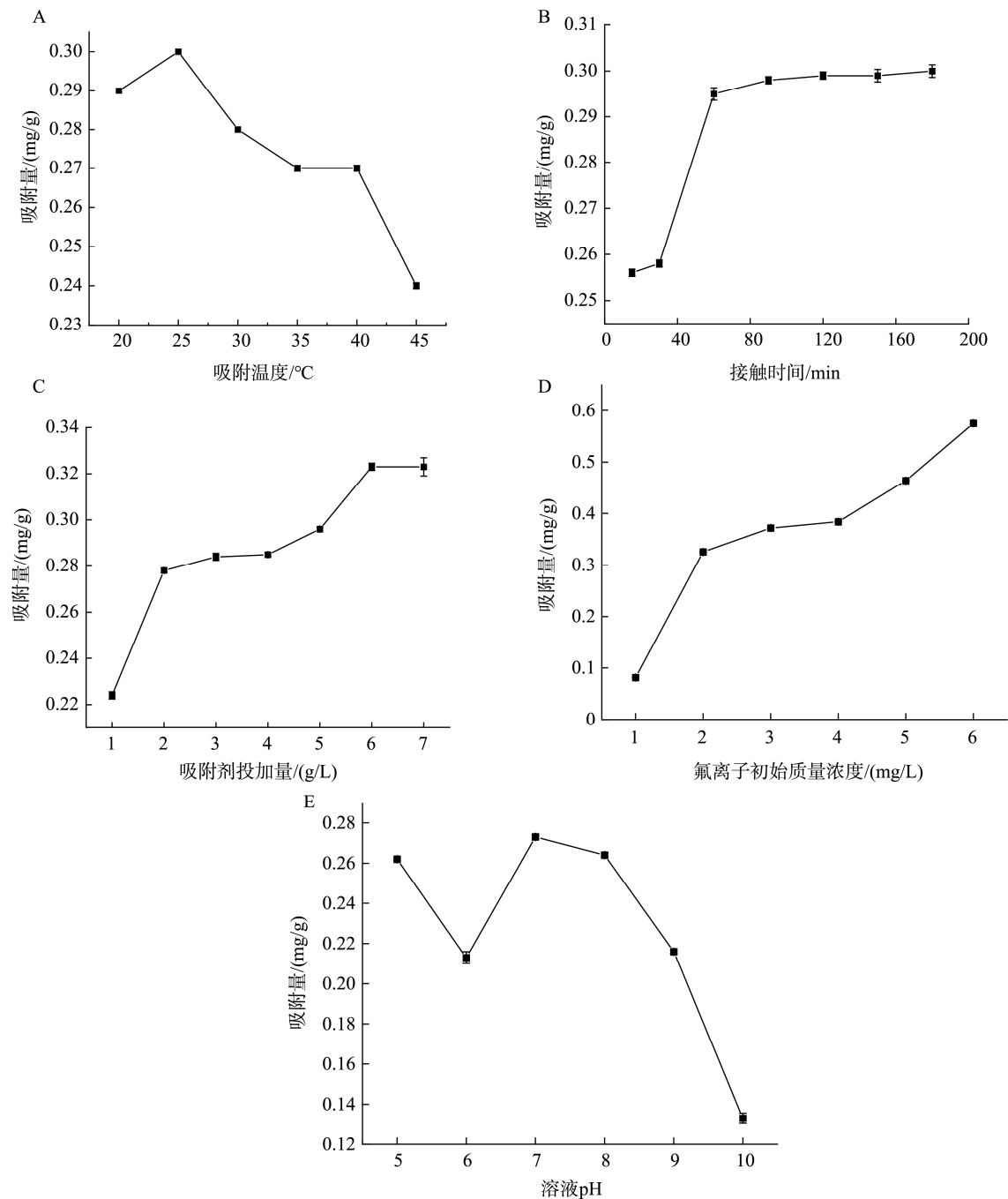


图 2 吸附温度(A)、接触时间(B)、吸附剂投加量(C)、氟离子初始质量浓度(D)和溶液 pH (E)对吸附量的影响
Fig.2 Effects of adsorption temperature (A), contact time (B), adsorbent dosage (C), initial fluoride ion mass concentration (D), and solution pH (E) on the adsorption capacity

