

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80831

基于三维荧光光谱的多种植物油中 多菌灵残留测定

肖 健 夏阿林 黄 炜

(邵阳学院食品与化学工程学院, 湖南 邵阳 422000)

摘要: [目的] 开发一种适用于植物油中多菌灵残留的快速准确的检测方法。 [方法] 采用三维荧光光谱结合化学计量学方法对植物油中残留多菌灵进行定量分析。在多菌灵中添加 3 种不同植物油提取物来制备样本, 并测其三维荧光光谱。采用平行因子 (PARAFAC)、满秩平行因子 (FPA-PARAFAC) 和交替三线性分解 (ATLD) 3 种算法对样本中的多菌灵进行分析, 比较 3 种算法的选择性、灵敏度、检出限、定量限等品质因子 (FOM), 并采用椭圆联合置信区间 (EJCR) 进行检验。 [结果] PARAFAC、FPA-PARAFAC 和 ATLD 对多菌灵加标回收率分别为 96.98%~112.64%, 97.05%~112.36%, 93.07%~104.47%, ATLD 的平均回收率最接近 100%。在 FOM 及 EJCR 分析中, ATLD 相比其他两种算法有着更好的表现。 [结论] 采用三维荧光光谱结合化学计量学测定植物油中残留多菌灵, 可获得优秀的定量结果。

关键词: 三维荧光光谱; 化学计量学; 植物油; 多菌灵

Determination of carbendazim residues in various vegetable oils based on three-dimensional fluorescence spectroscopy

XIAO Jian XIA Alin HUANG Wei

(School of Food and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang, Hunan 422000, China)

Abstract: [Objective] To develop a rapid and accurate method for the determination of carbendazim residues in vegetable oils. [Methods] Three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with chemometrics was used for the quantitative analysis of carbendazim residues in vegetable oils. Three different vegetable oil extracts were added to carbendazim to prepare samples, and their three-dimensional fluorescence spectra were measured. Parallel factor (PARAFAC), full-rank parallel factor (FPA-PARAFAC), and alternating trilinear decomposition (ATLD) were used to analyze carbendazim in the samples. The figures of merit (FOM), such as selectivity, sensitivity, detection limit, and quantification limit, were calculated for the three algorithms, and tested using the elliptical joint confidence region (EJCR). [Results] The recovery rates of carbendazim for PARAFAC, FPA-PARAFAC, and ATLD were 96.98%~112.64%, 97.05%~112.36%, and 93.07%~104.47%, respectively, with the average recovery rate for ATLD being closer to 100%. In FOM and EJCR analysis, ATLD outperformed the other two algorithms. [Conclusion] The use of three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with chemometrics for the determination of carbendazim residues in vegetable oils provides excellent quantitative results.

Keywords: three-dimensional fluorescence spectroscopy; chemometrics; vegetable oil; carbendazim

多菌灵 (carbendazim, CBZ) 是一种低毒、高效和广谱的内吸性有机磷并咪唑类杀菌剂, 被广泛用于农作物的生产、贮藏及保鲜中^[1]。研究^[2-3]表明, 农作物产品中残留的多菌灵对人体有潜在的致癌、致畸风险。植物油是人们日常饮食中不可或缺的一类食物, 但多菌灵在油菜、水果、蔬菜等农作物上使用广泛且用量大, 再加上多菌灵

基金项目: 湖南省市联合基金项目 (编号: 2022JJ50219); 湖南省教育厅项目 (编号: 22C0457)

通信作者: 夏阿林 (1974—), 男, 邵阳学院副教授, 博士。E-mail: alinxia@126.com

收稿日期: 2024-08-19 改回日期: 2025-02-07

引用格式: 肖健, 夏阿林, 黄炜. 基于三维荧光光谱的多种植物油中多菌灵残留测定[J]. 食品与机械, 2025, 41(4): 81-88.

Citation: XIAO Jian, XIA Alin, HUANG Wei. Determination of carbendazim residues in various vegetable oils based on three-dimensional fluorescence spectroscopy[J]. Food & Machinery, 2025, 41(4): 81-88.

的化学性质稳定,残效期长^[3],因此植物油产品中常常会存在残留的多菌灵。

近年来,有关多菌灵的检测方法主要为高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)、表面增强拉曼光谱(SERS)法等^[4-10]。这类方法均能实现对多菌灵的痕量检测,但通常需要复杂的样本前处理步骤。特别是色谱类方法不仅消耗大量试剂和时间成本,还难以实现对样本的无损分析,不利于后续表征方法的正常进行。植物油种类繁多,不同植物油的成分也存在较大差异^[11],因此较难统一对其进行多菌灵残留检测。

