

基于三维荧光光谱测定芝麻香型白酒的年份

奚留华^{1,2} 陈国庆^{1,2} 朱焯炜^{1,2} 吴亚敏^{1,2} 马超群^{1,2}

赵金辰^{1,2} 杜家蒙^{1,2} 顾 颂^{1,2} 张笑河^{1,2}

¹江南大学理学院, 江苏 无锡 214122

²江苏省轻工光电工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122

摘要 为对某品牌芝麻香型白酒的年份进行测定,应用 FLS920 多功能荧光光谱仪,测得 1984 年到 2012 年间 11 个年份白酒样品的三维荧光光谱。提取三维荧光光谱的平均荧光强度,数值矩阵的标准差和相对荧光强度的最大值三个特征参数以构建多项式函数,分别结合偏最小二乘回归校正以及二次最优回归校正建立白酒年份的预测模型。利用上述两个模型分别对 1989 年、1994 年、1996 年、2002 年、2003 年、2005 年、2006 年、2009 年、2011 年的白酒进行年份预测,得到相应的预测年份。其与白酒实际年份间的平均绝对误差分别为 0.68 年以及 0.56 年。研究表明,上述方法能够有效地对白酒年份进行测定。非线性校正模型与线性校正模型相比,能够更为准确地反映白酒的真实年份。通过三维荧光光谱结合回归校正的多项式函数对年份白酒进行研究,研究结果可为白酒年份的测定提供一种新的方法。

关键词 光谱学; 三维荧光光谱; 年份白酒; 多项式函数; 偏最小二乘回归; 二次最优回归

中图分类号 0433.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.123002

Determination of Vintages of Sesame Flavor Liquors by Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy

Xi Liuhua^{1,2} Chen Guoqing^{1,2} Zhu Zhuowei^{1,2} Wu Yamin^{1,2}

Ma Chaoqun^{1,2} Zhao Jinchen^{1,2} Du Jiameng^{1,2} Gu Song^{1,2} Zhang Xiaohu^{1,2}

¹School of Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China

²Jiangsu Provincial Research Center of Light Industrial Optoelectronic Engineering and Technology, Wuxi, Jiangsu 214122, China

Abstract In order to determine the vintages of the sesame flavor liquors, the three-dimensional fluorescence spectra of 11 aged liquor samples brewed from 1984 to 2012 are measured with an FLS920 multifunctional fluorescence spectrometer. Average fluorescence intensity, standard deviation of numerical matrix and maximal relative fluorescence intensity of the three-dimensional fluorescence spectra are extracted for polynomial fitting. Two prediction models for the vintages of aged liquors are established with partial least squares regression calibration and quadratic optimal regression calibration combined, respectively. The vintages of aged liquors of 1989, 1994, 1996, 2002, 2003, 2005, 2006, 2009, 2011 are predicted by the two models above, and the average absolute errors are 0.68 and 0.56, respectively. The results show that the established models can effectively determine the vintages of aged liquors. The nonlinear calibration model has better precision than the linear calibration model. The aged liquors are studied by three-dimensional fluorescence spectra combined with regression-calibrated polynomial functions, which paves a way for the determination of vintages of aged liquors.

Key words spectroscopy; three-dimensional fluorescence spectroscopy; aged liquor; polynomial functions; partial

收稿日期: 2016-07-21; **收到修改稿日期:** 2016-09-01; **网络出版日期:** 2016-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(61378037,611178032)、中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51628B)

作者简介: 奚留华(1991—),男,硕士研究生,主要从事白酒荧光光谱方面的研究。E-mail: 1521666485@qq.com

导师简介: 陈国庆(1964—),男,博士,教授,主要从事光子技术特别是光谱学理论和应用方面的研究。

E-mail: cgq2098@163.com(通信联系人)

