

基于响应面和神经网络模型优化鱼油脱色工艺

郑飞洋¹, 戴志远^{1,2*}, 尹雪莲¹, 崔益玮¹

(¹浙江工商大学海洋食品研究院 杭州 310012

²浙江省水产品加工技术研究联合重点实验室 杭州 310012)

摘要 为优化鱼油的脱色工艺,首先通过单因素试验确定脱色效果最佳的固体吸附剂,其次探究脱色温度、固体吸附剂添加量、脱色时间对鱼油脱色率的影响。在此基础上,采用 Box-Behnken(BB)试验设计对鱼油脱色条件进行优化,并对 BB 试验结果进行响应面法(RSM)和人工神经网络(ANN)分析。结果表明:活性白土的脱色效果最佳,随着脱色温度、固体吸附剂添加量、脱色时间的增加,脱色率呈先上升后下降的趋势;RSM 和 ANN 模型的相关系数 r 、决定系数 R^2 、均方根误差 RMSE、均方差 MSE 值分别为 0.9647,0.9307,1.1000,1.2100 和 0.9927,0.9855,0.4952,0.2452。相较于与 RSM 模型,ANN 模型拟合程度更高,实测值与预测值之间误差更小,更适合作为鱼油脱色率的预测模型。本试验选用 RSM 和 ANN 模型共同优化鱼油脱色工艺。通过 RSM 模型选取的最佳脱色条件是:脱色温度 93.79 °C,固体吸附剂添加量 4.80%,脱色时间 9.69 min。将上述条件带入 ANN 模型,获得鱼油的最大脱色率为 99.53%。说明 RSM-ANN 模型具有较强的准确性和适用性。

关键词 鱼油;脱色;RSM 模型;ANN 模型;优化

文章编号 1009-7848(2023)03-0249-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.03.026

深海鱼油中含有丰富的 ω -3 多不饱和脂肪酸(Polyunsaturated fatty acids, PUFAs)。近几十年来的研究证明, ω -3 PUFAs 如二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic acid, EPA)和二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic acid, DHA)在防治心血管疾病,抑制癌症,抗炎,促进婴幼儿大脑以及视觉系统发育等方面发挥重要作用,因此广泛应用于食品和医药行业^[1-3]。在以往的研究中,主要侧重提高鱼油中 EPA 和 DHA 的纯度。然而,鱼油中含有的色素、氧化产物、皂类以及微量金属元素等杂质会降低鱼油品质,进而影响后续富集纯化和生理活性试验^[4]。据报道,油脂在脱色过程中不仅能迅速脱去色素,而且脱色剂对油脂中其它杂质也有一定的吸附作用^[5-6]。

对于油脂脱色工艺,前人研究较多,多数采用响应面法(Response surface methodology, RSM)进行优化^[7-10]。然而,RSM 仅适用于二次方程的逼近^[11]。人工神经网络(Artificial neural network, ANN)作为模拟人脑神经反馈的数学模型,广泛应用于处理各种复杂的非线性问题^[12-13]。ANN 模型

适用性强,准确度高,现已成为各行业中试验工艺优化的热门模型^[14-17]。然而,将 ANN 模型用于鱼油脱色工艺的优化未见报道。本研究采用 RSM 和 ANN 模型优化鱼油脱色工艺,对比两种模型优化工艺的能力,以期获得鱼油的最佳脱色效果。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

深海鱼油,舟山丰宇海洋生物制品有限公司。活性炭,河南百德净水材料有限公司;硅藻土,天津致远试剂有限公司;凹凸棒,常州鼎邦矿产品科技有限公司;活性白土,济南建辉化工有限公司;脱色砂,巩义万盈环保材料有限公司。

1.2 仪器与设备

MS-H380-Pro 磁力搅拌器,浙江简然仪器设备有限公司;Thermo sorvall LYNX4000 高速落地离心机,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;Thermo Evolution 60S 紫外-可见分光光度计,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 脱色方法 取鱼油 50 g 置于锥形瓶中,加入定量的固体吸附剂,充氮密封。将装有鱼油和吸附剂的锥形瓶置于已加热至预设温度的磁力搅拌器中,恒温搅拌一段时间。待脱色完成后,趁热在

收稿日期:2022-03-22

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0311204)

第一作者:郑飞洋,男,硕士生

通信作者:戴志远 E-mail: dzy@zjgsu.edu.cn

8 000 r/min 的条件下离心 10 min, 移取上层清液。

1.3.2 脱色率的计算

$$D = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D ——鱼油脱色率, %; A_0 ——脱色前鱼油吸光值; A_1 ——脱色后鱼油吸光值。

1.3.3 单因素试验设计 研究固体吸附剂种类、脱色温度、固体吸附剂添加量、脱色时间对鱼油脱色率的影响。其中, 固体吸附剂选择活性炭、硅藻

土、凹凸棒、白土、脱色砂; 脱色温度选择 60, 70, 80, 90, 100 °C 5 个水平; 固体吸附剂添加量为油质量的 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 5 个水平; 脱色时间选择 4, 8, 12, 16, 20 min 5 个水平。

1.3.4 RSM 试验设计 在单因素实验基础上, 选取脱色温度、固体吸附剂添加量、脱色时间为自变量, 以鱼油脱色率为响应值, 采用 Design-Expert 10.0 软件中的 Box-Behnken 设计, 优化鱼油脱色工艺。响应面设计因素与水平见表 1。

表 1 响应面设计因素与水平

Table 1 The factors and levels of the response surface design

| 自变量 | 编码 | 编码因子水平 | | |
|------------|-------|--------|-----|-----|
| | | -1 | 0 | 1 |
| 脱色温度/°C | X_1 | 70 | 80 | 90 |
| 固体吸附剂添加量/% | X_2 | 2.5 | 3.5 | 4.5 |
| 脱色时间/min | X_3 | 150 | 250 | 350 |

