

# 荧光光谱法结合 BLLS/RBL 用于快速检测水中喹诺酮类抗生素

赵兴涛, 车先阁, 王书涛\*, 刘诗瑜, 苑媛媛

燕山大学电气工程学院河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

**摘要** 为了快速检测水环境中的喹诺酮类抗生素, 将三维荧光光谱法结合双线性最小二乘/残差双线性算法(BLLS/RBL), 用于检测水中的氟甲喹(FLU)、恩诺沙星(ENR)和左氧氟沙星(LVFX)。该方法不仅可以准确解析出光谱重叠现象严重的三种抗生素, 而且与平行因子方法(PARAFAC)相比, 可以得出更可靠的定量预测结果。BLLS/RBL 预测的 FLU、ENR 和 LVFX 的平均回收率分别为 98.46%、99.10%、101.69%, 均方根误差(RMSE)为 4.33、0.33、0.26  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 灵敏度(SEN)为  $2.8\times 10^3$ 、 $3.5\times 10^4$ 、 $5.5\times 10^4$ , 检测限(LOD)为 0.72、0.06、0.03  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验结果表明, 三维荧光光谱结合 BLLS/RBL 是一种可靠的水中喹诺酮类抗生素的检测方法。

**关键词** 光谱学; 双线性最小二乘/残差双线性; 小波优化集合经验模态分解; 抗生素

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0930001

## Rapid Detection of Quinolones in Water Based on Fluorescence Spectrometry and BLLS/RBL

Zhao Xingtao, Che Xiange, Wang Shutao\*, Liu Shiyu, Yuan Yuanyuan

Heibei Provincial Key Laboratory of Measurement Technology and Instrument, School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

**Abstract** To rapidly detect quinolones in a water environment, a method combining three-dimensional (3D) fluorescence spectrometry and bilinear least squares/residual bilinearization (BLLS/RBL) is proposed to detect flumequine (FLU), enrofloxacin (ENR), and levofloxacin (LVFX) in water. This method not only accurately analyzes three antibiotics having serious spectral overlap, but also obtains more reliable quantitative prediction results than parallel factor (PARAFAC) method. The average recoveries of FLU, ENR, and LVFX predicted by BLLS/RBL are 98.46%, 99.10%, and 101.69%, respectively. Moreover, the respective root mean square errors are 4.33, 0.33, and 0.26  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; the sensitivities are  $2.8\times 10^3$ ,  $3.5\times 10^4$ , and  $5.5\times 10^4$ ; and the limits of detection are 0.72, 0.06, and 0.03  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Results show that the 3D fluorescence spectrum combined with BLLS/RBL provides a reliable method for the detection of quinolones in water.

**Key words** spectroscopy; bilinear least squares/residual bi-linearization; wavelet optimization ensemble empirical mode decomposition; antibiotics

**OCIS codes** 300.6280; 070.4790; 040.1880; 120.3940

## 1 引 言

喹诺酮类抗生素, 又称吡酮酸类或吡啶酮酸类, 是人工合成的一类人畜通用的抗菌药物, 由于该类抗生素具有抗菌谱广、抗菌活性强, 并且与其他抗菌药物相比, 无交叉耐药性、毒副作用小等特点, 在畜牧业、水产养殖业中被广泛应用, 其中包括鸡、鸭、

猪、羊、鱼等生物的疾病防治<sup>[1]</sup>。但是不乏一些农场主为了快速达到治疗效果, 过度滥用抗生素, 其用量严重超出国家的用药标准, 而动物排泄出具有抗生素残留的废物、废水, 如果没有得到规范处理, 进入地表后会进一步污染土壤和生活用水, 人们长时间食用受抗生素污染的食物及饮用水, 抗生素会在体内不断积累, 造成严重的耐药性, 影响疾病治疗, 严

收稿日期: 2019-11-26; 修回日期: 2020-01-06; 录用日期: 2020-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(61771419)、河北省自然科学基金(F2017203220)

\* E-mail: wangshutao@ysu.edu.cn

重者会出现恶心、呕吐、头痛等症状,危害人们的身体健康<sup>[2]</sup>。

目前,对抗生素的残留检测比较常见的方法有高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)等。高凯等<sup>[3]</sup>采用高效液相色谱法对黑臭河体中磺胺类、四环素类、喹诺酮类共计7种抗生素进行了检测研究,回收率均在40%~80%之间,其中喹诺酮类物质保持了较高的回收率;温颖婉等<sup>[4]</sup>利用液相色谱-串联质谱法同时检测了化妆品中17种喹诺酮类抗生素,检出限为0.2~7.9 ng·mL<sup>-1</sup>,平均回收率为72.9%~119.6%。这些方法不仅回收率和检出限偏低,而且对样本的预处理、实验人员的操作要求较高,对样本的提取过程复杂不易操作<sup>[5]</sup>。