least squares regression; quadratic optimal regression

OCIS codes 300.6170; 300.6280; 300.6420

1 引言

年份白酒是指贮存一定时间的白酒,因其绵柔、醇厚的口感得到消费者的广泛青睐。目前,年份白酒检测方法的不完善,相关行业标准的缺失,使得白酒年份造假的问题时有发生。为了维护消费者的利益和规范年份酒市场的管理秩序,亟需发展能够快速、准确鉴别年份白酒的科学方法。国内一些课题组已经开展了相关的研究,通过对白酒中部分成分的检测实现年份白酒的鉴别。徐占成^[1]通过检测年份白酒的微量物质的挥发系数,发现白酒的贮存时间越长,某种微量成分的挥发系数越小。孟望霓等^[2]采用液液萃取气质联用仪等检测设备,对不同贮存时间酱香型白酒主要香味成分的含量进行测定,从而推算出白酒的贮存时间。王培培等^[3]运用气相色谱及质谱联用技术、气相色谱-嗅闻技术检测得到白云边年份酒的12种物质的变化规律。由于白酒属于成分复杂的混合物^[4],其中主体成分是水 and 乙醇,体积分数为98%,另有上千种微量物质,体积分数为2%^[5]。随着贮存时间的变长,白酒里常常伴随着水解反应,酯化反应和氧化还原反应^[6]。所以对白酒成分的定量检测存在过程繁琐,工作量大的缺点。

荧光分析法是一种灵敏度较高的检测方法。三维荧光光谱检测技术具有方法简捷、所需样品少、选择性强、复现性好等优点,使得三维荧光光谱在食品检测和生物检测中得到广泛的应用^[7-12]。本课题组已经应用三维荧光光谱结合平行因子及神经网络鉴别10年、20年和30年的清香型白酒^[6],其在鉴别白酒年份的过程中允许年份误差值为3年,预测准确率为96.7%。

本文测量了不同年份白酒样品的三维荧光光谱,提取其平均荧光强度(AFI),数值矩阵的标准差(SDNM)和相对荧光强度的最大值(MRFD)三个特征参数,通过构建多项式函数,并分别结合偏最小二乘回归(PLSR)校正以及二次最优回归(QOR)校正,更精细地研究年份白酒,使得年份误差值缩小,预测结果更加准确。上述研究结果可对白酒年份的测定提供技术支持。

2 基本原理

2.1 PLSR 算法原理

自变量矩阵 \mathbf{X} 和因变量矩阵 \mathbf{Y} 的关系为

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{V}^T + \mathbf{E}, \quad \mathbf{Y} = \mathbf{S}\mathbf{U}^T + \mathbf{F}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{E} 、 \mathbf{F} 为回归的残差矩阵; \mathbf{T} 、 \mathbf{S} 分别为自变量 \mathbf{X} 与因变量 \mathbf{Y} 的得分矩阵; \mathbf{V} 与 \mathbf{U} 分别为自变量 \mathbf{X} 和因变量 \mathbf{Y} 矩阵对应的特征向量矩阵。

\mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 的偏最小二乘(PLS)成分之间的关系为

$$\mathbf{S} = \mathbf{T}\mathbf{R} + \mathbf{e}, \quad (2)$$

式中 \mathbf{e} 为 \mathbf{Y} 的得分矩阵 \mathbf{S} 与 \mathbf{X} 的得分矩阵 \mathbf{T} 之间进行回归的残差矩阵, \mathbf{R} 是由各个主成分得分 \mathbf{S} 与 \mathbf{T} 之间的回归系数构成的对角阵,其大小等于最终确定的 PLS 成分个数。

\mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 的混合关系为

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{R}\mathbf{U}^T + \mathbf{F} \min \|\mathbf{F}\|. \quad (3)$$

PLS 对每一维度的计算采用迭代的方法进行,在迭代计算中互相利用对方的信息,每一次迭代不断根据其残差矩阵调整 \mathbf{T} 、 \mathbf{S} , 进行第二轮的 PLS 成分提取,直到残余矩阵中的元素绝对值近似为零,回归式的精度满足要求,则算法停止^[10]。

2.2 QOR 算法原理

二次回归模型为

$$Y_k = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon, \quad (4)$$

式中因变量 Y_k 为矩阵 \mathbf{Y} 中的元素 ($k=1, 2, 3, \dots, n$), x_1, \dots, x_m 为矩阵 \mathbf{X} 中第 k 行的元素。 $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ 为回归系数 ($i, j=1, 2, \dots, m$), 个数为 $1 + m(m+3)/2$, ϵ 为随机误差。回归系数的求解无法直接写出计算公