1.3.5 ANN 模型 采用基于在 MATLAB 2018b 软件开发的 3 层前馈 ANN, 包括输入层、隐含层和输出层, 如图 1 所示。将鱼油脱色参数(脱色温度、固体吸附剂添加量和脱色时间)设定为输入神经元, 组成输入层, 鱼油脱色率为输出层。ANN 的拓扑结构采用 Levenberg-Marquardt (LM) 反向传播算法来训练, 隐含层和输出层的激活函数分别设置为 sigmoid 和线性函数。

将 RSM 试验结果作为开发 ANN 模型的数据集。由于小样本数量会降低 ANN 模型学习能力和精度, 因此通过增加虚拟样本来提高 ANN 模型的性能。虚拟样本的生成基于试验产生的误差, 即因原料、操作以及仪器设备等原因, 造成自变量在设定值上、下浮动, 而输出值保持不变。本文中, 误差被设定为 $\pm 0.1\%$ 。如表 2 所示, 采用三因素、两水平正交设计表, 为每个实际样本创建 4 个虚拟样本, 最后得到 85 个 ANN 试验样本, 其中 70% 用于网络训练, 15% 用于测试, 15% 用于验证。

隐含层神经元的数目根据经验公式(2)来确定, 通过均方误差 (Mean square error, MSE) 和相关系数 r (Correlation coefficient) 评价 ANN 模型的性能。通常, MSE 值越小, 预测值和真实值偏差越小; r 值越接近 1, 模型越可靠。

$$H = \sqrt{I + O} + a \quad (2)$$

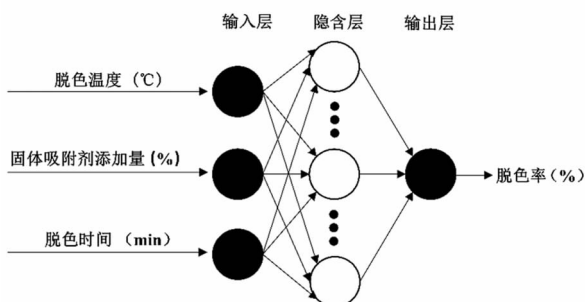


图 1 鱼油脱色的神经网络拓扑结构图

Fig.1 The artificial neural network topology of fish oil decolorization

表 2 第 1 个试验样本生成的虚拟样本

Table 2 Virtual samples generated by the first test sample

| 序号 | 脱色温度/ °C | 固体吸附剂 添加量/% | 脱色时间/ min |
|----|-------------|----------------|--------------|
| 1 | 90.09 | 5.005 | 4.004 |
| 2 | 90.09 | 4.995 | 3.996 |
| 3 | 89.91 | 5.005 | 4.004 |
| 4 | 89.91 | 4.995 | 3.996 |

式中: H ——隐含层神经元数目; I ——输入层神经元数目; O ——输出层神经元数目; a ——1~10 之间的常数。

1.3.6 RSM 和 ANN 模型比较与验证 通过对比 RSM 和 ANN 模型中 MSE、RMSE、 R^2 、 r 值,选择合适的模型进行试验条件的优化,求得鱼油脱色率的最大值。

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_{e,i} - Y_{p,i})^2 \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_{e,i} - Y_{p,i})^2} \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{e,i} - Y_{p,i})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{p,i} - Y_{e,ave})^2} \quad (5)$$

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{e,i} - Y_{p,i})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{p,i} - Y_{e,ave})^2}} \quad (6)$$

式中: n ——试验次数; $Y_{e,i}$ ——实测值; $Y_{p,i}$ ——预测值; $Y_{e,ave}$ ——实测值的平均值。

1.3.7 数据处理 通过 Excel 2016 进行数据处理与分析,所有试验均重复 3 次($n=3$)。用 Origin 2019 b 对单因素实验结果进行作图,在 Design-Expert 10.0 上建立 RSM 模型。ANN 模型开发与训练通过 MATLAB 2018 b 进行。

2 结果与讨论

2.1 脱色鱼油的最佳检测波长

取 2 mL 未脱色鱼油,注入 3 mL 的石英皿中,以去离子水作参照,在 200~800 nm 范围全扫描,结果如图 2 所示。鱼油在 200~500 nm 范围有较强的吸收,其吸光值均大于 1,无特征吸收峰,故此范围内的波长均不适宜表征鱼油脱色效果。当波长在可见光范围内进一步增大时,发现该鱼油在

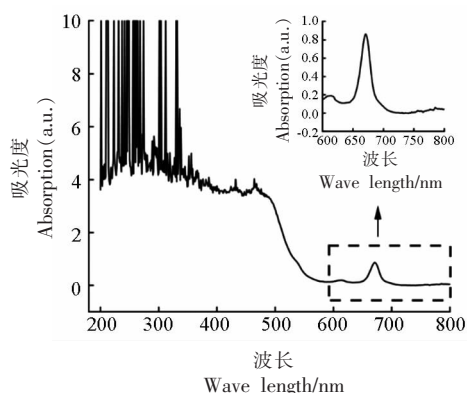


图 2 鱼油的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectrum of fish oil

672 nm 处有一个吸光值为 0.872 的吸收峰。据报道,叶绿素 a 及其衍生物在 672 nm 有一个特征吸收峰,因此可推断该鱼油中可能含有一部分叶绿素 a 或其衍生物,故将鱼油脱色检测波长设置为 672 nm^[18]。

2.2 单因素实验结果

在脱色温度 80 °C,固体吸附剂添加量 2%,脱色时间 8 min 条件下,分别考察活性炭、硅藻土、凹凸棒、活性白土、脱色砂对鱼油脱色的效果。如图 3a 所示,5 种固体吸附剂对鱼油均有脱色效果,其中硅藻土的脱色能力最弱,鱼油的脱色率仅 1.38%,此结论与袁芝等^[10]近似。脱色砂和凹凸棒对鱼油虽有一定的脱色作用,但脱色能力明显不足,对鱼油的脱色率分别为 8.79%和 36.23%。活性炭和活性白土是油脂工业中广泛应用的脱色剂,对油脂中色素的脱除效果显著。由图 3 可知,活性炭和活性白土对鱼油的脱色率均超过 60%,并且活性白土脱色效果更胜一筹,其脱色率在 84%以上。研究表明,活性白土对叶绿素、类胡萝卜素及其衍生物有很强的吸附性,而活性炭易于吸附蓝、绿色素^[9]。此外,活性炭颗粒较小,脱色离心后难与鱼油实现有效分离,故选择活性白土为固体吸附剂。