多菌灵具有较强的内源性荧光,目标分析物的光谱信号可能会与干扰物质的光谱信号产生光谱重叠从而导致信号处理分析困难^[12-13]。多样本构成的三维荧光光谱数据一般是一个三维(激发×发射×样本)矩阵,因此最常用的为三维校正算法。三维校正算法具有“二阶优势”:即使在有未知干扰共存的情况下,仍能够实现复杂体系中各目标分析物的准确、快速和同时定量^[14]。目前,应用三维荧光光谱进行植物油中残留多菌灵的检测尚未见报道。研究拟采用三维荧光光谱技术对掺入不同含量多菌灵的植物油进行表征,并结合平行因子分析(PARAFAC)、满秩平行因子分析(FPA-PARAFAC)和交替三线性分解(ATLD)3种算法来实现多菌灵的定性和定量分析,以期为植物油的食用安全性以及人们的消费权益和身体健康提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

多菌灵:标准品,上海阿拉丁有限公司;
乙腈:分析纯,天津光复科技有限公司;
甲醇:分析纯,重庆川东化工有限公司;
无水硫酸镁:分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;
一级压榨核桃油、三级菜籽油、混合毛油样品:市售。

1.2 仪器与设备

荧光分光光度计:CaryEclipse型,配套光程10 mm的石英比色皿,美国安捷伦科技有限公司;
旋转蒸发器:RE200A型,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理 准确称取50.00 g油样于带塞锥形瓶中,加入50.00 mL乙腈,高速匀浆2 min,加入15.00 g无水硫酸镁,盖上塞子,剧烈摇荡1 min,静置30 min,取上层。取30.00 mL乙腈进行二次提取,重复上述操作,合并两次

提取液,40 °C下旋转蒸干,加入2.00 mL甲醇溶解,过0.45 μm滤膜,转至10 mL棕色容量瓶中,甲醇定容。

1.3.2 多菌灵工作液配制 取多菌灵标准品,用甲醇配制10.00 μg/mL的储备液,4 °C冷藏,待使用时以甲醇稀释成工作液,现配现用。

1.3.3 三维荧光光谱收集 使用储备液配制校正样品与混合样品。校正样品(C1~C8)质量浓度为48~495 ng/mL;混合样品(Y1~Y9)质量浓度在校正样质量浓度范围内;样品中多菌灵和植物油提取物用量见表1。所有样品使用Cary Eclipse荧光检测仪收集荧光光谱,光谱采集参数:激发波长228~284 nm,波长间隙2 nm,狭缝间隙5 nm;发射波长285~413 nm,波长间隙4 nm,狭缝间隙5 nm;扫描速度1 200 nm/min;响应时间0.1 s。此外,对3个本底溶剂甲醇的空白样进行扫描,取平均值并在每组光谱数据中扣除,减少试剂带来的散射干扰。共收集17组光谱数据,沿样品方向可以叠堆成一个激发-发射-样品(29×33×17)的三维荧光矩阵。

1.3.4 平行因子分析(PARAFAC)算法 PARAFAC算法是基于三线性模型进行优化的二阶校正方法,是用交替最小二乘方法对三维数据矩阵进行分解,得到3个迭代方

表1 校正集和预测集的浓度设计

Table 1 Concentration design for correction sets and prediction sets

样本	多菌灵/ (ng·mL ⁻¹)	核桃油提 取物/mL	菜籽油提 取物/mL	混合毛油 提取/mL
C1	48	0	0	0
C2	72	0	0	0
C3	195	0	0	0
C4	295	0	0	0
C5	495	0	0	0
C6	165	0	0	0
C7	455	0	0	0
C8	100	0	0	0
Y1	295	0.20	0	0
Y2	50	0.20	0	0
Y3	165	0.20	0	0
Y4	95	0	0.20	0
Y5	455	0	0.20	0
Y6	255	0	0.20	0
Y7	195	0	0	0.20
Y8	495	0	0	0.20
Y9	155	0	0	0.20

程式^[15-17]。当成分不明或者多重共线性存在时,该算法收敛速度大大降低,并可能面临陷入计算“沼泽”的窘迫,所以 PARAFAC 算法只被广泛应用于有着明确成分的三线性模型解析中。具体算法见文献[18]。

1.3.5 满秩平行因子分析(FPA-PARAFAC)算法 FPA-PARAFAC 算法是为了解决 PARAFAC 算法对成分敏感容易产生化学退化解问题^[19-20],根据三线性模型分解时,对应的激发光谱矩阵和发射光谱矩阵列空间为满秩条件。相比于 PARAFAC 算法,FPA-PARAFAC 算法大大减少了计算量,且当所确定的体系组分数不小于实际组分数时,均实现对数据的准确分解,同时保留 PARAFAC 算法对于预测误差的稳定性。具体算法见文献[20]。