式,需要根据残差平方和最小的原则采用最优化方法或求解非线性方程的方法求得。若使回归系数存在,必要条件为 $n > 1 + m(m+2)/2$, m, n 分别为(4)式中因变量的个数和模型中方程的个数。当 m 较大时不能满足这个必要条件。于是有必要从(4)式中选择贡献显著的项,删除不重要的项。

设回归模型中已经引入 L 个自变量,其回归方程的残差平方和为

$$S_r = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2, \quad (5)$$

式中 Y_i 为因变量实际值, \hat{Y}_i 为(4)式模型的拟合值。将方程中的某一个自变量 X_j 删除,将删除 X_j 后的残差平方和记为 S_j 。若自变量 X_j 与因变量 Y 无关,则相应统计量为

$$F_j = \frac{S_j - S_r}{S_r} n - L - 1 < F_\alpha(1, n - L - 1), \quad (6)$$

若 X_j 与因变量 Y_k 有关,则相应统计量为

$$F_j = \frac{S_j - S_r}{S_r} n - L - 1 > F_\alpha(1, n - L - 1). \quad (7)$$

(6)、(7)式中用 F_j 的大小来判定这个自变量作用的大小。 α 代表显著性概率, F_α 代表显著性概率的 F 分布值。若检验表明回归效果不显著,则剔除对因变量影响较小的自变量,更新回归方程;对更新后的回归方程中的每一个自变量仍要进行显著性检验、剔除、更新,直到回归方程中的每一个自变量的影响都显著为止^[13]。

3 实验部分

3.1 材料

实验样品为某品牌芝麻香型年份白酒,由生产企业提供。其生产年份分别为1984年,1989年,1994年,1996年,2002年,2003年,2005年,2006年,2009年,2011年,2012年,共计11个样本。

3.2 仪器及工作参数

实验仪器为英国爱丁堡 FLS920 多功能荧光光谱仪。设置仪器的激发与发射狭缝宽度为 5 nm;激发波长范围为 200~600 nm,步长为 5 nm;荧光发射波长测量范围为 215~800 nm,步长为 1 nm;设定消除一级和二级瑞利散射。

3.3 三维荧光光谱的测定

应用 FLS920 多功能荧光光谱仪,测量上述样品三维荧光光谱,以1984年,1989年和2005年三个年份的白酒样品为例,测量结果如图1所示。提取三维荧光光谱的荧光峰个数,最佳激发波长,荧光峰值波长以及荧光峰强度等特征参数,比较不同年份白酒光谱的差异性^[6]。三维荧光光谱的荧光特征参数如表1所示。1984年,1989年和2005年的白酒三维荧光光谱的峰值光强有一定的差异,峰的个数相同,峰位相近。由上所述,对于不同年份的白酒,其光谱差异性比较小,难以通过基本特征参数直接测定白酒的年份,需要提取三维荧光光谱其他与荧光光强相关的特征参数对白酒的年份进行测定。

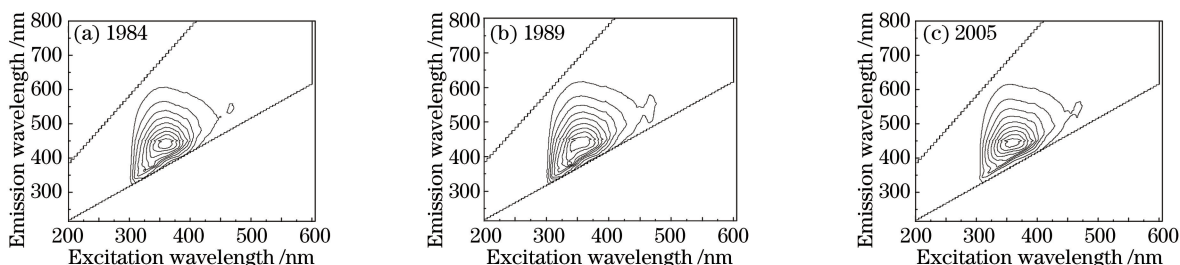


图1 年份白酒样本的三维荧光光谱

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectra of aged liquors

表1 年份白酒的特征参数
Table 1 Spectral parameters of aged liquors

Vintage of liquor	Number of fluorescence peaks	Wavelength of optimum excitation /nm	Wavelength of fluorescence peak /nm	Intensity of fluorescence peak /arb. unit
1984	2	465	546	2.71×10^4
		360	451	2.50×10^5
1989	2	465	544	3.04×10^4
		355	450	2.05×10^5
2005	2	465	546	1.86×10^4
		360	450	1.52×10^5