利用 Minitab15 软件对实验数据进行方差分析及二次多项回归拟合,从表 3 的方差分析结果和表 4 的系数显著性检验结果可以看出,回归分析模型 P 为 0.000,说明实验误差较小,可信度较高,因此,该模型较为可靠。从 5 个因素 A、B、C、D、E 对氟离子的吸附量的效果来看,方程的一次项 A 和 D 回归系数极显著,说明温度和氟离子初始质量浓度对氟离子的吸附量均有极显著影响,一次项 C 显著,即吸附剂投加量对氟离子的吸附量有一定的显著影响。二

次项中 B^2 和 C^2 对氟离子的吸附量均有极显著影响,二次项 D^2 对氟离子的吸附量有显著影响。交互项 BE 影响极显著,说明接触时间和溶液 pH 对氟离子的吸附量均有极显著影响,交互项 AC 和 AD 均显著,说明温度和吸附剂投加量、温度和初始质量浓度对氟离子的吸附量均有显著影响。由 P 大小可知,5 个因素对氟离子的吸附量影响的大小顺序为: $D>A>C>E>B$,即氟离子初始质量浓度>吸附温度>吸附剂投加量>溶液 pH>接触时间。

表 2 响应面实验设计及结果
Table 2 RSM experimental design and results

运行	A/°C	B/min	C/(g/L)	D/(mg/L)	E	Q _e 吸附量/(mg/g)
1	0	0	0	0	0	0.29
2	-1	-1	-1	1	-1	0.40
3	-1	-1	1	1	1	0.26
4	0	0	-2	0	0	0.16
5	1	-1	-1	-1	-1	0.16
6	1	-1	1	1	-1	0.24
7	0	2	0	0	0	0.20
8	0	0	0	0	2	0.26
9	0	-2	0	0	0	0.18
10	0	0	2	0	0	0.15
11	1	-1	1	-1	1	0.12
12	1	1	-1	-1	1	0.18
13	-2	0	0	0	0	0.29
14	-1	1	1	-1	1	0.17
15	1	1	-1	1	-1	0.17
16	0	0	0	0	0	0.29
17	0	0	0	0	0	0.30
18	1	1	1	-1	-1	0.13
19	-1	1	-1	-1	-1	0.19
20	2	0	0	0	0	0.29
21	0	0	0	0	0	0.29
22	-1	-1	-1	-1	1	0.17
23	1	-1	-1	1	1	0.24
24	0	0	0	0	0	0.29
25	0	0	0	0	0	0.29
26	0	0	0	2	0	0.37
27	1	1	1	1	1	0.25
28	-1	-1	1	-1	-1	0.18
29	-1	1	1	1	-1	0.24
30	0	0	0	-2	0	0.08
31	-1	1	-1	1	1	0.42
32	0	0	0	0	-2	0.26

表 3 回归模型的方差分析
Table 3 Analysis of variance for regression models

来源	自由度	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
回归	20	0.188450	0.188450	9.62	0.009423	0.000
线性	5	0.111667	0.111667	0.022333	22.79	0.000
平方	5	0.047585	0.047585	0.009517	9.71	0.001
交互作用	10	0.029199	0.029199	0.002920	2.98	0.044
残差误差	11	0.010778	0.010778	0.000980		
失拟	6	0.010760	0.010760	0.001793	495.60	0.000
纯误差	5	0.000018	0.000018	0.000004		
合计	31	0.199229				

注: Seq SS: 顺序偏差平方和; Adj SS: 调整后的偏差平方和; Adj MS: 调整后的平均后的偏差平方和。

2.3 吸附量 BP-ANN 和 GA-BP-ANN 预测模型

建立 BP-ANN 模型, 以吸附温度、接触时间、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度和溶液 pH 作为网络 5 个输入层神经元, 隐含层节点数为 4, 吸附量作为网络层的一个输出神经元, BP-ANN 的网络拓扑结构为 5-4-1。通过 1000 次学习, 学习率为 0.01, 训练目标最小误差为 0.00001, 动量因子 0.01, 直到最小性能梯度为 10⁻⁶ 时训练结束。

以 BP-ANN 作为遗传算法的适应度函数, 以实际值

和预测值的误差作为遗传算法的适应值, 通过遗传算法, 经过不断的选择、交叉、变异操作, 寻优轨迹如图 3 所示, 经过 60 次迭代得到最优条件, 找到 BP-ANN 的最佳参数进行模型训练, 得到最优的模型, 也就是通过吸附温度、接触时间、吸附剂投加量、氟离子初始质量浓度和溶液 pH 获取最优的吸附量。