1.3.6 交替三线性分解(ATLD)算法 ATLD 算法由吴海龙等^[21]提出,该算法通过利用交替最小二乘原理,借助基于改进切尾奇异值分解的 Moore-Penrose 广义逆运算对三线性数据进行分解,使算法更加稳健;此外,ATLD 算法使用了基于切片矩阵的计算方式,降低了计算所需内存,提高了算法的运行速度;在 ATLD 算法中,只要所选取的组分数不小于体系中的真实组分数,均可给出正确的定性定量分析结果。该算法的详细信息见文献[21]。

1.3.7 品质因子(FOM) FOM 分析通常用于验证预测结果的准确性或被选作算法比较的参数。在二阶校正中,分析品质因子的估计与纯分析信号^[22-23]的计算密切相关。

灵敏度(SEN)是指单位浓度分析物的纯分析信号,按式(1)计算灵敏度。

$$SEN = K_n \{ [(A^T A)^{-1}]_{nn} * [(B^T B)^{-1}]_{nn} \}^{-1/2}, \quad (1)$$

式中:

SEN——灵敏度,ng/mL;

nn——矩阵 $[(A^T A)^{-1}]_{nn} * [(B^T B)^{-1}]_{nn}$ 的第 (n, n) 个

元素;

A, B ——算法对三维数据矩阵解析后的发射、激发矩阵;

K_n ——组分 n 在单位浓度时的总信号(浓度得分参数);

*——Hadamard 乘积。

当有其他物质存在时,总的灵敏度会下降,这在某种程度上取决于峰的重叠程度。

相应的选择性(SEL)是指灵敏度与总信号的比值,可以表示为^[22-23]:

$$SEL = \{ [(A^T A)^{-1}]_{nn} * [(B^T B)^{-1}]_{nn} \}^{-1/2}. \quad (2)$$

检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别按式(3)^[24-25]、式(4)^[24-25]估计。

$$LOD = 3.3s(0), \quad (3)$$

$$LOQ = 10s(0), \quad (4)$$

式中:

$s(0)$ ——使用算法所获得的 3 个背景空白样本的预测浓度的标准偏差。

1.3.8 数据分析 PARAFAC、FPA-PARAFAC 和 ATLD 算法均在 Matlab 软件上自编、运行;作图软件为 Origin 软件。

2 结果与分析

2.1 多菌灵的真实光谱

图 1 为固定发射波长为 313 nm 扫描的激发光谱图和固定激发波长为 240 nm 扫描的发射光谱图。由图 1 可知,多菌灵最大的激发、发射波长在 240, 313 nm 处。

采集所有样本的三维荧光光谱后,得到核桃油、菜籽油、混合毛油背景下多菌灵以及多菌灵校正样的三维荧光光谱,如图 2 所示。由图 2 可知,多菌灵与不同油脂均存在不同程度的光谱重叠,是由于油脂中含有的不饱和

