

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80496

# 基于近红外光谱技术的蜂胶萃余物中 黄酮提取的原位实时监测

王武力<sup>1,2</sup> 马海乐<sup>1,2</sup> 李 含<sup>1,2</sup> 张 勇<sup>3</sup> 夏 宏<sup>3</sup>

(1. 江苏大学食品物理加工研究院, 江苏 镇江 212013; 2. 江苏大学食品物理加工省高校重点实验室, 江苏 镇江 212013; 3. 江苏蜂奥生物科技有限公司, 江苏 泰州 225300)

**摘要:** [目的] 针对蜂胶经过超临界 CO<sub>2</sub> 萃取后的萃余物, 实时检测该物质在二次提取过程中黄酮类化合物的含量变化。 [方法] 利用近红外光谱技术, 通过收集提取过程中的光谱信息及其相应的黄酮含量化学值, 建立定量分析模型, 用以实时检测黄酮含量的变化和提取终点的判断。 [结果] 经过归一化预处理后的近红外光谱数据结合偏最小二乘 (PLS) 算法所构建模型的校正相关系数 (Rc) 和校正均方根误差 (RMSEC) 分别为 0.999 1 和 0.044 5, 预测相关系数 (Rp) 和预测均方根误差 (RMSEP) 分别为 0.929 1 和 0.242 7, 该原位监测模型具有较好的回归与预测能力。 [结论] 近红外光谱技术能够快速、精确地监测蜂胶萃余物提取过程中的黄酮含量, 实现提取过程的原位实时监测。

**关键词:** 蜂胶; 黄酮类化合物; 近红外; 原位监测

## In-situ real-time monitoring of flavonoids extraction from propolis extracts based on near infrared spectroscopy

WANG Wuli<sup>1,2</sup> MA Haile<sup>1,2</sup> LI Han<sup>1,2</sup> ZHANG Yong<sup>3</sup> XIA Hong<sup>3</sup>

(1. Provincial Key Laboratory of Food Physical Processing, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China; 2. Institute of Food Physical Processing, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China; 3. Jiangsu Fengao Biotechnology Co., Ltd., Taizhou, Jiangsu 225300, China)

**Abstract:** [Objective] For the residue of propolis after supercritical CO<sub>2</sub> extraction, the content of flavonoids in the secondary extraction process was detected in real time. [Methods] Near-infrared spectroscopy was used to establish a quantitative analysis model by collecting the spectral information and the corresponding chemical values of flavonoids during the extraction process, which was used to detect the changes of flavonoids content in real time and to determine the end point of extraction. [Results] The Rc (corrected correlation coefficient) and RMSEC (corrected root mean square error) of the model constructed by the PLS (partial least squares) algorithm after normalization preprocessing were 0.999 1 and 0.044 5, respectively. The Rp (prediction correlation coefficient) and RMSEP (the root mean square prediction error) were 0.929 1 and 0.242 7 respectively, which showed that the in-situ monitoring of the model had good regression and prediction ability. [Conclusion] Near-infrared spectroscopy can be used to quickly and accurately monitor the flavonoid content in the extraction process of propolis residue, and realize real-time monitoring in situ.

**Keywords:** propolis; flavonoids; near infrared; in-situ monitoring

蜂胶是由工蜂采集植物树脂等分泌物, 与其上颚腺、蜡腺等分泌物混合而形成的胶黏性物质<sup>[1]</sup>, 是重要的蜂产品之一, 含有黄酮类化合物、萜烯类化合物、酚类化合物及酯类化合物等大量生物活性物质<sup>[2-3]</sup>, 其中的黄酮类化合物具有抗菌、抗炎、保护心血管、抗氧化、抗肿瘤和免疫

调节等功能<sup>[4-8]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法是萃取蜂胶中萜烯类化合物的重要手段, 但该方法萃取出的黄酮量有限, 其萃余物中还含有丰富的黄酮类化合物, 可以进行二次提取。卢燕珊等<sup>[9]</sup>研究表明, 相较于传统的浸渍法, 超声辅助提取能够加速蜂胶中黄酮的溶解, 降低提取温度, 且提取液