BP-ANN 模型和 GA-BP-ANN 模型数据结果如图 4~7 和表 5 所示。R² 主要用于衡量两个变量之间的相关程度。

如果两个输入特征和输出值之间的相关系数接近于 1, 则说明这两个特征与输出值之间具有强相关性。相反, 如果 R^2 接近于 0, 则表明两个特征与输出值之间几乎不存在线性关系。计算每一对输入特征与输出值之间的 R^2 , 并基于这些结果来选择合适的特征子集, 从而提高模型的训练效率。如表 5, BP-ANN 模型的 R^2 为 0.88498, 而 GA-BP-ANN 模型的 R^2 为 0.92594, 证明 GA-BP-ANN 模型预测效果更佳, 这与文献趋势一致^[32]。

表 4 回归模型的系数显著性检验

Table 4 Significance test of regression model coefficients

项	均方误差	T 值	P	显著性
常量	0.012485	23.283	0.000	**
A	0.006390	-3.597	0.004	**
B	0.006390	0.098	0.924	
C	0.006390	-2.393	0.036	*
D	0.006390	9.732	0.000	**
E	0.006390	0.763	0.462	
A ²	0.005780	0.203	0.843	
B ²	0.005780	-4.050	0.002	**
C ²	0.005780	-5.608	0.000	**
D ²	0.005780	-2.464	0.031	*
E ²	0.005780	-0.958	0.359	
AB	0.007826	-0.216	0.833	
AC	0.007826	2.356	0.038	*
AD	0.007826	-2.356	0.038	*
AE	0.007826	0.583	0.572	
BC	0.007826	-0.072	0.944	
BD	0.007826	-0.887	0.394	
BE	0.007826	3.778	0.003	**
CD	0.007826	-1.222	0.247	
CE	0.007826	-0.583	0.572	
DE	0.007826	1.190	0.259	

注: **表示差异极显著($P<0.01$), *表示差异显著($P<0.05$)。

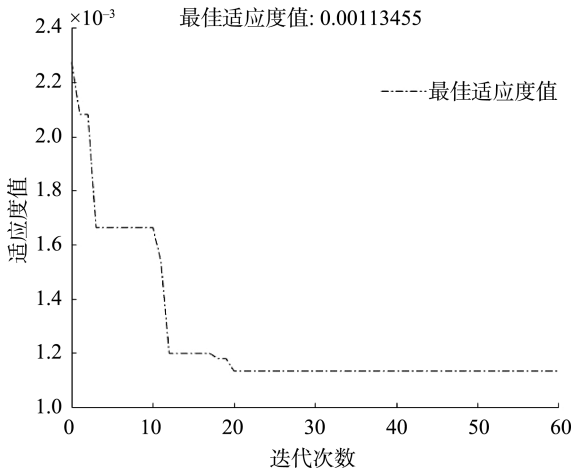


图 3 遗传算法寻优轨迹

Fig.3 Optimization trajectory of genetic algorithm

平均绝对误差(mean absolute error, MAE)、均方误差(mean square error, MSE)、RMSE 都是经常用于衡量预测模型精度的指标, 用于反映预测值与真实值之间的差异大

小。MSE 反映数据分布的离散程度, 而 RMSE 是一种用于衡量预测模型在连续性数据上的预测精度的指标, 表示预测值与真实值之间的平均偏差程度, 对数据中的异常值较为敏感。MAE 是散点图中每个点与实际值之间平均绝对差值, 每个误差对 MAE 的贡献与误差的绝对值成正比。一个好的多元模型具有较低的 MAE、MSE 和 RMSE, 且 MSE 值越小, 说明模型性能越好^[33-34]。由表 5 可知, GA-BP-ANN 预测模型的 MAE、MSE 和 RMSE 均比 BP-ANN 模型的低, 分别为 0.013784、0.00051757、0.02275。