4 分析与讨论

4.1 数据处理

对所有激发发射矩阵(EEM, 81×586)的荧光光谱数据进行预处理,采用插值拟合的方法消除水的拉曼峰的影响,并将激发-发射矩阵中因去除一级和二级瑞利而产生的缺失值置零。

4.2 年份白酒荧光光强相关的特征参数的提取

提取白酒样本三维荧光光谱的 AFI, SDNM 和 MRFI 三个特征参数。AFI^[14]用公式表示为

$$\bar{z} = \frac{1}{n_1 \times n_2} \left[\sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} z(i, j) \right], \quad (8)$$

式中 $z(i, j)$ 为矩阵中 (i, j) 点处的荧光强度, $n_1 \times n_2$ 为矩阵中各元素总数, n_1 为矩阵行数, n_2 为矩阵的列数, i, j 为非负整数; 平均荧光强度 \bar{z} 代表三维荧光光谱的平均能量强度。

SDNM 计算公式为

$$s = \sqrt{\frac{1}{n_1 \times n_2} \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} [z(i, j) - \bar{z}]^2}, \quad (9)$$

标准差 s 表示荧光光谱强度值的离散程度。

相对荧光强度的最大值即为三维荧光光谱主荧光峰的峰值强度。如表 2 所示,白酒的年份越久,其特征参数越大。

表2 年份酒三维荧光光谱的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of three-dimensional fluorescence spectra of aged liquors

Vintage of liquor	AFI /arb. unit	SDNM /arb. unit	MRFI /arb. unit
1984	1.09×10^4	3.20×10^4	2.50×10^5
1989	1.05×10^4	2.96×10^4	2.05×10^5
1994	1.01×10^4	2.83×10^4	1.89×10^5
1996	9.95×10^3	2.78×10^4	1.84×10^5
2002	9.34×10^3	2.68×10^4	1.88×10^5
2003	8.94×10^3	2.52×10^4	1.74×10^5
2005	6.59×10^3	1.92×10^4	1.52×10^5
2006	6.43×10^3	1.89×10^4	1.55×10^5
2009	5.84×10^3	1.71×10^4	1.20×10^5
2011	5.66×10^3	1.79×10^4	1.43×10^5
2012	4.67×10^3	1.41×10^4	1.05×10^5

4.3 白酒年份预测函数的建立及其预测

如图 2 所示,多项式函数可以描述三个特征参数分别随年份的变化趋势,但是大部分白酒样品的年份与多项式函数曲线拟合的年份有一定的误差。由上所述,难以通过单个特征参数的分析,准确地预测出白酒的年份。以 1989 年的白酒作为预测样本,为方便计算,降低数量级,把其他 10 个年份白酒的三个荧光特征参数作对数变换后分别作为自变量 x_1, x_2 和 x_3 , 其对应的年份作为因变量,建立四次多项式函数为

$$\begin{cases} y_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_1^2 + a_{13}x_1^3 + a_{14}x_1^4 + a_{15} \\ y_2 = a_{21}x_2 + a_{22}x_2^2 + a_{23}x_2^3 + a_{24}x_2^4 + a_{25} \\ y_3 = a_{31}x_3 + a_{32}x_3^2 + a_{33}x_3^3 + a_{34}x_3^4 + a_{35} \end{cases} \quad (10)$$