在活性白土添加量 2%,脱色时间 8 min 条件下,分别考察脱色温度 60,70,80,90,100 °C 对鱼油脱色的影响。如图 3b 所示,随着脱色温度的升高,鱼油的脱色率先上升后下降,当脱色温度升至 90 °C 时,白土的脱色效果最佳。若继续提高脱色温度,鱼油脱色率开始下降。其原因是:白土的吸附作用是靠物理吸附和化学吸附共同作用,低温下主要以物理吸附为主,适当提高温度有助于分子运动,激活白土中更多活性点,从而提高白土对色素的吸附能力^[9]。当脱色温度超过一定数值时,白土的吸附主要以化学吸附为主,而化学吸附会释放出较大的吸附热,直接导致白土对色素吸附能力的减弱^[7]。另外,有研究指出高温会导致叶绿素生成赤红色物质,鱼油发生回色,从而降低鱼油脱色率^[4]。以脱色温度 90 °C 继续试验。

在脱色温度 90 °C,脱色时间 8 min 条件下,考察活性白土添加量 1%,2%,3%,4%,5%对鱼油脱色的效果。如图 3c 所示,白土添加量 1%~4%

时,脱色率随白土添加量的增加而上升,而脱色率的提升速率逐渐减缓。当白土添加量由4%增至5%时,鱼油脱色率呈下降趋势。油脂脱色是一个动态的吸附平衡过程,随着白土添加量的增加,白土对色素吸附量也同步上升,最终达到吸附饱和^[20]。若继续增添活性白土,过量的白土发生絮结,减少了与色素的接触面积,从而导致鱼油脱色率降低^[20]。再者,过量的白土不仅会增加油脂精炼成本,而且会导致油脂损耗加大和油脂的酸价升高^[8]。选择4%的活性白土添加量继续试验。

在脱色温度90℃,活性白土添加量4%条件下,考察脱色时间4,8,12,16,20 min对鱼油脱色的效果。如图3d所示,鱼油脱色率随脱色时间的延长呈先上升后下降的趋势,在脱色8 min时,脱色率达到最大值。较短的脱色时间会导致脱色剂与鱼油接触时间不足,影响脱色效果,而过长的脱色时间可能会导致已吸附的一部分色素重新解吸附,使鱼油脱色率下降,并且长时间的加热会导致鱼油发生氧化而回色^[21]。

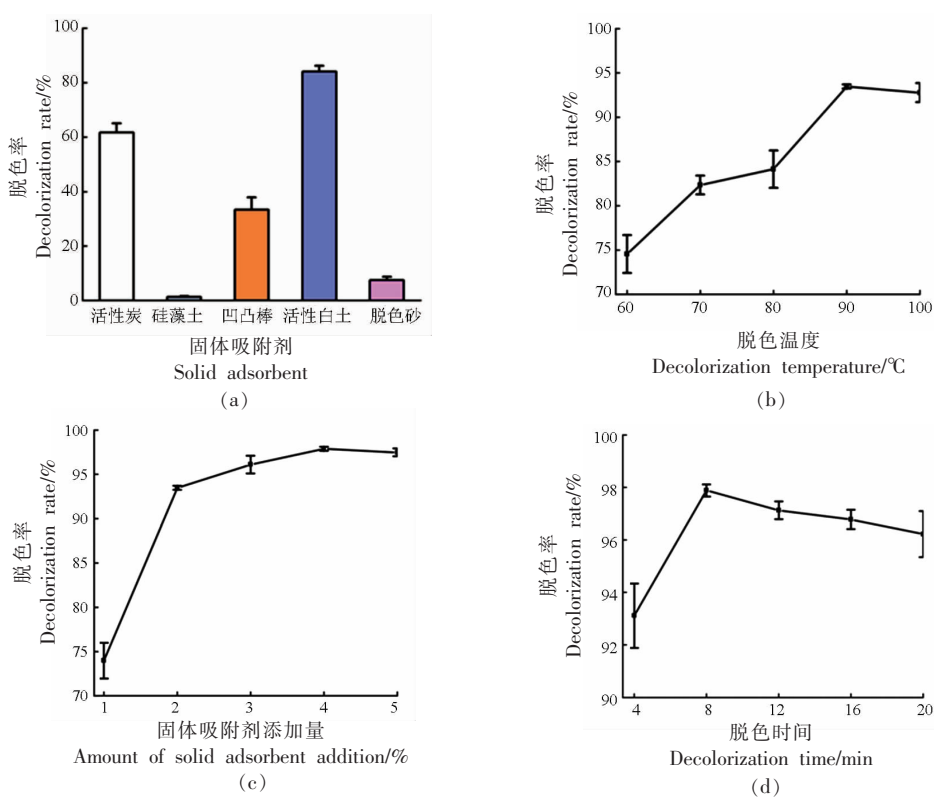


图3 固体吸附剂种类(a)、脱色温度(b)、固体吸附剂添加量(c)、脱色时间(d)对鱼油脱色的影响

Fig.3 Effects of solid adsorbent type (a), decolorization temperature (b), solid adsorbent addition amount (c) and decolorization time (d) on decolorization of fish oil

2.3 响应面试验结果

2.3.1 响应面模型建立和方差分析 运用 Design-Expert 10.0 软件中的 Box-Behnken 设计,得到三因素三水平共计 17 组的试验方案(表 3)。对表 3 中数据进行多元回归拟合分析,得到脱色温度(X_1)、固体吸附剂添加量(X_2)、脱色时间(X_3)的回归方程: $Y=97.35+2.20X_1+2.17X_2+2.38X_3+0.35X_1X_2+0.42X_1X_3+1.18X_2X_3-3.51X_1^2-1.76X_2^2-$