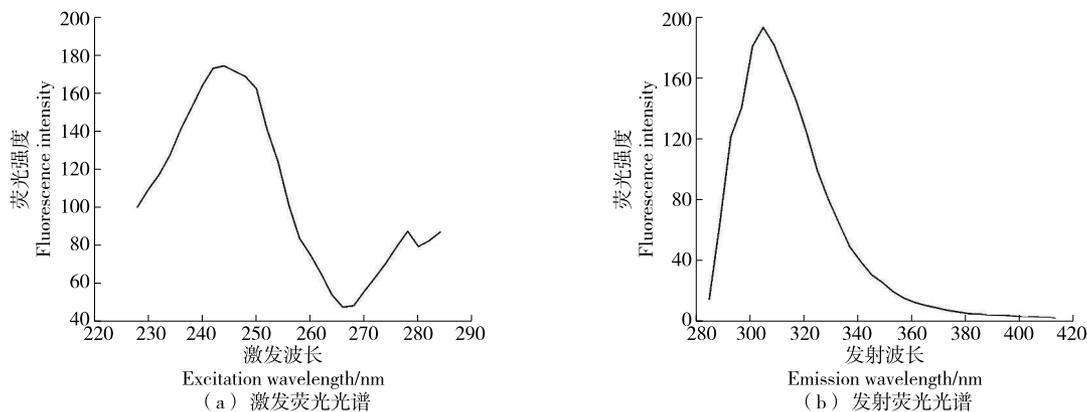


图 1 多菌灵的真实激发、发射荧光光谱图

Figure 1 Real excitation and emission fluorescence spectra of carbendazim

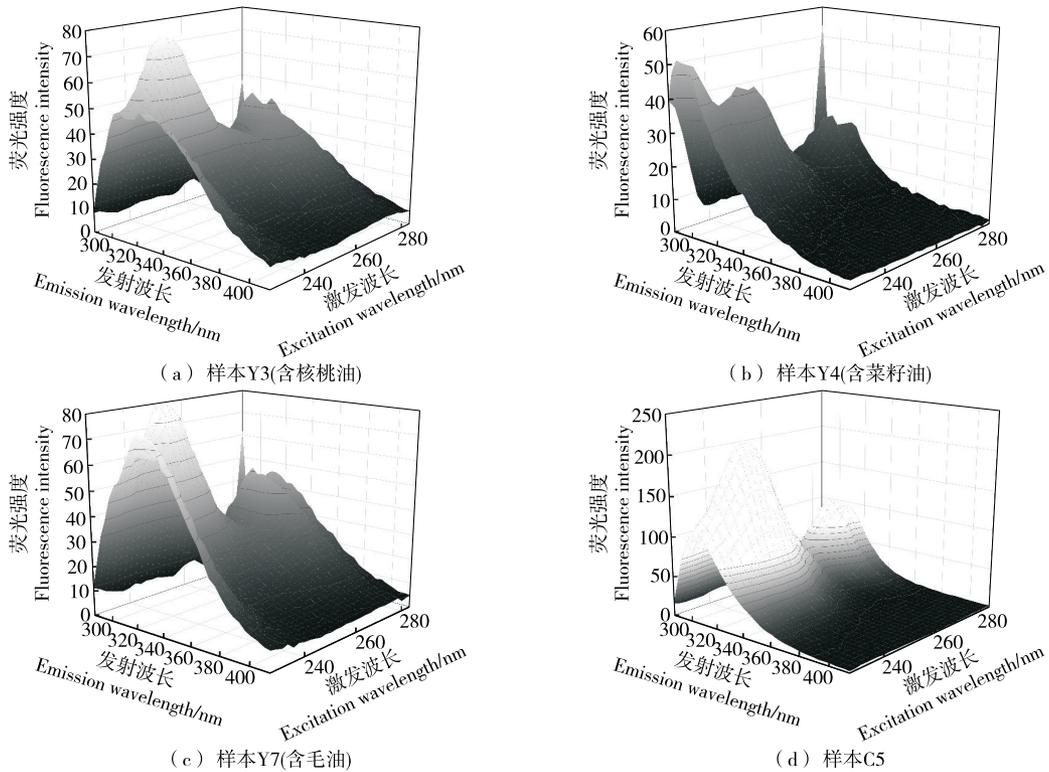


图 2 三维荧光光谱

Figure 2 Three-dimensional fluorescence spectra

脂肪酸和色素等已知和未知因素造成了光谱干扰^[26-28], 这些干扰很大程度上影响定量结果的准确性。此外, 由溶剂引起的散射可能会使三线形数据结构遭到破坏, 所以建立模型前, 每组光谱数据均需减去 3 个空白样品的平均值, 以减少试验误差^[14]。

2.2 组分数(N)的确定

采用核一致诊断法(CORCONDIA)来确定试验构建的三维数据矩阵中的组分数 N , 结果如图 3 所示。通常, 核一致结果 $\geq 60\%$, 被认为接近三线形; 核一致结果 $< 60\%$, 被认为偏离三线形^[13]。由图 3 可知, 当组分数为 4 时, 核一致结果 $> 80\%$; 当组分数为 5 时, 核一致结果 $< 60\%$ 。因此, 组分数选取 4。

2.3 植物油中多菌灵的定性分析

由核一致诊断确定组分数为 4, 说明体系中含有 1 个感兴趣组分和 3 个干扰因子。为探究 3 种算法(PARAFAC 算法、FPA-PARAFAC 算法和 ATLD 算法)在面对不同背景干扰时是否具有较好的分辨能力, 每一种算法均被用来解析由 17 组光谱数据叠加而来的三维数据矩阵, 3 种算法的解析结果如图 4 所示。由图 4 可知, 多菌灵与植物油的激发光谱和发射光谱均存在严重重叠, 但 3 种算法均成功实现了对多菌灵光谱的分离, 并与实际光谱表

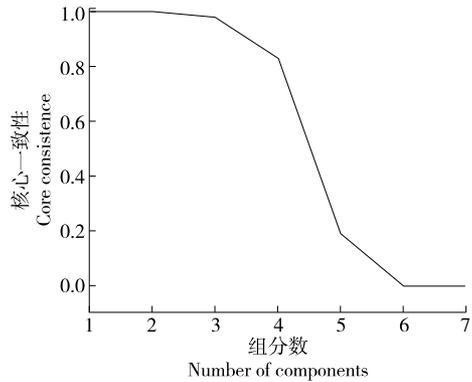


图 3 核一致诊断结果

Figure 3 Results of core consistency diagnosis

现出高度的吻合。表明在面对复杂且不同的背景干扰时, 二阶校正算法能够很好地实现对多菌灵的信号提取。

2.4 植物油中多菌灵的定量分析

将 PARAFAC 算法、FPA-PARAFAC 算法和 ATLD 算法对三维数据矩阵解析后得到的相对荧光强度与样本实际浓度进行线性回归, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 3 种算法构建的校正方程的 R^2 均 > 0.99 , 说明 3 种算法对于样本光谱数据的解析都取得了较好的结果。