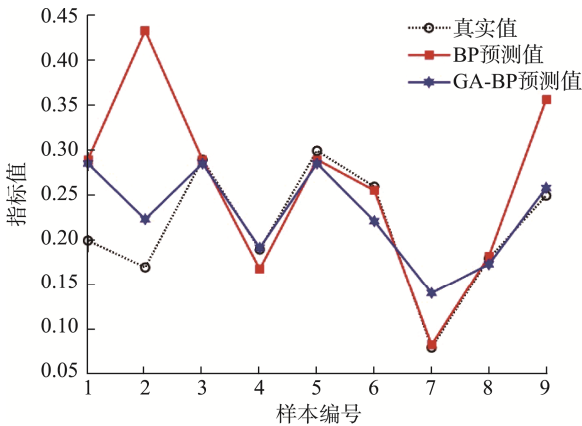


图 4 BP-ANN 和 GA-BP-ANN 预测模型预测值和 RSM 模型真实值的比较

Fig.4 Comparison of predicted values between BP-ANN and GA-BP-ANN prediction models and true values of RSM model

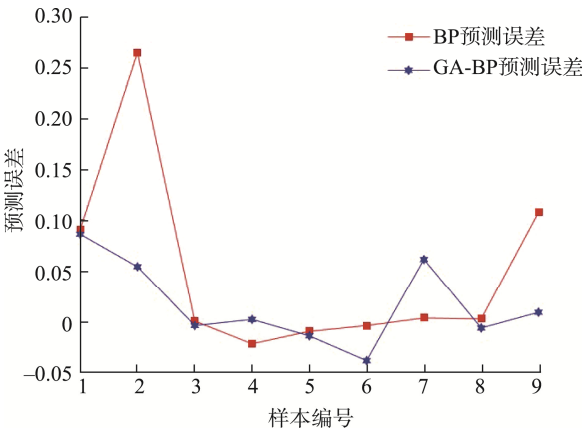


图 5 BP-ANN 和 GA-BP-ANN 预测模型预测值和实际值误差的比较

Fig.5 Comparison of prediction errors between BP-ANN and GA-BP-ANN prediction models and actual values

误差直方图是一种统计报告图, 由一系列高度不等的纵向条纹或线段表示数据分布的情况。它可以反映数据的离散程度和分组情况并被用于显示样本的平均值和标准偏差。由图 7 可知, GA-BP-ANN 的 X 轴 bin 的范围在-0.035250~0.082670, BP-ANN 的 X 轴 bin 的范围在-0.01481~0.25660。GA-BP-ANN 模型的误差范围更窄, 误差值更小。

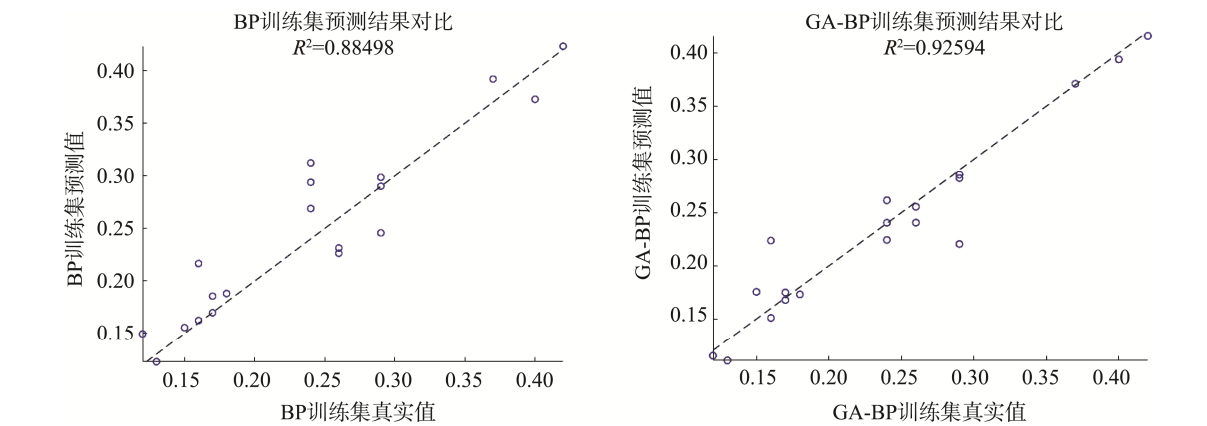


图 6 BP-ANN 和 GA-BP-ANN 预测模型相关系数的比较

Fig.6 Comparison of correlation coefficients between BP-ANN and GA-BP-ANN prediction models