$4.10X_3^2$ 。对上式进行方差分析和回归系数显著性检验,结果见表 4。

如表 4 所示,二次多项式回归模型 $P=0.0027$,表明该模型中多元回归关系显著($P<0.05$),适用于优化鱼油脱色率。模型失拟项值显著($P>0.05$),决定系数 $R^2=0.9307$,说明模型预测值与实测值的拟合程度良好,误差小。由表 4 可知,方程一次项 X_1 、 X_2 、 X_3 均为显著因素,方程二次项中各交互

表 3 Box-Behnken 试验设计与结果
Table 3 The Box-Behnken experimental design
and results

| 试 验 号 | 自变量 | | | 响应值 |
|-------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------|
| | 脱色温度 (X_1)/°C | 固体吸附剂添 加量(X_2)/% | 脱色时间 (X_3)/min | 脱色率 (Y)/% |
| 1 | 90 | 5 | 4 | 91.85 |
| 2 | 100 | 3 | 8 | 92.04 |
| 3 | 80 | 4 | 4 | 84.11 |
| 4 | 90 | 4 | 8 | 97.86 |
| 5 | 90 | 3 | 12 | 88.76 |
| 6 | 90 | 4 | 8 | 96.70 |
| 7 | 90 | 4 | 8 | 97.08 |
| 8 | 100 | 5 | 8 | 96.33 |
| 9 | 90 | 5 | 12 | 96.22 |
| 10 | 90 | 4 | 8 | 98.88 |
| 11 | 100 | 4 | 4 | 87.84 |
| 12 | 80 | 5 | 8 | 91.40 |
| 13 | 100 | 4 | 12 | 96.20 |
| 14 | 90 | 3 | 4 | 89.11 |
| 15 | 90 | 4 | 8 | 96.23 |
| 16 | 80 | 4 | 12 | 90.78 |
| 17 | 80 | 3 | 8 | 88.53 |

X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_2X_3 和平方项 X_2^2 不显著, 而 X_1^2 、 X_3^2 显著。根据表 4 中 F 值可知, 上述试验因素对鱼油脱色率的影响排序为 $X_2 > X_1 > X_3$ 。

2.3.2 响应面结果 根据多元回归方程, 在 3 个独立因素中, 首先固定一个因素为 0 水平, 探究余下两个因素对鱼油脱色率的影响, 可得响应面的三维曲面和等高线图, 如图 4 所示。响应面图不仅能直观反映试验因素对脱色率的影响, 而且能反映各因素间的交互作用。三维曲面图的陡峭程度和等高线图的密集程度反映各因素影响大小^[7,8,22]。图 4a-4c 中的三维曲面总体变化趋势扁平, 说明各因素交互作用对脱色率影响不显著, 此结论与表 4 中方差分析一致。对比图 4a、4b、4c, 脱色时间所对应的三维曲面曲率较大, 脱色温度居中, 而固体吸附剂添加量最小, 表明脱色时间对脱色率影响最大, 固体吸附剂添加量影响最小。随着脱色温度、固体吸附剂添加量及脱色时间的增大, 鱼油脱色率呈先上升后下降的趋势, 这与单因素实验结论相似。此外, 响应面的三维曲面图均向下凹陷, 说明脱色率存在最大值。

表 4 脱色率回归模型方差分析

Table 4 Regression model analysis of variance for decolorization rate

| 变异来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F 值 | P 值 |
|----------|--------|-----|-------|--------------|--------|
| 模型 | 278.35 | 9 | 30.93 | 10.45 | 0.0027 |
| X_1 | 38.68 | 1 | 38.68 | 13.07 | 0.0086 |
| X_2 | 37.67 | 1 | 37.67 | 12.73 | 0.0091 |
| X_3 | 45.36 | 1 | 45.36 | 15.32 | 0.0058 |
| X_1X_2 | 0.50 | 1 | 0.50 | 0.17 | 0.6922 |
| X_1X_3 | 0.71 | 1 | 0.71 | 0.24 | 0.6384 |
| X_2X_3 | 5.57 | 1 | 5.57 | 1.88 | 0.2125 |
| X_1^2 | 51.99 | 1 | 51.99 | 17.56 | 0.0041 |
| X_2^2 | 13.06 | 1 | 13.06 | 4.41 | 0.0738 |
| X_3^2 | 70.91 | 1 | 70.91 | 23.95 | 0.0018 |
| 残差 | 20.72 | 7 | 2.96 | | |
| 失拟项 | 16.37 | 3 | 5.46 | 5.02 | 0.0766 |
| 纯误差 | 4.35 | 4 | 1.09 | $R^2=0.9307$ | |
| 总和 | 299.07 | 16 | | | |