分别拟合得到相应的系数。

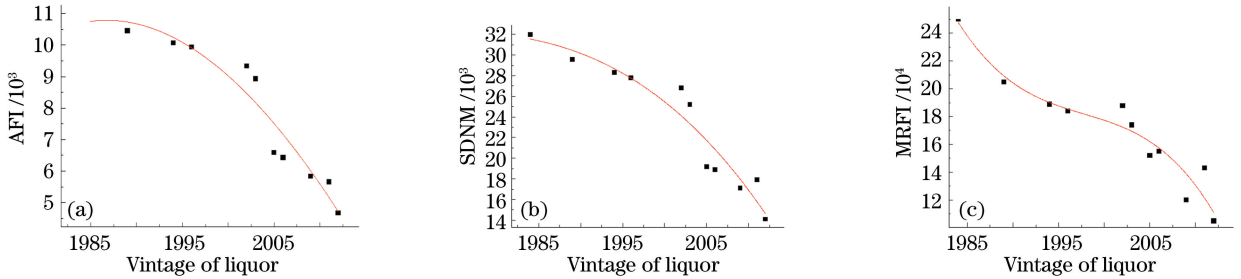


图2 白酒的年份与三维荧光光谱参数的曲线图。(a)平均荧光强度;(b)数值矩阵的标准差;(c)相对荧光强度的最大值

Fig. 2 Graphs of parameters of three-dimensional fluorescence spectra and vintages of aged liquors. (a) AFI; (b) SDNM; (c) MRFI

将1989年白酒的荧光特征参数分别代入(10)式,多项式函数分别计算得到其预测年份,如表3所示。多项式函数预测白酒样品的年份与实际年份相比,平均绝对误差为2.47年,误差较大。

表3 以白酒样本参数预测的白酒年份

Table 3 Predicted vintages of prediction samples by the parameters of aged liquors

Vintage of liquor	Predicted vintage by AFI	Predicted vintage by SDNM	Predicted vintage by MRFI	Mean absolute error /a
1989	1990.06	1992.60	1991.74	2.47

4.3.1 白酒年份线性校正模型的建立及其校正

PLSR是一种多线性回归建模的方法,集中了主成分分析、典型相关分析和线性回归分析方法的特点,具有其他算法所不具备的优势,应用最为广泛。如图3所示,白酒年份的拟合值共10个。多项式函数拟合的年份和实际的年份大致呈线性关系。

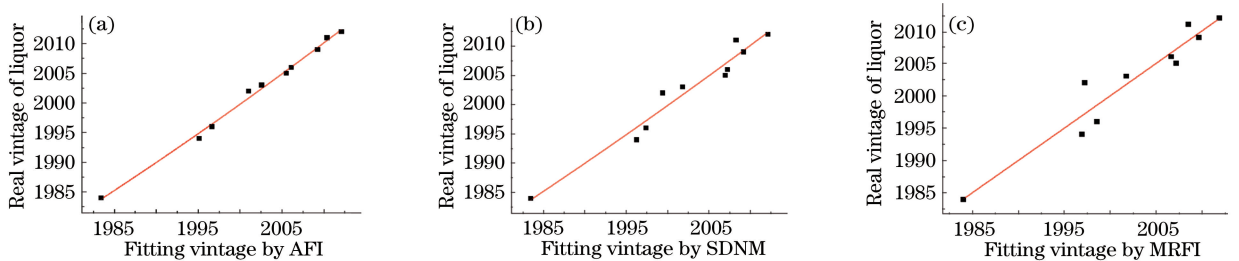


图3 通过荧光参数拟合的年份和白酒实际年份。(a)平均荧光强度;(b)数值矩阵的标准差;(c)相对荧光强度的最大值

Fig. 3 Fitting vintages by fluorescence parameters and real vintages of aged liquors. (a) AFI; (b) SDNM; (c) MRFI

可以建立PLSR校正模型用来缩小预测年份误差。以1984年、1994年、1996年、2002年、2003年、2005年、2006年、2009年、2011年、2012年的白酒作为校正集,1989年的白酒作为外部验证集。以上述多项式函数拟合得到的10个年份与白酒样品的实际年份建立PLSR的校正模型;以潜变量个数、相关系数 R 、校正均方根误差(RMSEC)、预测均方根误差(RMSEP)等品质因子作为评价指标,如表4所示。

表4 PLSR模型的校正以及外部验证结果

Table 4 Calibration and external validation results of PLSR model

Calibration model	Number of latent variables	R /%	RMSEC	RMSEP
PLSR	3	99.92	0.32	1.01