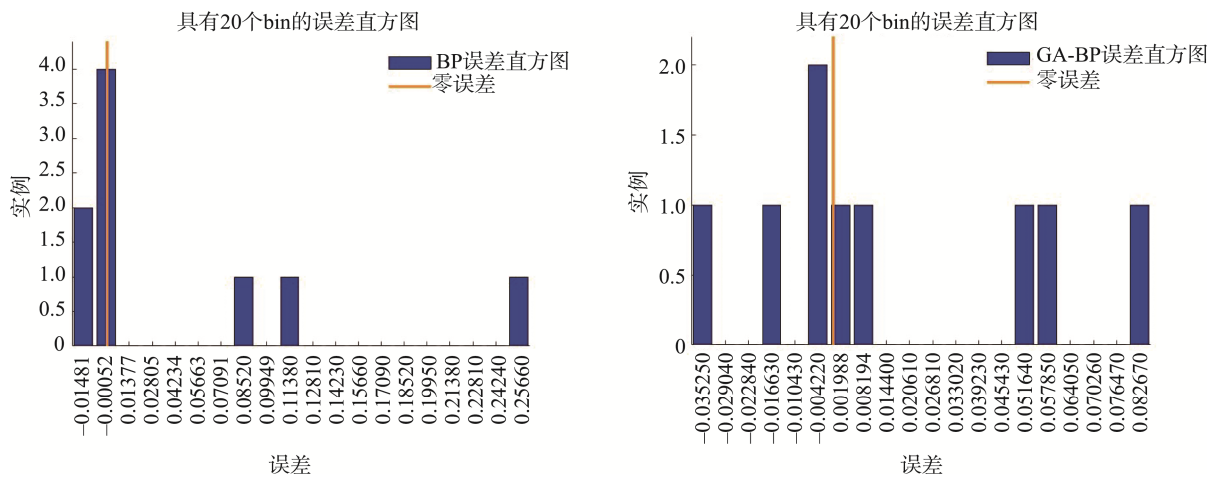


图 7 BP-ANN 和 GA-BP-ANN 预测模型误差直方图的比较

Fig.7 Comparison of error histograms between BP-ANN and GA-BP-ANN prediction models

表 5 BP-ANN 和 GA-BP-ANN 预测模型误差分析		
Table 5 Error analysis of BP-ANN and GA-BP-ANN prediction models		
预测模型	BP-ANN	GA-BP-ANN
MAE	0.020377	0.013784
MSE	0.0008478	0.00051757
RMSE	0.029117	0.02275
MAPE	9.3174%	6.8%
预测准确	90.6826%	93.2%
R²	0.88498	0.92594

2.4 解吸结果

罗汉果籽吸附剂解吸实验结果见图 8。选择去离子水作为解吸剂时,解吸率仅为 0.57%,所以水无法将发生吸附饱和的材料进行解吸;而碱性解吸液和酸性解吸液处理的饱和吸附剂都能恢复吸附剂的吸附活性,重新具有一定的吸附性能。解吸实验为吸附实验的逆过程,即脱吸附作用。在单因素实验中研究溶液 pH 对吸附效果的影响,得出最佳吸附条件在中性或弱碱性,与此处得出的解吸结果相

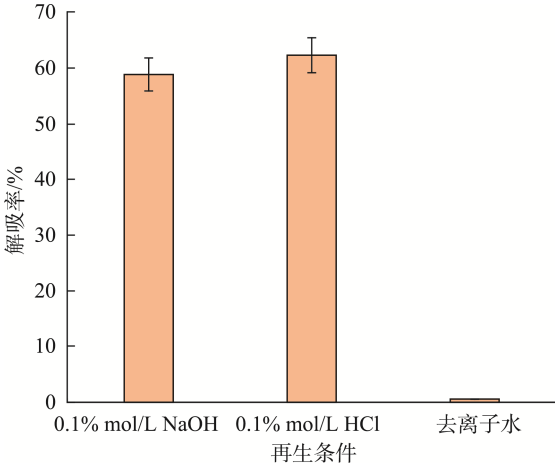


图 8 罗汉果籽对氟离子的再生吸附

Fig.8 Regeneration adsorption of *Siraitia grosvenorii* seeds on fluoride ions

符合,用 0.1 mol/L HCl 作为解吸剂效果略优于 0.1 mol/L 的 NaOH,在相同条件下,用盐酸作为解吸剂的解吸率为 62.28%,若用氢氧化钠的解吸率则为 58.86%。