注: X_1 : 脱色温度; X_2 : 固体吸附剂添加量; X_3 : 脱色时间。

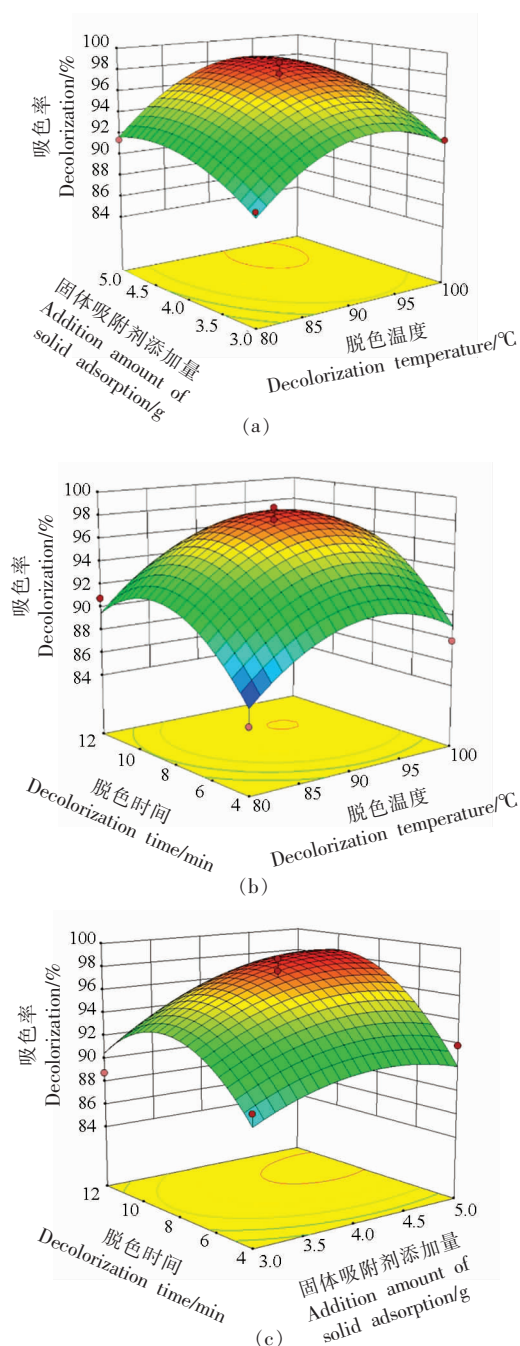


图4 各因素交互作用对鱼油脱色率的影响
Fig.4 The effects of interaction of various factors on fish oil decolorization rate of fish oil

2.4 ANN模型构建结果

前人研究表明,一个稳健的ANN模型不仅要有较少的迭代次数,还要有较低的正均方差、RMSE和较高的 R^2 、 r ^[23]。根据RSM的试验设计,ANN的输入层神经元分别为脱色温度、固体吸附剂添加量、脱色时间,输出层为鱼油脱色率,ANN拓扑结构设

置为3-X-1。由于隐含层神经元缺乏具体的计算规则,因此研究者首先通过经验公式确定隐藏层神经元取值范围,随后采用试错法寻得神经元最佳数目^[14,24]。根据经验公式,隐含层神经元数目取值范围设置为3~12。

构建相应隐含层神经元数目的ANN模型,在此过程中加入虚拟样本,一方面通过对比ANN建模后的验证组中MSE和 r 值大小,找出性能最佳的ANN模型,另一方面探究有无虚拟样本对ANN模型性能的影响。结果如图5a~5b所示,在未添加虚拟样本组中MSE和 r 值波动较大,分别在0~12和0.4~1.0之间变化。其原因在于,RSM中Box-Behnken设计共有17组数据,而构建的ANN模型的验证组中仅有3组数据,因此ANN模型稳定性和准确度有所下降。当隐含层神经元数目为4时,

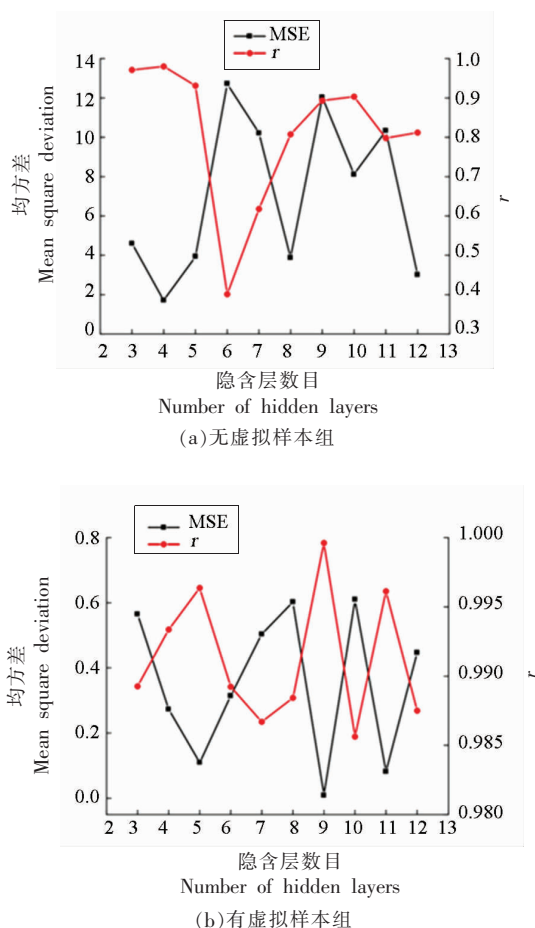


图5 隐含层神经元数量对ANN模型性能的影响
Fig.5 The effects of the number of hidden layers on the performance of ANN model

ANN 模型性能最佳,ANN 验证组中 MSE 和 r 分别为 1.7116 和 0.9798。而在输入层的数据集中添加虚拟样本后,所构建的 ANN 模型稳定性和准确度大幅提升,ANN 验证组中 MSE 值均小于 0.7, r 值均大于 0.98。当虚拟样本组中隐含层神经元数目为 9 时,验证组中 MSE 和 r 值分别为 0.008875 和 0.9996,此时 ANN 模型性能最佳,其训练过程如图 6 所示。ANN 迭代至 29 步停止训练,表明网络收敛较快且稳定,达到最优验证性能。

图 7 反映拓扑结构为 3-9-1 的 ANN 模型用于分析鱼油脱色率时,训练、验证、测试和总体集中目标值与输出值拟合程度, R 值越接近 1,相应模型拟合度越高,表明模型预测能力越强且越可靠。图 7 中训练、验证、测试和总体集的 R 值均大于 0.99,表明通过上述方法开发的 ANN 模型有较强的稳定性和预测性,能准确描述试验因素(脱色