基金项目: 泰州市中小企业科技成果转化项目 (编号: SCG202214)

通信作者: 马海乐 (1963—), 男, 江苏大学教授, 博士。E-mail: mhl@ujs.edu.cn

收稿日期: 2024-05-28 改回日期: 2024-07-10

具有更好的抑菌性。在实际生产中也有专门针对超声醇提的防爆型浓缩超声波提取罐,说明此提取技术已较为成熟。

实际生产中,由于提取设备的差异性,即便使用的原料相同,也难以准确预测黄酮类化合物的提取时间,进而导致能耗增加。目前,常见的黄酮检测方法包括高效液相色谱法<sup>[10]</sup>和紫外分光光度法<sup>[11]</sup>,该类离线的化学检测方法存在过程繁琐、检测时间长、耗费试剂多等缺点<sup>[12]</sup>,只适用于实验室检测。近红外光谱是一种快速的物理检测方法,适合于提取过程中化学成分动态变化信息的实时检测<sup>[13-15]</sup>,具有检测效率高、分析速度快、检测费用低等优点。该方法可将产品检测控制在生产线上<sup>[16]</sup>,在食品、医药等领域有了空前的发展<sup>[17]</sup>。张雪莉等<sup>[18]</sup>利用光纤式微型近红外成像光谱仪实现了油茶籽粕中茶皂素提取过程中在线监测茶皂素含量的动态变化;Sampaio等<sup>[19]</sup>利用近红外光谱在线监测了酿酒酵母菌株生产的番茄红素含量的变化。研究拟利用光纤式微型近红外光谱仪,结合超声提取技术,实时采集提取过程中提取液的光谱信息,并构建光谱信息与提取物中黄酮含量之间的关系模型,以快速获取提取物中黄酮含量信息,从而判断黄酮的提取终点,旨在为蜂胶萃余物的工业化提取提供快速检测黄酮含量变化的方法。

## 1 材料与设备

### 1.1 材料与试剂

蜂胶超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的萃余物:江苏蜂奥生物科技有限公司;

75% 乙醇、氢氧化钠、亚硝酸钠、硝酸铝等:国产分析纯。

### 1.2 仪器与设备

五频逆流 S 型超声设备:江苏大学自主研制;

恒温磁力搅拌水浴锅:DF-101S 型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

紫外可见分光光度计:TU-1810 型,北京普析仪器有限公司;

近红外光谱仪:NIRQUEST256-2.5 型,美国海洋光学公司;

浸入式光纤探头:TP300 型,美国海洋光学公司;

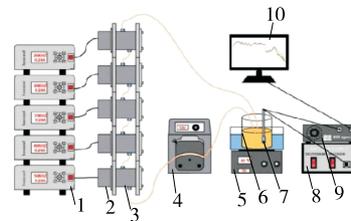
近红外光谱仪光源:DH-2000-BAL UV-VIS-NIR 型,美国海洋光学公司。

### 1.3 设备搭建

试验设备的搭建主要包含超声辅助提取系统和原位监测系统两个部分。超声辅助提取系统(图 1)由超声波发生器 1、超声波换能器 2、超声腔 3、蠕动泵 4、恒温搅拌水浴锅 5 和烧杯 6 构成。其中五频逆流 S 型超声设备集成了部件 1、2、3、4,能够在 20、28、35、40、50 kHz 或其组合下工作,亦可分离各部件单独使用。根据预试验结果,确定最适宜的超声频率为 28 kHz。该设备的独立超声腔体设计,可以实现超声场与物料的直接接触,从而减少超声能

量在传递过程中的损耗。将物料与提取溶剂按料液比( $m_{\text{物料}}:V_{\text{提取溶剂}}$ )1:10 (g/mL)预先混合于烧杯中,并于恒温搅拌水浴锅中以确保混合均匀。通过蠕动泵将混合液循环输送至超声作用腔中进行处理。由于超声作用腔的处理体积远小于烧杯中的液体体积,通过提高蠕动泵转速,可以实现料液再次均匀流入烧杯中,以此形成循环。