本文采用的三维荧光光谱分析法,具有灵敏度高、选择性好、不需要复杂的实验样本预处理的特点<sup>[6]</sup>。采用小波优化集合经验模态分解(EEMD)方法消除了光谱中的噪声干扰,针对三种喹诺酮类抗生素的混合溶液出现的光谱重叠问题,采用双线性最小二乘/残差双线性方法(BLLS/RBL)对抗生素混合溶液进行了定性定量分析,并将分析结果与传统的平行因子分析法(PARAFAC)的结果进行对比,结果表明 BLLS/RBL 的定量结果更为准确。

## 2 原理方法

### 2.1 BLLS/RBL 算法

BLLS 算法是二阶校正算法中的一种,该方法的主流思想是采取两步校准-预测的方式,其中浓度预测由最小二乘法完成。BLLS 算法在校准步骤中引入浓度信息,不包括未知样本的数据,其目的是便于估算单位质量浓度( $S_n$ )下特定校准分析物(标号为  $n$ )的单组分浓度<sup>[7]</sup>。

1) 将校准数据矩阵  $X_{c,i}$  进行矢量化处理,每个矩阵的大小为  $J \times K$ ,并将其分组为  $JK \times I$  的矩阵,记作  $V_x$ ,即

$$V_x = [\text{vec}(X_{c,1}) | \text{vec}(X_{c,2}) | \cdots | \text{vec}(X_{c,I})] \quad (1)$$

式中:  $\text{vec}$  表示展开操作。

2) 采用直接最小二乘法(LS)获得纯分析物的信息,该运算类似于单阶经典最小二乘多元校正法。

$$V_s = V_x \times Y^T, \quad (2)$$

式中:  $Y$  是一个  $I \times N_c$  的矩阵,包含了校准分析物的标准浓度,  $N_c$  为校准分析物的数量。  $V_s$  的大小为  $JK \times N_c$ , 包含所需的  $S_n$  矩阵,采用矢量化形式表述

$$V_s = [\text{vec}(S_1) | \text{vec}(S_2) | \cdots | \text{vec}(S_{N_c})]。 \quad (3)$$

3) 采用奇异值分解轮廓估计的方法来获取激发光谱和发射光谱的二维轮廓图。  $S_n$  矩阵中的二维轮廓图,通过对每个  $S_n$  矩阵的单组分进行奇异值分解(SVD1)来获取。该分解过程是对展开的  $\text{vec}(S_n)$  进行适当重构,即

$$(k_n, v_n, w_n) = \text{SVD}_1(S_n), \quad (4)$$

式中:  $k_n$  为  $S_n$  的第一个奇异值;  $v_n$  为  $S_n$  的左特征向量,是一个  $J \times 1$  的列向量;  $w_n$  为  $S_n$  的右特征向量,是一个  $K \times 1$  的列向量。为了完成校准过程,每个  $\text{vec}(S_n)$  需要根据  $k_n, v_n, w_n$  进行重建,即

$$S_n = k_n [v_n \otimes w_n], \quad (5)$$

式中:  $\otimes$  表示克罗内克乘积。

校准后,如果未知样品不包含干扰物质,则可直接采用最小二乘法来估计测试样品中的浓度,浓度估计公式表示为

$$y_u = S_{\text{cal}}^{\dagger} \text{vec}(X_u), \quad (6)$$

式中:  $X_u$  为测试样品数据,大小为  $J \times K$ ;  $y_u$  为一个  $N_c \times 1$  向量,包含校准分析物  $N_c$  的估计浓度;  $S_{\text{cal}}^{\dagger}$  为  $S_{\text{cal}}$  的伪逆矩阵;  $S_{\text{cal}}$  是一个大小为  $JK \times N_c$  的矩阵,即

$$S_{\text{cal}} = [k_1(v_1 \otimes w_1) | k_2(v_2 \otimes w_2) | \cdots | k_{N_c}(v_{N_c} \otimes w_{N_c})]。 \quad (7)$$

如果测试样品中出现干扰成分,则通过残差双线性化(RBL)处理干扰成分,得到干扰成分轮廓,并将其合并到  $S_{\text{cal}}$  中,该步骤可表示为

$$S_{\text{exp}} = [S_{\text{cal}} | g_{\text{int}}(c_{\text{int}} \otimes b_{\text{int}})], \quad (8)$$

式中,通过残差矩阵  $E_c$  的最小化过程获得轮廓  $c_{\text{int}}$  和  $b_{\text{int}}$ ,该过程可表示为

$$X_u = \sum_{n=1}^{N_c} k_n v_n (w_n)^T y_{u,n} + k_{\text{int}} v_{\text{int}} (w_{\text{int}})^T + E_c。 \quad (9)$$