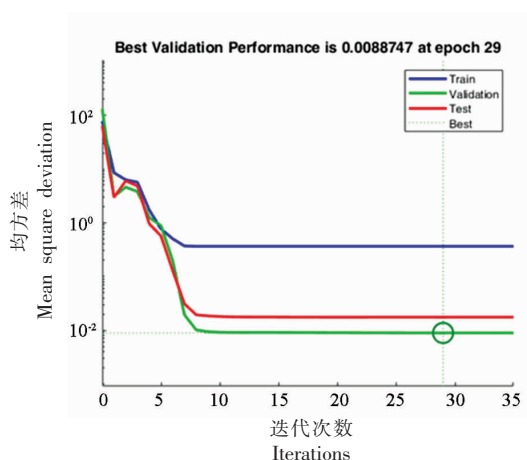


图 6 ANN 模型训练过程

Fig.6 The ANN model training process

温度、固体吸附剂添加量、脱色时间)与鱼油脱色率之间的关系。

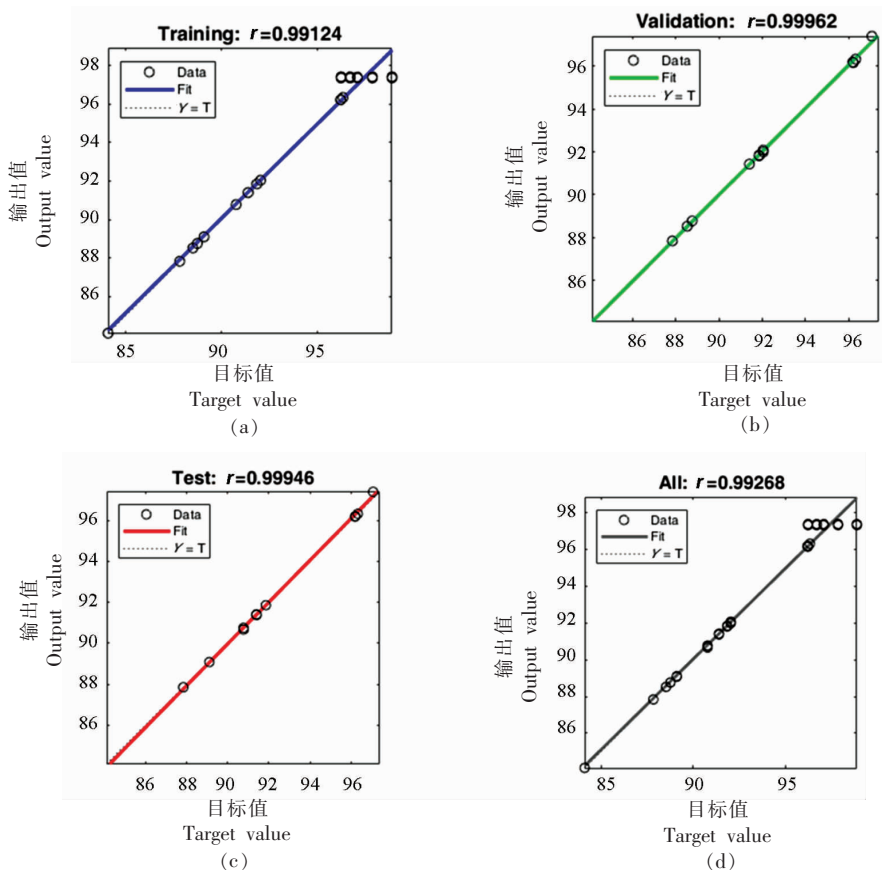


图 7 ANN 模型中训练(a)、测试(b)、验证(c)和总体集(d)的目标值与输出值拟合

Fig.7 Fitting of target and output values for training (a), testing(b), validation (c) and overall (d) set in ANN model

2.5 RSM 和 ANN 模型比较与最优试验条件的验证

在试验条件范围,对比 RSM 和 ANN 模型对鱼油脱色率的优化和预测能力,即脱色率的预测值和实测值,计算出 r 、 R^2 、MSE、RMSE 值。如图 8 所示,与 RSM 模型相比,ANN 有较大的 r 值(0.9927)值和较小的 RMSE (0.4952) 值,说明 ANN 模型对脱色率的预测能力更强,预测误差更小。图 9 所示,RSM 模型中脱色率实测值和预测值拟合能力逊色于 ANN 模型,代表 ANN 模型的散点离拟合直线更近,此结论与文献[24]~[26]的结论近似。然而,相较于 RSM 模型,ANN 无法显示各试验因素间的交互作用,并在试验过程中无法找出最优解^[27]。此外,通过 RSM 建立的优化方法可以减少试验次数,节约试验时间^[17]。本研究将 RSM 和 ANN 模型联合,求得最大鱼油脱色率,即首先通过 RSM 得出最优试验条件,其次根据 RSM 试验数据开发与训练 ANN 模型,最后利用 ANN 模型预测出最优条件下的鱼油脱色率。

根据 RSM 分析可得,在脱色温度 93.79 °C,固体吸附剂添加量 4.80%,脱色时间 9.69 min 时,鱼油脱色率达到最大值。将上述最优试验条件带入训练完毕的 ANN 模型中,求得鱼油最大脱色率为 99.5278%,此结果与后续验证试验($n=3$)结果未有显著性差异($P<0.05$)。

3 结论

通过单因素实验,选择脱色效果最佳的活性白土作为鱼油脱色的固体吸附剂,研究脱色温度、固体吸附剂添加量、脱色时间对鱼油脱色率的影响,发现随着脱色温度的上升、固体吸附剂添加量的增加、脱色时间的延长,鱼油脱色率先升高后下降。在此基础上,采用 Box-Behnken(BB)设计进行三因素三水平试验。建立二次多项式回归模型,对其进行方差分析和显著性检验。模型中 P 值为 0.0027, R^2 为 0.9307($r=0.9647$),RMSE 值为 1.1000 (MSE=1.2100),表明 RSM 模型可靠,误差小。将 RSM 中试验条件和结果分别作为开发 ANN 模型的输入层与输出层数据,并基于试验误差,增加虚拟样本以此扩充样本数据集。最终建立拓扑结构