原位监测系统由光纤探头 7、近红外光谱仪 8、近红外光谱仪光源 9 和计算机 10 组成。将光纤探头浸入到提取烧杯中,通过近红外光谱仪和近红外光谱光源获得光谱信息,将所获取的光谱信息保存至计算机中,从而对整个提取过程中总黄酮含量进行实时监测。



1. 超声波发生器 2. 超声波换能器 3. 超声腔 4. 蠕动泵 5. 恒温搅拌水浴锅 6. 烧杯 7. 光纤探头 8. 近红外光谱仪 9. 近红外光谱光源 10. 计算机

图 1 超声提取系统和原位监测系统设备图

Figure 1 Equipment diagram of ultrasonic extraction system and in-situ monitoring system

### 1.4 试验方法

1.4.1 黄酮含量的离线测定 采用紫外-可见分光光度法<sup>[20]</sup>。准确吸取离心后的提取液 1 mL,用 75% 乙醇作为稀释液,将提取液稀释至标定体积。取 1 mL 稀释后的提取液加至 25 mL 容量瓶中,加去离子水至 6 mL,依次加入 5% 亚硝酸钠 1 mL,摇匀静置 6 min;加入 10% 硝酸铝 1 mL,摇匀静置 6 min;加入 4.3% 氢氧化钠 10 mL,用蒸馏水定容,摇匀静置 15 min,用紫外分光光度计测定 510 nm 处吸光度<sup>[21]</sup>。按式(1)计算黄酮提取率。

$$T = \frac{C \times N \times V}{m} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

T——蜂胶黄酮提取率, %;

C——由芦丁标准曲线回归得到的黄酮质量浓度, mg/mL;

N——样品的稀释倍数;

V——定容后液体的体积, mL;

m——蜂胶质量, mg。

1.4.2 黄酮含量近红外光谱信息采集 提取过程中,每间隔 20 s 在光纤探头附近采集一次样品,测定离线化学值,并以连续 3 次扫描的平均值为样品的原始光谱。扫描光谱范围 900~2 500 nm,使用 4 mm 光路传输探针采集分辨率为 6.4 nm 的 256 个光谱。相同条件下,每次测量前均

使用75%乙醇进行背景校正。

1.4.3 原位实时监测模型的建立 将近红外光谱数据与蜂胶萃余物提取过程中离线采样得到的黄酮总含量结合,建立原位实时监测模型。采用随机选号的方法,将90个样品按7:3的比例划分为校正集(63个样品)和预测集(27个样品)。鉴于原始近红外光谱可能会包含一些与检测目标成分含量变化无关的信息,如背景信息、机械搅拌和基线漂移<sup>[22]</sup>,因此在模型校正阶段之前,有必要采用常见的预处理方法,以消除干扰和提取有效信息<sup>[23]</sup>。分别使用偏最小二乘(PLS)算法和能实现非线性映射的BP神经网络算法建立定量分析模型,比较两者的校正均方根误差(RMSEC)、预测均方根误差(RMSEP)、校正相关系数(Rc)和预测相关系数(Rp)以评估模型性能。其中,对于Rc和Rp来说,在校正集标准偏差相同的前提下,其值越大,越接近于1,模型准确性越高<sup>[24]</sup>;对于RMSEC与RMSEP来说,其数值越低,结果越准确<sup>[25]</sup>。

1.4.4 统计分析 所有试验重复3次。利用Origin 2018软件绘图,利用Matlab R2023a软件进行近红外光谱图处理和模型建立。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄酮含量的离线测定结果

由图2可知,黄酮含量的变化范围足够大,可以更全面、更精确地与光谱信息结合构建模型。提取初期,黄酮含量迅速上升,40 s时,黄酮含量已达到8.28 mg/mL,占900 s提取量的78.56%,表明黄酮极易溶于75%乙醇。900 s时,黄酮含量达到平衡状态,说明萃余物中还有一部

分黄酮难以溶解,需要长时间的萃取。900 s后继续进行样品提取,是因为实际操作中,由于光源本身和环境因素的影响,光谱数据易受到噪声干扰并发生谱带漂移。因此,为了更准确地判断提取终点,需要更多样本数据结合机器学习算法进行关键特征提取和权重训练,从而增强模型的抗干扰能力。