3 结 论

本研究创新性地采用 GA-BP-ANN 预测模型对罗汉果籽吸附氟离子的效果进行预测,通过 BP-ANN 训练数据使模型的预测准确度达到 90.6826%,GA 优化后的 GA-BP-ANN 达到 93.2%。GA-BP-ANN 的预测值和实验值的相对误差较小,且 BP-ANN 和 GA-BP-ANN 的 R^2 、MAE、MSE、RMSE、MAPE 值分别为 0.88498、0.020377、0.0008478、0.029117、9.3174%和 0.92594、0.013784、0.00051757、0.02275、6.8%,说明在拟合能力方面,GA-BP-ANN 预测模型较为准确。0.1 mol/L 氢氧化钠和 0.1 mol/L 盐酸都是可作罗汉果籽吸附剂的解吸剂,0.1 mol/L 盐酸作为解吸剂效果较好,其解吸率为 62.28%。综上所述,BP-ANN 和 GA-BP-ANN 均可用于罗汉果籽吸附氟离子效果的预测模型,但 GA-BP-ANN 预测模型更为准确。

参考文献

- [1] 李梦茜,宋艳玲,刘丽芳,等. 改性火山石对氟离子的吸附性能研究[J]. 山西化工,2018,38(6): 14-17,22.
- [2] 段誉梅,潘洪义. 水葫芦对氟化物的净化效果及生理特性变化[J]. 北方园艺,2018,(2): 90-96.
- [3] 董刚,赵琦玥,冯佳,等. 芦苇秸秆对水体中氟离子的吸附研究[J]. 东北师大学报(自然科学版),2018,50(2): 134-142.
- [4] 孟祥敏,张庆乐,孟冬,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 改性梧桐落叶对地下水中氟离子的吸附特征[J]. 化工新型材料,2016,44(10): 248-250.
- [5] 彭明国,封红旗,李志宏,等. 羟基钙改性膨润土吸附处理含氟废水[J]. 中国给水排水,2016,32(21): 90-95.
- [6] GAO Y, LI M, RU Y, et al. Fluoride removal from water by using micron zirconia/zeolite molecular sieve: Characterization and mechanism [J]. Groundw Sustain Dev, 2021, 13(6): 100567.
- [7] 云蓉蓉,陈宇云,董艳霞,等. CTAB-HAP@ZMS 复合材料的制备及其对氟离子的吸附性能[J]. 环境工程学报,2023,17(10): 3280-3290.
- [8] 钱瑾,林晓艳,周秋生. 改性磁性壳聚糖微球对氟离子的吸附特性研究[J]. 化工新型材料,2016,44(11): 146-149.
- [9] 苗雨,林星杰,罗纯,等. 改性羧甲基壳聚糖的制备及去除冶炼废水中的氟[J]. 有色金属(冶炼部分),2022,(10): 141-147.
- [10] MIAO Y, LIN XJ, LUO C, et al. Preparation of modified carboxymethyl chitosan and its removal of fluorine from smelting wastewater [J]. Nonferrous Metal (Extract Metall), 2022, (10): 141-147.
- [11] 秦文欣,张庆乐,李庆山,等. 改性桑树叶对含氟废水吸附性能研究[J]. 化工新型材料,2017,45(8): 227-229.
- [12] QIN WX, ZHANG QL, LI QS, et al. Adsorption characteristics of fluoride in waste water on modified mulberry leave [J]. New Chem Mater, 2017, 45(8): 227-229.
- [13] 李雨蒙,张泽生,秦程广,等. 罗汉果甜苷的提取及活性研究进展[J]. 食品研究与开发,2017,38(8): 220-224.
- [14] LI YM, ZHANG ZS, QIN CG, et al. Research progress of extraction and active of mogroside [J]. Food Res Dev, 2017, 38(8): 220-224.