将算法解析得到的混合样本的相对荧光强度插值到

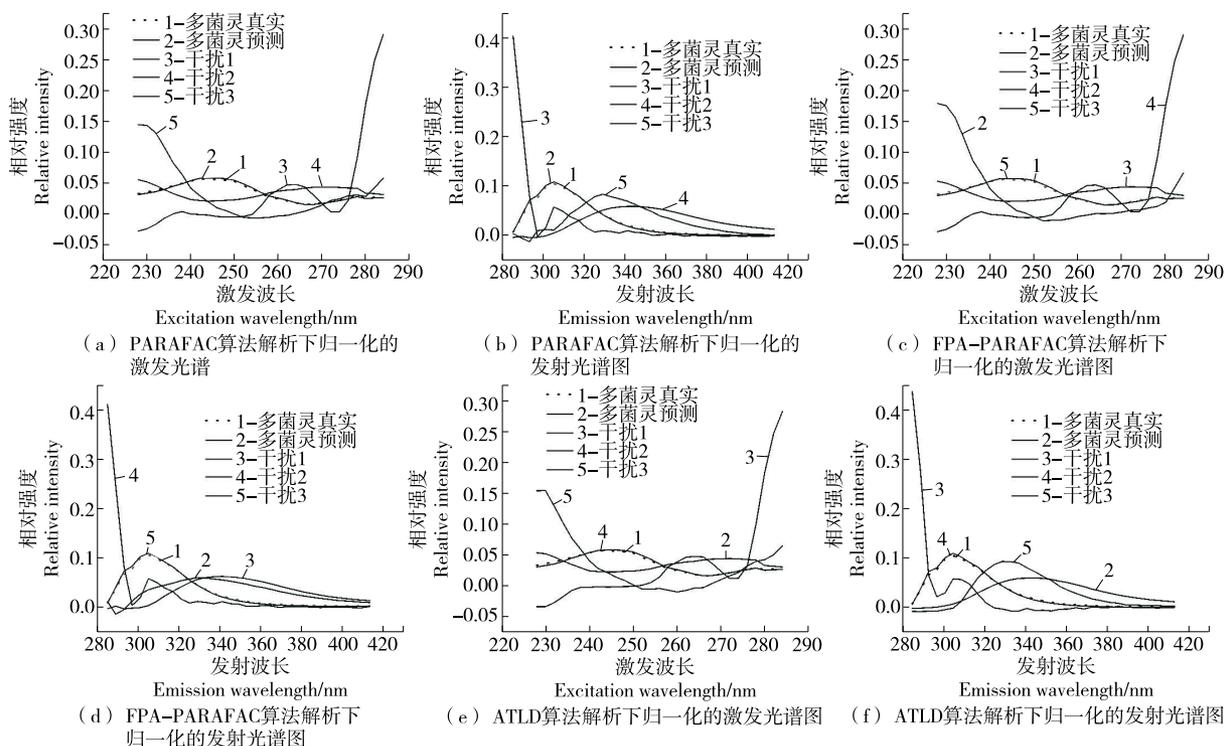


图4 3种算法解析得到的归一化的激发、发射光谱图

Figure 4 Normalized excitation and emission spectra obtained by three algorithmic resolutions

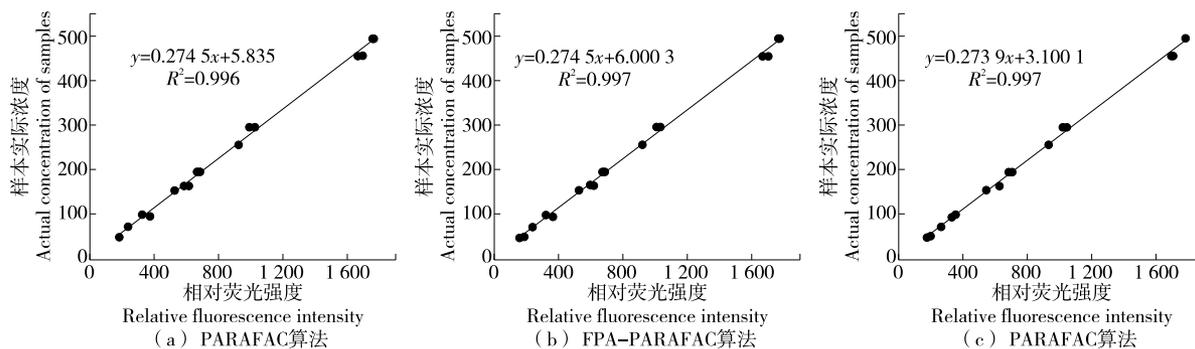


图5 样本实际浓度与相对荧光强度的回归拟合结果

Figure 5 Results of regression fitting between actual concentration of samples and relative fluorescence intensity