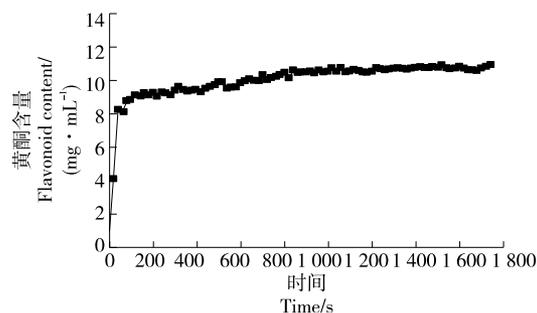


图2 提取过程中黄酮含量的变化

Figure 2 Changes of flavonoid content during extraction

### 2.2 提取过程中原位实时监测模型的建立

2.2.1 光谱预处理方法对比 在光谱采集过程中,环境因素会导致光谱产生噪声和基线漂移,因此需要对采集的光谱信息进行预处理以消除影响。由图3可知,SG平滑处理能有效地平滑光谱曲线,消除光谱信息中的噪声;归一化处理能保持光谱数据的相对关系,更好地呈现光谱数据之间的规律和特征;一阶求导处理能消除基线漂移,解决背景问题;4种方法的光谱数据与黄酮含量的化

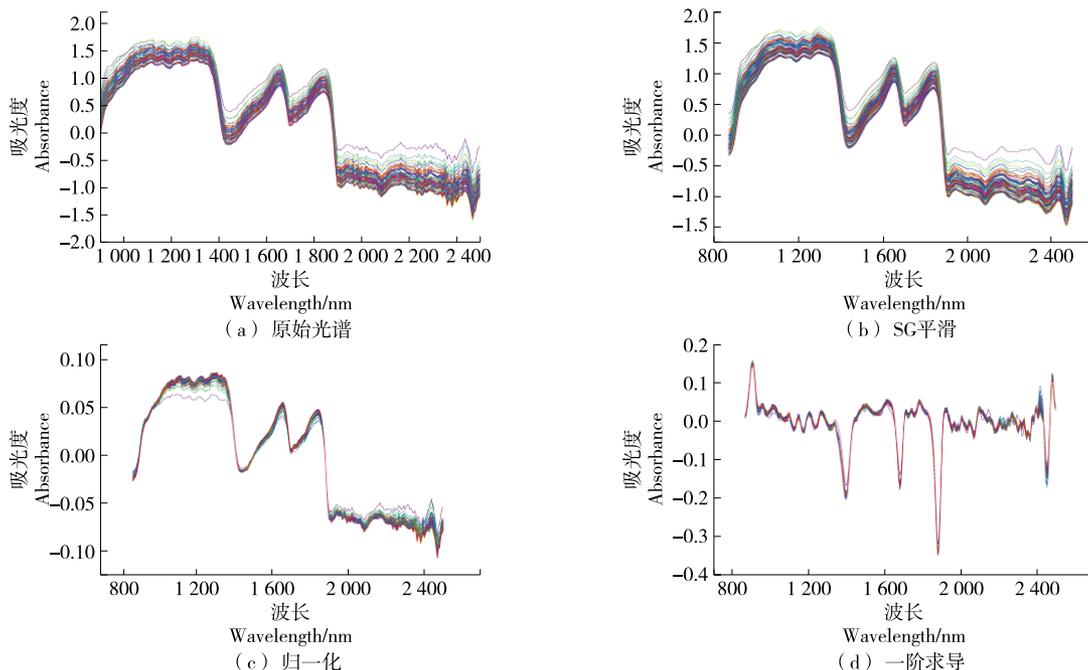


图3 不同方法预处理后的近红外光谱图

Figure 3 NIR spectra treated by different pretreatment methods

学值采用 PLS 算法进行建模,以 RMSEC、RMSEP、Rc 和 Rp 为模型评价指标,选出最佳的预处理方法,其结果如表 1 所示。

由表 1 可知,归一化预处理方法在构建的黄酮含量预测模型中表现出较好的性能,其 Rc、RMSEC 值达到了最优,分别为 0.999 1, 0.044 5;其 Rp、RMSEP 值相对较低,但与其他预处理方法的差异较小。一阶求导预处理方法的 Rc 和 RMSEC 虽表现良好,但其 Rp 和 RMSEP 值较低,说明该预处理方法出现了过拟合现象。除了一阶求导外,其他 3 种方法所建立的模型均有较好的预测能力,但是归一化有较好的回归性能,因此,采用归一化预处理后的光谱数据构建模型。