应用 PLSR 校正表 3 中预测的年份,得到校正后的数据为 1990.01 年,与实际年份相比,绝对误差为 1.01 年,与原来预测的年份相比,误差减小。

应用交叉验证法分别得到 1989 年、1994 年、1996 年、2002 年、2003 年、2005 年、2006 年、2009 年、2011 年的白酒的年份(2012 年与 1984 年属于两个边界年份,因此不选作预测样本),如表 5 所示。结果表明,基于 PLSR 校正模型得到的预测年份平均绝对误差 0.68 年,与白酒实际年份大致相符。但对于个别年份的白酒(如 2011 年),其预测误差较大。分析认为,可能是预测模型中因变量与自变量间存在的部分非线性因素导致产生误差。

表 5 白酒年份的预测值以及预测误差

Table 5 Predicted values and prediction errors of vintages of aged liquors

Vintage of liquor	Predicted vintage	Absolute error /a
1989	1990.01	1.01
1994	1994.82	0.82
1996	1996.13	0.13
2002	2001.06	0.94
2003	2002.51	0.49
2005	2005.52	0.48
2006	2005.95	0.05
2009	2009.03	0.03
2011	2009.46	1.54

4.3.2 白酒年份非线性校正模型的建立及其校正

有时多元线性回归模型校正个别年份时效果不是很好,需要在回归模型中引入其他项。可以建立二次回归校正模型,

$$z = b_0 + b_1 y_1 + b_2 y_2 + b_3 y_3 + b_4 y_1^2 + b_5 y_2^2 + b_6 y_3^2 + b_7 y_1 y_2 + b_8 y_1 y_3 + b_9 y_2 y_3, \quad (11)$$

式中 y_1, y_2, y_3 分别是用三个多项式函数拟合得到的白酒年份。

以 1989 年的白酒作为外部验证集,其他 10 个年份的白酒作为校正集。以上述多项式函数拟合得到的 10 个年份与白酒样品的实际年份建立 QOR 模型。建立模型时,以回归方程中各变量的显著性概率 p 的大小判断方程是否能通过统计检验。当某个变量的 p 大于 0.05 时,此时回归方程不能通过统计检验。上述方程中, $p = [1.66 \times 10^{-7}, 0.59, 0.0014]$ 。此时(11)式 x_1, x_2 和 x_3 对应的显著性概率分别为 $1.66 \times 10^{-7}, 0.59$ 和 0.0014, x_1 和 x_3 所对应的显著性概率都小于 0.05,由于样本数有限并且 p 中第一个元素远小于第三个元素,所以只留下 y_1 的相关项^[14],方程为

$$z = b_0 + b_1 y_1 + b_4 y_1^2 + b_7 y_1 y_2 + b_8 y_1 y_3, \quad (12)$$

式中利用 regress 函数对以上方程进行回归分析,求得 b_0, b_1, b_4, b_7, b_8 的值,校正预测的白酒年份。

应用交叉验证法分别得到 1989 年、1994 年、1996 年、2002 年、2003 年、2005 年、2006 年、2009 年、2011 年的白酒的年份,如表 6 所示。多项式函数结合 QOR 校正模型求得白酒预测年份的平均绝对误差为 0.56 年。与线性校正的结果相比,非线性校正的年份准确度提高。

表 6 白酒年份的预测值以及预测误差

Table 6 Predicted values and prediction errors of vintages of aged liquors

Vintage of liquor	Predicted vintage	Absolute error /a
1989	1989.69	0.69
1994	1994.76	0.76
1996	1996.01	0.01
2002	2001.06	0.94
2003	2002.47	0.53
2005	2004.77	0.23
2006	2005.44	0.56
2009	2009.42	0.42
2011	2010.63	0.37

5 结 论

提取某品牌芝麻香型年份白酒的三个荧光特征参数,构建多项式函数,以其拟合得到的年份与白酒样品的实际年份构建 QOR 校正模型,并利用该模型分别对 1989 年、1994 年、1996 年、2002 年、2003 年、2005 年、2006 年、2009 年和 2011 年的白酒进行年份预测,得到相应的预测年份,平均绝对误差为 0.56 年。结果表明,该预测模型能够有效预测白酒的年份,可以为市场白酒年份的测定提供一种新的思路。