- [15] HU XD, HOU YL, LIU ST, et al. Comparative analysis of volatile compounds and functional components in fresh and dried monk fruit (*Siraitia grosvenorii*) [J]. Microchem J, 2024, 196: 109649.
- [16] 陈燕群,何星存,谢微,等. 罗汉果渣资源化再利用吸附染料的效果[J]. 食品工业,2019,40(10): 204-209.
- [17] CHEN YQ, HE XC, XIE W, et al. The effect of adsorbing dyes on the utilization of *Siraitia grosvenorii* residue as resource [J]. Food Ind, 2019, 40(10): 204-209.
- [18] 李珊,梁俭,刘晓凤,等. 罗汉果籽多糖的提取纯化及其抗氧化活性测试[J]. 粮食与油脂,2020,33(2): 78-83.
- [19] LI S, LIANG J, LIU XF, et al. Extraction purification and antioxidant activity evaluation of polysaccharides from *Momordica grosvenori* seeds [J]. Cere Oils, 2020, 33(2): 78-83.
- [20] 王海波,李昌宝,吴雪辉,等. 响应面方法优化罗汉果籽油提取工艺及脂肪酸组成分析[J]. 中国粮油学报,2013,28(7): 46-49.
- [21] WANG HB, LI CB, WU XH, et al. Optimization of extraction technology by response surface methodology fatty acid composition analysis of *Siraitia grosvenorii* seed oil [J]. J Chin Cereal Oil Ass, 2013, 28(7): 46-49.
- [22] 王艳辉,闫林林,李俊仁,等. 响应面法优化大球盖菇麦角硫素的提取工艺及其体外抗氧化能力稳定性的考察[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(16): 293-302.
- [23] WANG YH, YAN LL, LI JR, et al. Optimizing the extraction of ergothioneine from *Stropharia rugosoannulata* by response surface methodology and evaluating the stability of *in vitro* antioxidant capacity [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(16): 293-302.
- [24] 石畅,高畅,郭晓瑞,等. 层次分析-熵权法结合响应面法优化五味子藤茎木脂素超声提取工艺[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(12): 293-302.
- [25] SHI C, GAO C, GUO XR, et al. Optimization of ultrasonic extraction process of lignans from *Schisandra chinensis* vine stem by analytic hierarchy process-entropy weight method response surface methodology [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(12): 293-302.
- [26] 薛宏坤,刘成海,刘钊,等. 响应面法和遗传算法-神经网络模型优化微波萃取蓝莓中花青素工艺[J]. 食品科学,2018,39(16): 280-288.
- [27] XUE HK, LIU CH, LIU C, et al. A comparative study of the optimization of microwave extraction of anthocyanins from blueberry by response surface methodology and genetic algorithm-artificial neural network [J].