建立的校正方程中,得到多菌灵的预测浓度,结果见表2。由表2可知,PARAFAC算法对多菌灵的加标回收率为96.98%~112.64%,预测集上的均方根误差(RMSEP)为10.91 ng/mL;FPA-PARAFAC算法对多菌灵的加标回收率为97.05%~112.36%,RMSEP为10.65 ng/mL;ATLD算法对多菌灵的加标回收率为93.07%~104.47%,RMSEP为7.14 ng/mL。FPA-PARAFAC算法和PARAFAC算法在面对不同体系同时定量时,性能表现一般,预测结果不稳定,对于部分体系(Y2和Y4),预测浓度与真实浓度偏差稍大;而ATLD算法在面对不同体系下的背景干扰,展现了强大的分辨能力,平均回收率接近100%,预测结果稳

定,预测浓度接近真实浓度。综上,三维荧光光谱结合ATLD算法对于准确定量不同植物油基质中的多菌灵残留是一个不错的选择。

2.5 品质因子与EJCR分析

为进一步评估基于PARAFAC算法、FPA-PARAFAC算法和ATLD算法的二阶校正方法的性能特征,分析植物油中多菌灵的品质因子,结果见表3。由表3可知,PARAFAC算法和FPA-PARAFAC算法的选择性为0.60左右,ATLD算法的为0.86(1代表完全的选择性),说明ATLD算法相比于前两种算法在选择性上有更大的优势。ATLD算法的灵敏度最高,而灵敏度与检出限和定量限密

表 2 3 种算法对不同植物油中多菌灵的定量结果

Table 2 Quantitative results of carbendazim in different vegetable oils by three algorithms

样品	回收率/%			预测质量浓度/(ng·mL ⁻¹)		
	PARAFAC算法	FPA-PARAFAC算法	ATLD算法	PARAFAC算法	FPA-PARAFAC算法	ATLD算法
Y1	97.93	97.94	97.61	288.90	288.93	287.94
Y2	118.24	118.17	108.08	59.12	59.08	54.04
Y3	107.81	107.80	104.96	177.89	177.88	173.18
Y4	116.52	115.75	96.07	110.70	109.97	91.26
Y5	104.06	103.99	102.73	473.48	473.13	467.42
Y6	102.42	102.30	100.56	261.16	260.86	256.43
Y7	98.11	98.13	96.17	191.32	191.35	187.52
Y8	99.00	99.08	99.05	490.07	490.43	490.29
Y9	99.21	99.25	96.69	153.78	153.84	149.87
平均值	104.81±7.83	104.71±7.66	100.21±4.26			
均方根误差/(ng·mL ⁻¹)				10.91	10.65	7.14

切相关,故 ATLD 算法具有更低的检出限和定量限,能够实现更低含量的多菌灵的准确定量。综上,ATLD 算法对于多菌灵的痕量分析是一个更好的选择。

表 3 3 种算法的品质因子分析结果

Table 3 Figures of merit analysis results of three algorithms

算法	选择性	灵敏度/ (mL·ng ⁻¹)	检出限/ (mg·kg ⁻¹)	定量限/ (mg·kg ⁻¹)
PARAFAC 算法	0.58	2.04	0.021	0.064
FPA-PARAFAC 算法	0.61	2.14	0.019	0.058
ATLD 算法	0.86	3.09	0.012	0.036

为进一步比较基于 PARAFAC 算法、FPA-PARAFAC 算法和 ATLD 算法的精确度,将混合样品的多菌灵真实浓度与加标回收试验获得的预测浓度分别进行线性回归,然后进行椭圆置信区间(EJCR)测试^[10],将计算所得的截距和斜率值与理想值 0 和 1(倒三角符号)进行比较,结果如图 6 所示。由图 6 可知,所有椭圆均包括理想点(0,1),表明在 95% 置信水平上 3 种算法获得的结果与实际值并无显著性差异,进一步证明了该分析方法预测结果的可靠性。此外,ATLD 算法获得的椭圆尺寸小于其他两种算法的。因此,相比于另两种算法,ATLD 算法具有较高的预测精度,再一次证明 ATLD 算法的优势。

3 结论

采用三维荧光光谱技术结合二阶校正算法测定了不

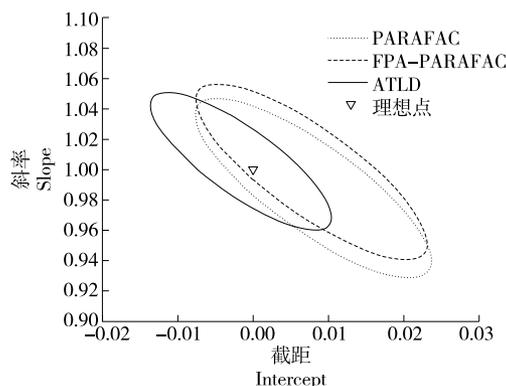


图 6 3 种算法同时解析不同植物油中多菌灵的 EJCR 分析试验图(95%置信水平)