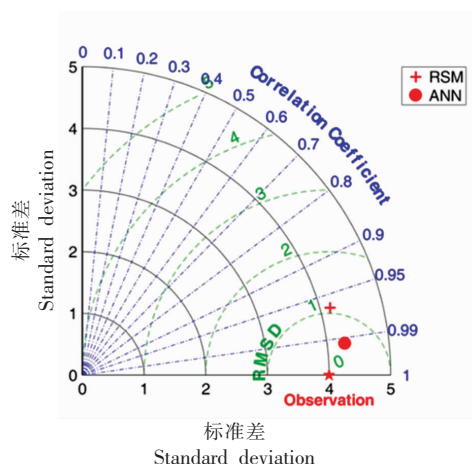


图 8 RSM 和 ANN 模型的泰勒图

Fig.8 The taylor diagram of RSM and ANN models

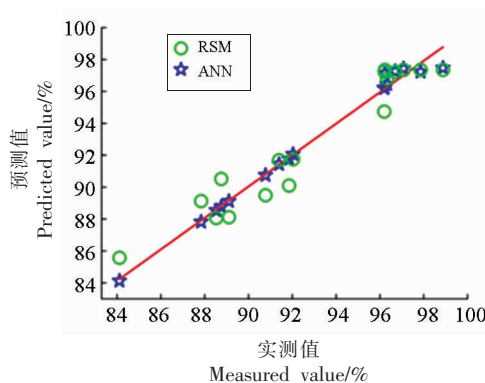


图 9 RSM 和 ANN 模型中实测值与预测值的对比

Fig.9 Comparison of actual and predicted values in RSM and ANN models

为 3-9-1 的 ANN 模型,此模型的 r 值为 0.9927 ($R^2=0.9855$),RMSE 值为 0.4952(MSE=0.2452)。

对比 RSM 和 ANN 模型,发现 ANN 模型 R^2 值更大, RMSE 值更小,更适于预测鱼油脱色率。联合 RSM 和 ANN 模型获得优化的鱼油脱色工艺。通过 RSM 模型获得最佳试验条件:脱色温度 93.79 °C,固体吸附剂添加量 4.80%,脱色时间 9.69 min。将上述数据输入训练后的 ANN 模型,求得鱼油最大脱色率为 99.53%。

试验结果表明,ANN 虽是一种可靠的预测模型,但不能反映各试验因素间的相互作用。研究者可将 RSM 模型与 ANN 模型联合使用,形成 RSM-ANN 模型,从而达到优化各种复杂工艺的目的。

参 考 文 献

- [1] YANG Z Z, JIN W H, CHENG X Y, et al. Enzymatic enrichment of n-3 polyunsaturated fatty acid glycerides by selective hydrolysis [J]. Food Chem, 2021, 346: 128743.
- [2] FREITAS R D S, CAMPOS M M. Protective effects of omega-3 fatty acids in cancer-related complications[J]. Nutrients, 2019, 11(5): 23.
- [3] ZIRPOLI H, CHANG C L, CARPENTIER Y A, et al. Novel approaches for omega-3 fatty acid therapeutics: Chronic versus acute administration to protect heart, brain, and spinal cord[J]. Annual Review of Nutrition, 2020, 40(2): 161-187.
- [4] 祝华明. 毛鱼油品质对脱色效果的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(14): 139-142, 146.
ZHU H M. Effect on decolorizing for the quality of crude fish oil[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(14): 139-142, 146.
- [5] 黄俊圻, 张海龙, 吕晓雅, 等. 蒙脱土用于植物油脱色效果综合评价研究[J]. 中国油脂, 2022, 47(6): 15-20.
HUANG J X, ZHANG H L, LV X Y, et al. Comprehensive evaluation of the bleaching effect of montmorillonite on vegetable oil[J]. China Oils And Fats, 2022, 47(6): 15-20.
- [6] 黄伟锋, 马传国, 陈小威, 等. 响应面法优化活性炭吸附脱除玉米油中玉米赤霉烯酮[J]. 中国油脂, 2021, 46(3): 98-102.
HUANG W F, MA C G, CHEN X W, et al. Optimization of activated carbon adsorption for removal of zearalenone in maize oil by response surface methodology[J]. China Oils And Fats, 2021, 46(3): 98-102.
- [7] 朱建龙, 薛静, 宋恭帅, 等. 响应面法优化杂鱼油脱色工艺[J]. 中国食品学报, 2017, 17(2): 119-126.
ZHU J L, XUE J, SONG G S, et al. Optimization of decoloration process of mixed fish oil by response surface methodology[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(2): 119-126.
- [8] 魏贞伟, 梁宝生, 张青, 等. 响应面试验优化油脂分段脱色工艺[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 32-36.
WEI Z W, LIANG B S, ZHANG Q, et al. Optimization of stepwise bleaching of soybean oil by response surface methodology[J]. Food Science, 2016, 37(14): 32-36.
- [9] 蔡庭秀, 叶英, 乔杨波, 等. 青藏高原狭果茶藨子籽油成分分析及原油三脱工艺优化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(22): 212-222.
CAI T X, YE Y, QIAO Y B, et al. Composition of *Ribes stenocarpum* Maxim seed oil and the optimization of crude oil refining process[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(22): 212-222.
- [10] 袁芝, 朱孝晨, 孙利芹. 响应面法优化拟微绿球藻藻油脱色工艺[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 183-188.
YUAN Z, ZHU X C, SUN L Q, et al. Optimization of decolorization of *Nannochloropsis oceanica* oil by response surface methodology[J]. Food Science, 2017, 38(24): 183-188.
- [11] KARTHIC P, JOSEPH S, ARUN N, et al. Optimization of biohydrogen production by enterobacter species using artificial neural network and response surface methodology[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2013, 5(3): 12.
- [12] ASIT R, TARUN H, SUDIPTA J, et al. Application of artificial neural network (ANN) model for prediction and optimization of coronarin D content in *Hedychium coronarium*[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 146: 112186.
- [13] BHUPENDRA S, BIKASH M. Application of an artificial neural network model for the supercritical fluid extraction of seed oil from *Argemone mexicana* (L.) seeds[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 123: 64-74.
- [14] MIGUEL R H, SILVIA C, DIEGO T, et al. Extraction of phenolic compounds from cocoa shell: Modeling using response surface methodology and artificial neural networks[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 270: 118779.
- [15] SARA N, KAMYAR M, ASEFEH L. Evaluating the fluidized-bed drying of rice using response surface methodology and artificial neural network [J]. Lwt, 2021, 147: 111589.
- [16] ALEF A, PEREIRA C, ALBERTO C, et al. Mineral bioflotation optimization: Comparison between ar-