- Food Sci, 2018, 39(16): 280–288.
- [19] 马磊, 王佳辉, 郝宣润, 等. 基于人工神经网络模型的黄芩提取物性状-成分与药效相关性研究[J]. 中草药, 2020, 51(8): 2151–2161.
- MA L, WANG JH, HAO XR, *et al.* Correlation between features-composition and pharmacodynamics of *Scutellaria baicalensis* extracts based on ANN model [J]. Chin Tradit Herb Drug, 2020, 51(8): 2151–2161.
- [20] ZHU N, WANG K, ZHANG SL, *et al.* Application of artificial neural networks to predict multiple quality of dry-cured ham based on protein degradation [J]. Food Chem, 2021, 344: 128586.
- [21] DENG F, LU H, YUAN Y, *et al.* Accurate prediction of the eating and cooking quality of rice using artificial neural networks and the texture properties of cooked rice [J]. Food Chem, 2023, 407: 135176.
- [22] MALFATTI LH, ZAMNAR A, GALV AC, *et al.* Evaluating and predicting egg quality indicators through principal component analysis and artificial neural networks [J]. LWT, 2021, 148: 111720.
- [23] 刘雪, 李亚妹, 刘娇, 等. 基于BP神经网络的鲜鸡蛋货架期预测模型[J]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 328–334.
- LIU X, LI YM, LIU J, *et al.* BP neural network based prediction model for fresh egg's shelf life [J]. Trans Chin Soc Agric Mach, 2015, 46(10): 328–334.
- [24] 陆逸峰, 何子豪, 曾宪明, 等. 基于BP神经网络的鸡蛋货架期和贮藏时间预测模型研究[J]. 食品科学, 2023, 44(21): 44–53.
- LU YF, HE ZH, ZENG XM, *et al.* Prediction modeling of egg shelf life and storage time based on back propagation (BP) neural network [J]. Food Sci, 2023, 44(21): 44–53.
- [25] HUANG XX, QIAN M, XIAO SL, *et al.* Back propagation artificial neural network (BP-ANN) for prediction of the quality of gamma-irradiated smoked bacon [J]. Food Chem, 2024, 30(437): 137806.
- [26] 董佳妮, 赵龙山, 薄彧坤, 等. 响应曲面法联合遗传算法优化天然低共熔溶剂提取肉苁蓉中苯乙醇苷类成分的工艺[J]. 中国药房, 2022, 33(13): 1605–1611.
- DONG JN, ZHAO LS, BAO YK, *et al.* Optimization of natural deep eutectic solvent extraction of phenylethanoid glycosides from *Cistanche deserticola* by response surface methodology coupled with genetic algorithm [J]. China Pharm, 2022, 33(13): 1605–1611.
- [27] 尹乐斌, 邓鹏, 何平, 等. 基于遗传算法-神经网络及响应面法优化龙牙百合总黄酮提取工艺[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(7): 105–113.
- YIN LB, DENG P, HE P, *et al.* Optimization of total flavonoid extraction from liliun brownie based on genetic algorithm-neural network and response surface methodology [J]. Food Res Dev, 2021, 42(7): 105–113.
- [28] 张夏红, 何立芳, 欧阳清海, 等. 稀土铈改性壳聚糖微球对氟离子的吸附[J]. 龙岩学院学报, 2016, 34(5): 107–116.
- ZHANG XH, HE LF, OUYANG QH, *et al.* Study on the adsorption properties of fluoride ion by rare-earth cerium modified chitosan microspheres [J]. J Longyan Univ, 2016, 34(5): 107–116.
- [29] 李喜林, 尚方方, 陈冬琴, 等. 蛇纹石吸附含氟地下水试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(3): 86–88.
- LI XL, SHANG FF, CHEN DQ, *et al.* Experiment study on adsorption of fluoride groundwater by serpentine [J]. Non-Metallic Mines, 2017, 40(3): 86–88.
- [30] 李艳, 高美娟. 改性活性炭对饮用水中氟离子的静态吸附研究[J]. 化学工程, 2019, (5): 48–51.
- LI Y, GAO MJ. Static adsorption of fluoride in drinking water by modified activated carbon [J]. Chem Eng, 2019, (5): 48–51.
- [31] 刘杰, 王林裴, 李宛怡, 等. 钛(IV)和铝(III)改性沸石去除水溶液中过量氟离子[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7086–7092.
- LIU J, WANG LF, LI WY, *et al.* Ti(IV)-loaded and Al(III)-loaded zeolite for removal of excessive fluoride in aqueous solution [J]. Chin J Environ Eng, 2016, 10(12): 7086–7092.
- [32] 刘国祯, 郭建章, 陈星, 等. 响应面法和人工神经网络对亚临界CO₂萃取红花籽油的建模与优化[J/OL]. 食品工业科技: 1–13. [2024-01-07]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070185>
- LIU GW, GUO JZ, CHEN X, *et al.* Modeling and optimization of subcritical CO₂ extraction of safflower seed oil using response surface methodology and artificial neural networks [J]. Sci Technol Food Ind: 1–13. [2024-01-07]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070185>
- [33] 王琦, 崔妍, 梁健健, 等. BP人工神经网络对庄河大骨鸡剩余保质期的预测[J]. 质量与安全与检验检测, 2023, 33(6): 86–90.
- WANG Q, CUI Y, LIANG JJ, *et al.* Shelf life prediction zhuanghe dagu chicken based on BP artificial neural network [J]. Qual Saf Inspect Test, 2023, 33(6): 86–90.
- [34] 张曦予, 李锐定, 莫明规, 等. 基于人工神经网络耦合遗传算法(BP-GA)优化干酪乳杆菌LTL1361冻干保护剂配方[J]. 食品工业科技, 2022, 43(21): 175–184.
- ZHANG XY, LI RD, MO MG, *et al.* Optimization of lyophilized protective agent formulation of *Lactobacillus casei* LTL1361 based on artificial neural network coupled genetic algorithm [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(21): 175–184.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



邓忠惠, 高级实验师, 主要研究方向为智能检测与智能控制。
E-mail: 7821968@qq.com



谢微, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为食品分析与检测。
E-mail: 249201676@qq.com