2.2.2 PLS 模型与 BP 神经网络模型对比 鉴于近红外光谱数据与黄酮含量之间并非简单的线性关系,传统的 PLS

表 1 不同方法预处理近红外光谱联合 PLS 建模结果  
Table 1 Different methods were used to preprocess the NIRS combined with PLS modeling results

预处理方法	主成分数	Rc	RMSEC	Rp	RMSEP
原始光谱	4	0.985 1	0.178 7	0.935 6	0.232 0
SG 平滑	4	0.981 8	0.197 3	0.933 5	0.236 2
归一化	6	0.999 1	0.044 5	0.929 1	0.242 7
一阶求导	5	0.991 2	0.097 4	0.902 7	0.283 6

算法所构建的模型可能无法充分挖掘两者间的复杂关系<sup>[26]</sup>,从而影响模型的精确性和适用性。因此,引入非线性表征能力更强的 BP 神经网络进行模型的构建,并与 PLS 模型进行对比分析。两种方法构建的模型校正和预测结果如图 4 所示,散点的集中程度反映了模型的效果。

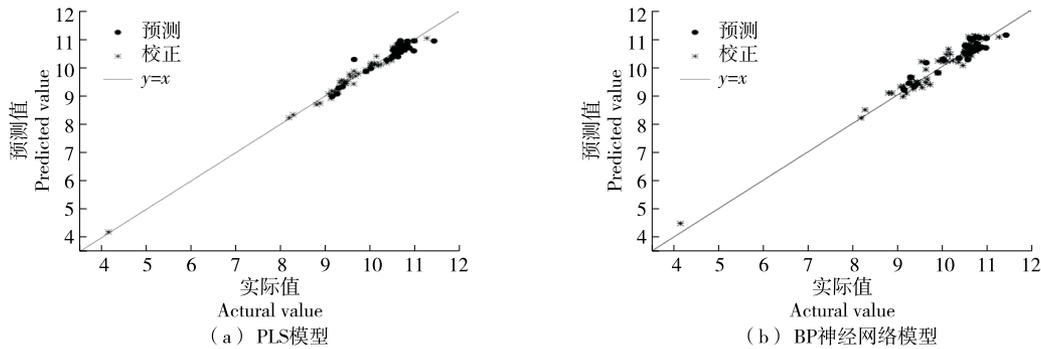


Figure 4 The actual and predicted values of the models constructed by different methods were compared

两种建模方法的结果对比如表 2 所示,PLS 模型各项指标均优于 BP 神经网络模型。BP 神经网络在训练过程中,因初始隐含层权重值的不确定,导致模型训练和预测结果表现出一定的不稳定性。尽管 BP 神经网络具备处理非线性数据的能力,但是相较传统的定量分析方法,其需要更多次的迭代和更大规模的数据集来提取有效信息。因此,采用更为稳定且效果更佳的 PLS 方法来构建蜂胶萃余物中黄酮提取的原位监测模型。

表 2 不同建模方法结果对比

Table 2 Comparison of results of different modeling methods

建模方法	Rc	RMSEC	Rp	RMSEP
PLS	0.999 1	0.044 5	0.929 1	0.242 7
BP	0.983 5	0.188 2	0.914 6	0.238 2