- tificial neural networks and response surface methodology[J]. Minerals Engineering, 2021, 169: 106983.
- [17] SAJJAD H, HAMMAD K, SAIMA G, et al. Modeling of photolytic degradation of sulfamethoxazole using boosted regression tree (BRT), artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM); energy consumption and intermediates study[J]. Chemosphere, 2021, 276: 130151.
- [18] 黄琦敏, 蔡茜茜, 汪少芸. 小球藻中色素蛋白复合体的制备及抗氧化性质研究[J]. 中国食品学报, 2017, 17(7): 96-101.
- HUANG Q M, CAI Q Q, WANG S Y, et al. Extraction and antioxidant activity of pigment-protein complexes from *Chlorella vulgaris*[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(7): 96-101.
- [19] 张振山, 康媛解, 刘玉兰. 植物油脂脱色技术研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 121-126.
- ZHANG Z S, KANG Y J, LIU Y L. Research progress on bleaching technology of vegetable oils[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2018, 39(1): 121-126.
- [20] 韩玉泽, 李柠, 万松涛, 等. 响应面法优化青海胡麻籽油脱色工艺[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(4): 113-118.
- HAN Y Z, LI N, WAN S T, et al. Optimization of decolorization process of Qinghai flaxseed oil by response surface methodology[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2020, 28(4): 113-118.
- [21] 谷风, 翦英红, 刘虹. 响应曲面法优化废弃食用油脂脱色工艺[J]. 化学试剂, 2020, 42(12): 1446-1452.
- GU F, JIAN Y H, LIU H, et al. Optimization of decolorization process of waste edible oil by response surface methodology[J]. Chemical Reagents, 2020, 42(12): 1446-1452.
- [22] 段丽萍, 孙炜炜, 陈浩, 等. 响应面法优化超临界CO₂萃取怀山药油提取工艺[J]. 食品工业, 2020, 41(11): 58-61.
- DUAN L P, SUN W W, CHEN H, et al. Optimization of supercritical CO₂ extraction of Dioscorea opposite oil by response surface methodology[J]. The Food Industry, 2020, 41(11): 58-61.
- [23] 胡欣颖, 李洪军, 李少博, 等. 对比研究响应面法和BP神经网络-粒子群算法优化调理松板肉加工工艺[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(24): 179-187.
- HU X Y, LI H J, LI S B, et al. A comparative study of the optimization of processing technology of conditioning pine board meat by response surface methodology and BP neural network-particle swarm optimization[J]. Food And Fermentation Industries, 2019, 45(24): 179-187.
- [24] BU X Y, XU Y Q, ZHAO M M, et al. Simultaneous extraction of polysaccharides and polyphenols from blackcurrant fruits; Comparison between response surface methodology and artificial neural networks[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 170: 113682.
- [25] MONCEF C, KHALED BEN D, KHOULOU R, et al. Production of bioethanol from pumpkin peel wastes; Comparison between response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANN)[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 155: 112822.
- [26] SHIMELIS KEBEDE K, ZEBENE K, HERN K, et al. Process optimization and kinetics analysis for photocatalytic degradation of emerging contaminant using N-doped TiO₂-SiO₂ nanoparticle: Artificial neural network and surface response methodology approach[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101761.
- [27] MONCEF C, KHOULOU R, GIOVANNA F. Extraction of *Citrullus colocynthis* L. seed oil by supercritical carbon dioxide process using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) approaches[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 158: 113002.

Optimization of Fish Oil Decolorization Process Based on Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Models

Zheng Feiyang¹, Dai Zhiyuan^{1,2*}, Yin Xuelian¹, Cui Yiwei¹

(¹*Institute of Seafood, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012*)

(²*Key Laboratory of Aquatic Products Processing of Zhejiang Province, Hangzhou 310012*)

Abstract In this study, the best solid adsorbent for decolorization was first determined by single-factor test, and then the effects of decolorization temperature, solid adsorbent addition and decolorization time on the decolorization rate of fish oil were investigated. On this basis, the Box-Behnken (BB) experimental design was used to optimize the decolorization conditions of fish oil, and the results of the BB test were analyzed by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). The results showed that the activated white clay had the best decolorization effect, and the decolorization rate tended to increase and then decrease with the increase of decolorization temperature, solid adsorbent addition and decolorization time; the correlation coefficient r , determination coefficient R^2 , root mean square error RMSE and mean square error MSE values of RSM and ANN models were 0.9647, 0.9307, 1.1000, 1.2100 and compared with the RSM model, the ANN model fits better and has less error between the measured and predicted values, so it is more suitable as a prediction model for the decolorization rate of fish oil. Therefore, the RSM and ANN models were selected to jointly optimize the fish oil decolorization process. Firstly, the optimal decolorization conditions were selected by the RSM model, with decolorization temperature of 93.79 °C, solid adsorbent addition of 4.80%, and decolorization time of 9.69 min. Subsequently, the above conditions were brought into the ANN model, and the maximum decolorization rate of fish oil was finally obtained as 99.53%. The results of this study showed that the RSM-ANN model has strong accuracy and applicability, which provides a new idea for process optimization in food research.

Keywords fish oil; decolorization; RSM model; ANN model; optimization