Figure 6 Experimental plot of EJCR analysis of three algorithms for simultaneous resolution of carbendazim in different vegetable oils (95% confidence level)

同植物油复杂基质中的多菌灵残留。结果表明,面对不同的植物油背景干扰下,平行因子分析算法、满秩平行因子分析算法和交替三线性分解算法均能成功实现对多菌灵的光谱信号分离和准确定量。此外,面对不同背景干扰时,交替三线性分解算法具有更优异的性能表现,多菌灵的平均回收率为 100.21%,加标回收率更接近 100%,具有更高的选择性,更低的检出限和定量限。当多菌灵存在于多种调和油中时对其进行检测是否仍能得到较好的定量结果有待进一步研究。

参考文献

- [1] SINGH S B, FOSTER G D, KHAN S U. Determination of thiophanate methyl and carbendazim residues in vegetable samples using microwave-assisted extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1148(2): 152-157.
- [2] LÓPEZ-PACHECO I Y, SILVA-NÚÑEZ A, SALINAS-SALAZAR C, et al. Anthropogenic contaminants of high concern: existence in water resources and their adverse effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 1 068-1 088.
- [3] 田菊, 李勇, 吕春茂, 等. 桃胶中多农药残留分析及风险评估 [J]. *食品与机械*, 2023, 39(5): 55-63.
TIAN J, LI Y, LV C M, et al. Analysis and risk assessment of pesticide residues in peach gum[J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(5): 55-63.
- [4] 李洁, 王艳丽, 李芳芳, 等. 改进的 QuEChERS 方法结合在线凝胶色谱—气相色谱—串联质谱技术测定植物油中 74 种农药残留 [J]. *分析化学*, 2023, 51(10): 1 693-1 716.
LI J, WANG Y L, LI F F, et al. Determination of 74 kinds of pesticide residues in vegetable oil by improved QuEChERS method combined with on-line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(10): 1 693-1 716.
- [5] WANG S Y, SHI X C, LIU F Q, et al. Chromatographic methods for detection and quantification of carbendazim in food [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(43): 11 880-11 894.
- [6] 李娜, 黄海智, 俞晓平, 等. 基于金属有机骨架的分散固相萃取—高效液相色谱法测定麦冬等样品中 6 种新烟碱类农药残留 [J]. *分析试验室*, 2024, 43(3): 355-363.
LI N, HUANG H Z, YU X P, et al. Determination of six neonicotinoid pesticide residues in ophiopogonis samples by dispersed solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography based on metal-organic frameworks[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2024, 43(3): 355-363.
- [7] 黄小波, 刘维平. 基于 QuEChERS 的 UHPLC-MS/MS 同时检测鸡蛋中 19 种农药残留量 [J]. *食品与机械*, 2021, 37(10): 56-60.
HUANG X B, LIU W P. Simultaneous determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by UHPLC-MS/MS based on QuEChERS [J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(10): 56-60.
- [8] LEE H S, RAHMAN M M, CHUNG H S, et al. An effective methodology for simultaneous quantification of thiophanate-methyl, and its metabolite carbendazim in pear, using LC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1 095: 1-7.
- [9] FURINI L N, SANCHEZ-CORTES S, LÓPEZ-TOCÓN I, et al. Detection and quantitative analysis of carbendazim herbicide on Ag nanoparticles via surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46(11): 1 095-1 101.
- [10] 黄炜, 夏阿林, 侯泰东, 等. 激发—发射荧光法同时测定大米中多菌灵和西维因残留量 [J]. *分析试验室*, 2022, 41(10): 1 180-1 185.
HUANG W, XIA A L, HOU T D, et al. Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl residues in rice by excitation-emission fluorescence[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2022, 41(10): 1 180-1 185.
- [11] 张静, 齐国红, 陈景召, 等. 基于三维荧光光谱和 ISSA-SVM 的食用植物油鉴别 [J]. *食品与机械*, 2024, 40(10): 53-61.
ZHANG J, QI G H, CHEN J Z, et al. Classification of edible vegetable oils based on three-dimensional fluorescence spectroscopy and ISSA-SVM[J]. *Food & Machinery*, 2024, 40(10): 53-61.
- [12] 雷渊雄, 夏阿林. 分子荧光结合多维校正测定小龙虾中氨基脲残留量 [J]. *中国食品学报*, 2023, 23(3): 339-346.
LEI Y X, XIA A L. Determination of semicarbazide residues in crayfish by molecular fluorescence combined with multi-way calibration method[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2023, 23(3): 339-346.
- [13] XIA A L, WU H L, FANG D M, et al. Alternating penalty trilinear decomposition algorithm for second-order calibration with application to interference-free analysis of excitation-emission matrix fluorescence data[J]. *Journal of Chemometrics*, 2005, 19(2): 65-76.
- [14] 孙洋洋, 张立娟, 王玉田, 等. 三维荧光光谱结合二阶校正方法同时测定水中两种酚类 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(1): 119-124.
SUN Y Y, ZHANG L J, WANG Y T, et al. Determination of two phenols in water by three dimensional fluorescence spectroscopy combined with second-order calibration method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(1): 119-124.
- [15] 刘天顺, 李朋发, 李桂龙, 等. 基于 3DEEM-PARAFAC 研究连作花生不同健康状态下根际有机质组成特性 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(2): 634-641.
LIU T S, LI P F, LI G L, et al. Using three-dimensional excitation-emission matrix to study the compositions of dissolved organic matter in the rhizosphere soil of continuous cropping peanuts with different health states[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(2): 634-641.
- [16] YANG L Y, CHEN L W, ZHUANG W E, et al. Unveiling changes in the complexation of dissolved organic matter with Pb (II) by photochemical and microbial degradation using fluorescence EEMs-PARAFAC[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 122982.