### 3 结论

研究采用超声波辅助法从蜂胶的超临界 CO<sub>2</sub> 萃余物中提取黄酮,并利用光纤式微型近红外成像光谱仪检测

提取过程中黄酮含量的动态变化,建立了一种原位实时监测模型。通过比较不同的预处理方法,发现归一化法是最适宜的近红外光谱预处理方法。在使用线性偏最小二乘算法与非线性 BP 神经网络方法对比后,偏最小二乘模型在校正相关系数(Rc=0.999 1)、校正均方根误差(RMSEC=0.044 5)、预测相关系数(Rp=0.929 1)及预测均方根误差(RMSEP=0.242 7)等指标上表现出更优的数值,说明该方法建立的模型具有更高预测准确性。因此,采用该模型能有效地支持智能化控制系统的开发,准确预测提取过程中黄酮的浓度变化,并可用于提取终点判断。

基于近红外光谱技术的快速检测方法的效果显著依赖于所构建的预测模型。研究表明,样品的温度对所测得的光谱数据具有显著影响,进而可能对模型的预测精度产生不利影响。因此,后续研究中可以进一步优化预测模型,通过筛选特征波段的方法,挑选出受温度变化影响较小的波段,以提高模型在实际生产中的可靠性。

### 参考文献

[1] GIAMPIERI F, QUILES J L, CIANCIOSI D, et al. Bee products: an emblematic example of underutilized sources of

- bioactive compounds[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(23): 6 833-6 848.
- [2] 葛怡青, 汪浅, 全涛. 蜂胶功能成分及生物活性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(4): 1 027-1 035.
- GE Y Q, WANG Q, TONG T. Research progress on functional components and bioactivities of propolis[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(4): 1 027-1 035.
- [3] 王亚群, 任永新. 蜂胶的化学成分及其保健作用[J]. *食品与药品*, 2006(12): 75-76.
- WANG Y Q, REN Y X. Chemical components and health effects of propolis[J]. *Food and Drug*, 2006(12): 75-76.
- [4] BANSKOTA A H, TEZUKA Y, KADOTA S. Recent progress in pharmacological research of propolis[J]. *Phytother Res*, 2001, 15(7): 561-571.
- [5] WANG X, WU Q, WU Y, et al. Response surface optimized ultrasonic-assisted extraction of flavonoids from sparganii rhizoma and evaluation of their in vitro antioxidant activities[J]. *Molecules*, 2012, 17(6): 6 769-6 783.
- [6] 范埃米, 张翠平, 卢媛媛, 等. 蜂胶中的黄酮类化合物[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2024, 53(1): 123-128.
- FAN A M, ZHANG C P, LU Y Y, et al. Flavonoids in propolis [J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2024, 53(1): 123-128.
- [7] CAMPOCCIA D, RAVAIOLI S, SANTI S, et al. Exploring the anticancer effects of standardized extracts of poplar-type propolis: in vitro cytotoxicity toward cancer and normal cell lines [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2021, 141(1): 111895.
- [8] 马海乐, 毛丽琴, 高寅飞, 等. 蜂胶超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物的体外抑瘤[J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2008(1): 5-8.
- MA H L, MAO L Q, GAO Y F, et al. In vitro inhibitive effect of supercritical CO<sub>2</sub> extract of propolis on tumor cells[J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2008(1): 5-8.
- [9] 卢燕珊, 彭文君, 贲永光. 超声提取蜂胶黄酮的研究[J]. *声学技术*, 2020, 39(2): 190-194.
- LU Y S, PENG W J, BEN Y G. Ultrasonic extraction of flavonoids from propolis[J]. *Technical Acoustics*, 2020, 39(2): 190-194.
- [10] 曾令琴, 郭江涛, 刘杰, 等. 芦荟炒制品中总黄酮提取工艺优化及抗氧化活性研究[J]. *食品与机械*, 2023, 39(10): 175-183.