在最小化过程中,通过残留矩阵  $E_c$  的奇异值分解来估计干扰成分的轮廓,该值通过减去分析物对总信号  $X_u$  的贡献度来获得,即<sup>[8]</sup>

$$E_c = X_u - \sum_{n=1}^{N_c} S_n y_{u,n}, \quad (10)$$

$$(k_{\text{int}}, v_{\text{int}}, w_{\text{int}}) = \text{SVD}_1(E_c)。 \quad (11)$$

### 2.2 PARAFAC 分析

PARAFAC 分析法是基于三线性模型理论,采用交替最小二乘原理实现的一种多维数据的分解算法,该算法可以从数据中提取出感兴趣的物质信息,并根据数据的变异、相加和选择特性来实现对多组分混合物的分解,以达到多组分混合物的定性鉴

别和浓度定量分析的目的。具体算法原理及公式详见文献[9]。

### 2.3 小波优化 EEMD 算法

小波优化 EEMD 算法是,首先根据 EEMD 方法分解得到若干高频和低频本征模函数(IMF)分量,利用原始信号与 IMF 分量作相关性分析,相关系数小的分量利用小波阈值法进行二次去噪,另一部分分量保留不作处理,最后对信号进行重构得到去噪后的信号。该算法最大程度地保留了原始光谱信息,达到了很好的去噪效果。具体原理及公式详见文献[10]。

### 2.4 品质指数

品质指数(FOM)是用来对比算法结果优劣的重要评价指标,在本研究中,引入灵敏度(SEN)、检出下限(LOD)、回收率(Recovery)和均方根误差(RMSE)来衡量算法的处理结果的准确性<sup>[11]</sup>。

二阶校正模型的灵敏度(SEN),用来表示单位浓度的净分析信号,表达式为

$$N_{SE} = h_n \{[(V^T V)(W^T W)]^{-1}\}^{-1/2}, \quad (12)$$

式中:“ $*$ ”表示哈达玛积(Hadamard); $h_n$ 在BLLS/RBL算法中取值等于(5)式中的 $k_n$ ,在PARAFAC算法中,用于表示将载荷转换为浓度的参数。

检出下限(LOD)表示在一定置信度下,可检测的最低分析物浓度,表达式为

$$D_{LO} = 3.3N_{SD}(0), \quad (13)$$

式中: $N_{SD}(0)$ 为低浓度样本预测浓度的标准偏差。

回收率(Recovery)和均方根误差(RMSE)表示样本浓度真实值与预测值的接近程度,表达式分别为

$$y_{Recover} = \frac{y'_i}{y_i} \times 100\%, \quad (14)$$

$$E_{RMS} = \frac{1}{N} \sum_i^N (y'_i - y_i)^2, \quad (15)$$

式中: $y_i$ 表示样本的实际浓度值; $y'_i$ 表示样本的预测浓度值; $N$ 代表样本个数。

## 3 实验研究

### 3.1 主要仪器与试剂

实验所用的喹诺酮类抗生素标准品,包括FLU标准品(纯度 $\geq 98\%$ )、ENR标准品(纯度 $\geq 98\%$ )、LVFX标准品(纯度 $\geq 98\%$ ),均购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;实验所用试剂采用SDS(化学纯),购买于国药试剂网;实验用水均为超纯水,由优普纯水仪(成都优普仪器设备有限公司)制备。

实验所用称量器械为FA1004精密电子秤;使

用FS920稳态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司)完成三维荧光光谱数据的采集;使用HY-5A回旋振荡器(国华电器有限公司)加速样本溶解。

FS920参数设置:激发波长范围设置为250~400 nm,步长为5 nm;发射波长范围设置为340~600 nm,步长为2 nm。设置发射波长滞后激发波长10 nm,以消除一级瑞利散射干扰。入射狭缝和出射狭缝设置为2 mm,样品室温度设置为恒定20℃。

### 3.2 实验过程

准确称量10 g SDS标准品,并将其转移至烧杯中,用适量超纯水溶解,水浴加热10 min使样品充分溶解,待溶液冷却至室温后用超纯水定容至100 mL棕色容量瓶中,得到质量浓度为100 g·L<sup>-1</sup>的SDS储备液,并于4℃避光条件下保存。取5.5 mL SDS储备液并用超纯水定容至100 mL棕色容量瓶中,得到质量浓度为5.5 g·L<sup>-1</sup>的SDS工作溶液。