- [17] CHEN H Y, REN L X, YANG Y N, et al. Three-dimensional fluorescence combined with alternating trilinear decomposition and random forest algorithm for the rapid prediction of species, geographical origin and main components of *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma* (Gancao) [J]. *Food Chemistry*, 2024, 444: 138603.
- [18] PARAFAC B R. Tutorial and applications[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 38(2): 149-171.
- [19] MAZIVILA S J, SOARES J X, LAPA R A S, et al. PARAFAC under non-negativity constraint is adapted to recover the underlying Beer-Lambert law of the excitation-emission fluorescence matrix measurements acquired from analyte-triggered semiconductor QDs photoluminescence modulation. When and why?[J]. *Talanta*, 2025, 281: 126896.
- [20] JIN Z, ZHANG W B, WANG X H, et al. Leaching behaviors of dissolved organic matter from face masks revealed by fluorescence EEM combined with FRI and PARAFAC[J]. *Water Research*, 2024, 254: 121399.
- [21] CHANG Y Y, WU H L, WANG T, et al. Geographical origin traceability of traditional Chinese medicine *Atractylodes macrocephala* Koidz. by using multi-way fluorescence fingerprint and chemometric methods[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 269: 120737.
- [22] HOSSEINI S F, HEIDARI T, ZENDEGI-SHIRAZ A, et al. Application of chemometrics based on digital image analysis for simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food samples[J]. *Food Chemistry*, 2025, 470: 142619.
- [23] LEMES L F R, SOARES F L F, Nagata N. Determination of DEET, Icaridin, and IR3535 in insect repellents using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy and multiway calibration[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 206: 111601.
- [24] 吴滋灵, 何敏恒, 黄嘉乐, 等. 保健食品中 7 种烟酰胺类化合物含量测定[J]. *食品与机械*, 2024, 40(5): 67-72, 160.
- WU Z L, HE M H, HUANG J L, et al. Determination of seven nicotinamide compounds in health products[J]. *Food & Machinery*, 2024, 40(5): 67-72, 160.
- [25] 李倩, 汤凯洁, 冀坤霞, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水产品中 15 种磺胺类药物残留[J]. *食品与生物技术学报*, 2024, 43(1): 36-47.
- LI Q, TANG K J, JI K X, et al. Simultaneous determination of 15 sulfonamides residues in aquatic products by solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2024, 43(1): 36-47.
- [26] 张永彬, 朱丹丹, 陈颖, 等. 基于特征区域下凸点提取的藻类荧光光谱波长选择方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(10): 3 031-3 038.
- ZHANG Y B, ZHU D D, CHEN Y, et al. Wavelength selection method of algal fluorescence spectrum based on convex point extraction from feature region[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(10): 3 031-3 038.
- [27] 张志林, 张璇, 徐苑瑞, 等. 干燥方式对葛粉-脂肪酸复合物冲调性的影响[J]. *食品与机械*, 2022, 38(6): 52-57, 136.
- ZHANG Z L, ZHANG X, XU Y R, et al. Effects of different drying methods on the reconstituability of kudzu powder-fatty acid complexes[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(6): 52-57, 136.
- [28] 王翠萍, 晁琛, 王书军. 基于分子动力学模拟研究淀粉与脂质和蛋白质的相互作用: 现状分析与未来趋势[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(7): 44-56.
- WANG C P, CHAO C, WANG S J. Investigating the interactions between starch, lipids and proteins based on molecular dynamic simulation: current situation and future trends[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2022, 41(7): 44-56.