参 考 文 献

- 1 Xu Zhancheng. Identification of age liquor by volatile coefficient[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2008(2): 90-91.
徐占成. 挥发系数鉴别年份酒解决了年份酒鉴定的世界性难题[J]. *酿酒科技*, 2008(2): 90-91.
- 2 Meng Wangni, Tian Zhiqiang. The change rules of the flavoring compounds of Jiangxiang Baijiu (liquor) during the storage period[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2015(7): 21-27.
孟望霓, 田志强. 酱香型白酒风味物质贮藏周期变化规律分析[J]. *酿酒科技*, 2015(7): 21-27
- 3 Wang Peipei, Qi Tingting, Li Zhao, *et al.* Analysis of aroma compounds in Baiyunbian aged liquors[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2014, 5(5): 1475-1484.
王培培, 祁婷婷, 李 璽, 等. 白云边年份酒香气成分分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(5): 1475-1484.
- 4 Li Jun. Detection of main flavoring components in Baijiu (liquor) by GC-MS[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2014(8): 113-116.
李 俊. 白酒中主要风味成分气相色谱-质谱法测定仪测定[J]. *酿酒科技*, 2014(8): 113-116.
- 5 Li Jian, Jiang Xue, Cao Yufa, *et al.* Identification and management of the Chinese vintage liquor[J]. *China Brewing*, 2012, 31(8): 6-10.
李 建, 姜 雪, 曹玉发, 等. 年份酒的鉴定与管理研究[J]. *中国酿造*, 2012, 31(8): 6-10.
- 6 Zhu Zhuowei, Que Lizhi, Chen Guoqing, *et al.* Year discrimination of mild aroma Chinese liquors using three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor and neural network[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(9): 2573-2577.
朱焯炜, 阙立志, 陈国庆, 等. 三维荧光光谱结合平行因子及神经网络对清香型白酒的年份鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(9): 2573-2577.
- 7 Chen Guoqing, Wu Yamin, Wang Jun, *et al.* Fluorescence spectroscopy study of synthetic food colors[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(9): 2518-2522.
陈国庆, 吴亚敏, 王 俊, 等. 常用合成食品色素荧光光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9): 2518-2522.
- 8 Hu J, Zhuang Q, Wang Y, *et al.* Label-free fluorescent catalytic biosensor for highly sensitive and selective detection of the ferrous ion in water samples using a layered molybdenum disulfide nanozyme coupled with an advanced chemometric model[J]. *Analyst*, 2016, 141(5): 1822-1829.
- 9 Hou G Y, Hao X Y, Zhang R, *et al.* Tetracycline removal and effect on the formation and degradation of extracellular polymeric substances and volatile fatty acids in the process of hydrogen fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 20-25.
- 10 Yin Gaofang, Zhao Nanjing, Hu Li, *et al.* Classified measurement of phytoplankton based on characteristic fluorescence of photosynthetic pigments[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(9): 0930005.
殷高方, 赵南京, 胡 丽, 等. 基于色素特征荧光光谱的浮游植物分类测量方法[J]. *光学学报*, 2014, 34(9): 0930005.
- 11 Tao Chunxian, Ruan Jun, Shu Shunpeng, *et al.* Detection of fried oil in edible oil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(1): 0115001.
陶春先, 阮 俊, 舒顺朋, 等. 三维荧光光谱对食用植物油中煎炸油的检测[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0115001.
- 12 Zhu Zhuowei, Que Lizhi, Wu Yamin, *et al.* Identification of Chinese liquors by three-dimensional fluorescence spectra combined with PARAFAC and genetic algorithm[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(6): 0615002.
朱焯炜, 阙立志, 吴亚敏, 等. 三维荧光光谱结合 PARAFAC 和 GA 对中国白酒品牌的鉴别[J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0615002.
- 13 倪立军, 张立国. 基础化学计量学及其应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2011: 120-238.
- 14 尚丽平, 杨仁杰. 现场荧光光谱技术及其应用[M]. 上海: 科学出版社, 2009: 217-218.