- ZENG L Q, GUO J T, LIU J, et al. Optimization of extraction process and antioxidant activity of total flavonoids from *Aloe vera* stir-fry products[J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(10): 175-183.
- [11] 尹艳艳, 张健, 陆伦维, 等. 刺梨多酚类物质研究进展[J]. *食品与机械*, 2024, 40(1): 234-240.
- YIN Y Y, ZHNAG J, LU L W, et al. Research progress on polyphenols in chestnut rose fruit[J]. *Food & Machinery*, 2024, 40(1): 234-240.
- [12] 刘孝全, 郝经文, 陈乃东, 等. 基于近红外光谱法的定量分析模型快速预测蕨菜中总黄酮的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2023, 59(11): 1 271-1 275.
- LIU X Q, HAO J W, CHEN N D, et al. Rapid prediction of total flavonoids in *pteridium aquilinum* by quantitative analysis model based on near infrared spectroscopy[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2023, 59(11): 1 271-1 275.
- [13] ZHANG Y, LUO L, LI J, et al. In-situ and real-time monitoring of enzymatic process of wheat gluten by miniature fiber NIR spectrometer[J]. *Food Research International*, 2017, 99: 147-154.
- [14] 王清. 近红外光谱检测技术在农业与食品分析中的应用[J]. *智慧农业导刊*, 2022, 2(16): 63-65.
- WANG Q. Application of near infrared spectroscopy in agriculture and food analysis[J]. *Journal of Smart Agriculture*, 2022, 2(16): 63-65.
- [15] 孔娜, 杨雪, 王禹程, 等. 玛咖多糖提取过程的原位实时监测技术研究[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(10): 235-242.
- KONG N, YANG X, WANG Y C, et al. Research on in-situ and real-time monitoring technology of polysaccharide extraction from maca[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(10): 235-242.
- [16] 龙若兰, 冯丹, 罗西, 等. 藏药五脉绿绒蒿提取过程的在线近红外光谱质量控制研究[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(8): 920-929.
- LONG R L, FENG D, LUO X, et al. Online near infrared quality control on extraction process of tibetan medicine *meconopsis quintuplinervia regel*[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(8): 920-929.
- [17] 张灵枝, 黄艳, 于英杰, 等. 基于近红外光谱技术的六大茶类快速识别[J]. *食品与生物技术学报*, 2024, 43(1): 48-59.
- ZHANG L Z, HUANG Y, YU Y J, et al. Rapid identification of six major tea categories based on near-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2024, 43(1): 48-59.
- [18] 张雪莉, 丁艳华, 马海乐, 等. 茶皂素提取过程的原位实时监测技术[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(11): 326-334.
- ZHANG X L, DING Y H, MA H L, et al. In-situ and real-time monitoring technology of tea saponin extraction[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22 (11): 326-334.
- [19] SAMPAIO P N, SALES K C, ROSA F O, et al. In situ near infrared spectroscopy monitoring of cyprosin production by recombinant *Saccharomyces cerevisiae* strains[J]. *Journal of Biotechnology*, 2014, 188: 148-157.
- [20] 卢文杰, 卢任杰. 紫外分光光度法测定莲子心中总黄酮的含量[J]. *海峡药学*, 2020, 32(2): 83-84.
- LU W J, LU R J. Determination of total flavonoids in lotus seeds by ultraviolet spectrophotometry[J]. *Strait Pharmaceutical Journal*, 2020, 32(2): 83-84.

(下转第72页)

- tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(21): 8 620-8 624.
- [17] 马莹, 刘喜, 马超. 全自动固相萃取—气相色谱—质谱法测定水中百菌清的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2022, 58(6): 729-731.
- MA Y, LIU X, MA C. Determination of chlorothalonil in water by automatic solid phase extraction with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B Chemical Analysis)*, 2022, 58(6): 729-731.
- [18] 蒋莹, 诸鸿未, 赵霞. 气相色谱—质谱法同时测定水性涂料中 3 种生物杀伤剂的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2023, 59(1): 61-64.
- JIANG Y, ZHU H W, ZHAO X. Simultaneous determination of three biological killers in waterborne coatings by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B Chemical Analysis)*, 2023, 59(1): 61-64.
- [19] 陈美君, 左海根, 刘小玉, 等. 鸡胗中百菌清及其代谢物残留量检测[J]. *安徽农业科学*, 2022, 50(3): 201-203, 258.
- CHEN M J, ZUO H G, LIU X Y, et al. Detection of chlorothalonil and its metabolites residue in gizzards[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2022, 50(3): 201-203, 258.
- [20] 郭爱华, 李建红, 李堃, 等. 高效液相色谱法同时测定饮用水中呋喃丹、甲萘威、莠去津及百菌清[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(22): 3 213-3 216.
- GUO A H, LI J H, LI K, et al. Simultaneous determination of carbofuran, carbaryl, atrazine and chlorothalonil in drinking water by high performance liquid chromatography[J]. *Chin J Health Lab Tec*, 2016, 26(22): 3 213-3 216.
- [21] 李凌云, 许晓敏, 林桓, 等. 液相色谱—大气压化学电离串联质谱法测定蔬菜中百菌清残留[J]. *农产品质量与安全*, 2021(1): 56-59, 66.
- LI L Y, XU X M, LIN H, et al. Determination of chlorothalonil residues in vegetables by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry[J]. *Agricultural Product Quality and Safety*, 2021(1): 56-59, 66.
- [22] 毕瑞锋, 邓锁成, 付萌, 等. 改进的 QuEChERS-高效液相色谱—串联质谱法同时测定蔬菜水果中百菌清及其代谢物残留[J]. *农药学报*, 2022, 24(2): 429-434.
- BI R F, DENG S C, FU M, et al. Simultaneous determination of chlorothalonil and its metabolite in fruits and vegetables using modified QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2022, 24(2): 429-434.
- [23] 李文希, 浦恩堂, 代雪芳, 等. 百菌清及其代谢物 4-羟基百菌清在三七上的残留行为及膳食风险评估[J]. *农药学报*, 2020, 22(3): 510-520.
- LI W X, PU E T, DAI X F, et al. Residual behavior and dietary risk assessment of chlorothalonil and its metabolite 4-hydroxy chlorothalonil in *Panax notoginseng*[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(3): 510-520.
- [24] 刘贺, 张鹏, 孙利东, 等. 优化后的 QuEChERS 方法测定不同基质中百菌清农药残留[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2023, 40(2): 193-198.
- LIU H, ZHANG P, SUN L D, et al. Optimized QuEChERS method for determination of chlorothalonil pesticide residues in different matrices[J]. *Journal of Natural Sciences, Heilongjiang University*, 2023, 40(2): 193-198.

(上接第 19 页)

- [21] 陈静, 王宏雁, 王宁, 等. 响应曲面法优化蜂胶中的活性黄酮提取[J]. *应用化工*, 2011, 40(10): 1 753-1 757.
- CHEN J, WANG H Y, WANG N, et al. Optimization of extraction of flavonoids from propolis with response surface methodology[J]. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(10): 1 753-1 757.
- [22] LUO L, ZHANG Y, WANG K, et al. In situ and real-time monitoring of an ultrasonic-assisted enzymatic hydrolysis process of corn gluten meal by a miniature near infrared spectrometer[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(25): 3 795-3 803.
- [23] 李春燕, 叶利明, 薛金涛. 近红外光谱模型快速无损测定肉中糖的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2023, 59(12): 1 407-1 412.
- LI C Y, YE L M, XUE J T. Rapid and nondestructive determination of glucose in meat by near infrared spectroscopy model[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2023, 59(12): 1 407-1 412.
- [24] 龚润华, 杨信廷, 郭晓晖, 等. 基于近红外光谱技术的红小豆品质多指标无损检测及品种鉴别方法研究[J/OL]. *中国粮油学报*. (2024-04-18) [2024-05-20]. <https://doi.org/10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000813>.
- GONG R H, YANG X T, GUO X H, et al. Non-destructive determination of multiple quality indicators and varieties of red bean using near-infrared spectroscopy[J/OL]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*. (2024-04-18) [2024-05-20]. <https://doi.org/10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000813>.
- [25] 汤丽华, 刘敦华. 基于近红外光谱的枸杞化学成分定量分析[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(9): 2 306-2 310.
- TANG L H, LIU D H. Quantitative analysis of lycium barbarum composition based on near infrared spectrum[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(9): 2 306-2 310.
- [26] 蒋代余. 基于深度学习的烟草近红外光谱数据分析[D]. 重庆: 重庆邮电大学, 2021: 11-12.
- JIANG D Y. Analysis of tobacco near infrared spectrum data based on deep learning[D]. Chongqing: Chongqing University of Posts and Telecommunications, 2021: 11-12.