准确称量FLU、ENR、LVFX标准品各0.01 g,分别用5.5 g·L<sup>-1</sup>的SDS胶束溶液定容至100 mL棕色容量瓶中,回旋振荡20 min,使样品得到充分溶解,分别得到质量浓度为0.10 g·L<sup>-1</sup>的三种抗生素标准品的储备液,并于4℃避光条件下保存。取1 mL的FLU标准品的储备液、0.1 mL ENR和LVFX标准品的储备液,并分别用5.5 g·L<sup>-1</sup>的SDS胶束溶液定容至100 mL的棕色容量瓶中,回旋振荡10 min,得到100 μg·L<sup>-1</sup>的FLU工作溶液,10 μg·L<sup>-1</sup>的ENR工作溶液,10 μg·L<sup>-1</sup>的LVFX工作溶液。

分别取适量上述标准工作溶液用SDS胶束溶液定容于10 mL棕色容量瓶中,获得不同浓度的标准待测溶液,实验共配制了20组三种喹诺酮类抗生素的混合水溶液残留样本。其中,C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>为不同浓度的校正集样本,T<sub>1</sub>-T<sub>7</sub>为不同浓度的预测集样本,如表1所示。

## 4 结果与讨论

### 4.1 光谱预处理

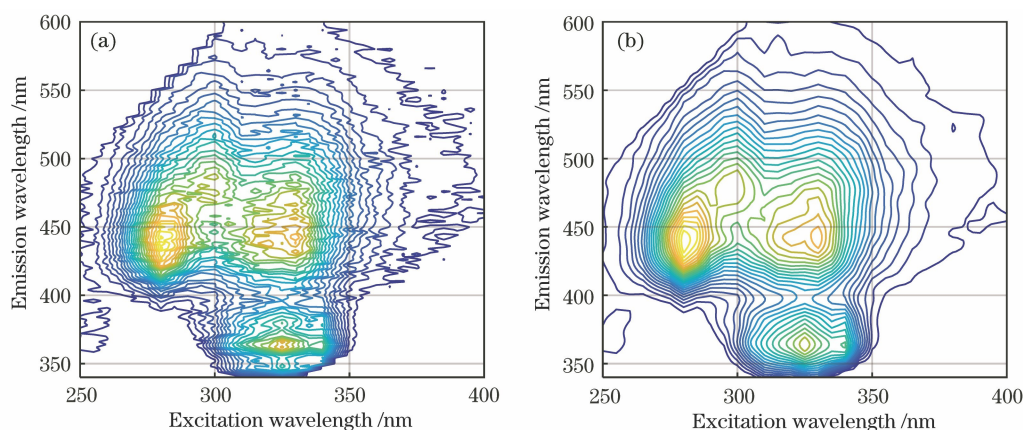
用荧光光谱仪在设定的仪器参数下,对实验样本进行光谱扫描,得到不同物质不同浓度的混合溶液荧光光谱数据,数据为20×131×31的三维矩阵。以测试样本T<sub>1</sub>为例:首先对光谱中常见的拉曼散射和二级瑞利散射干扰进行去除,如图1(a)所示,可以看出散射去除后,被测物质的光谱图得以显现,但是光谱图中存在较强的噪声,依然不利于后续的光谱分析;为此本文采用小波优化EEMD的方法,对

表 1 校正样品和预测样品浓度

Table 1 Concentration of calibration and prediction samples

 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 

Sample	FLU	ENR	LVFX	Sample	FLU	ENR	LVFX
C <sub>1</sub>	20.00	2.00	2.00	C <sub>11</sub>	100.00	0.00	0.00
C <sub>2</sub>	40.00	3.00	5.00	C <sub>12</sub>	0.00	7.00	0.00
C <sub>3</sub>	40.00	5.00	2.00	C <sub>13</sub>	0.00	0.00	5.00
C <sub>4</sub>	40.00	6.00	2.00	T <sub>1</sub>	20.00	2.00	1.00
C <sub>5</sub>	50.00	4.00	2.00	T <sub>2</sub>	40.00	4.00	4.00
C <sub>6</sub>	60.00	2.00	5.00	T <sub>3</sub>	40.00	5.00	3.00
C <sub>7</sub>	60.00	5.00	2.00	T <sub>4</sub>	60.00	4.00	3.00
C <sub>8</sub>	80.00	2.00	4.00	T <sub>5</sub>	60.00	3.00	4.00
C <sub>9</sub>	80.00	4.00	2.00	T <sub>6</sub>	80.00	3.00	3.00
C <sub>10</sub>	100.00	3.00	2.00	T <sub>7</sub>	100.00	2.00	3.00

图 1 混合溶液 T<sub>1</sub> 样本的等高线图。(a)去噪前;(b)去噪后Fig. 1 Contour maps of sample T<sub>1</sub> of mixed solution. (a) Before denoising; (b) after denoising

噪声进行合理去除,去除效果如图 1(b)所示,可以看出光谱去噪效果十分显著,去噪后的光谱图与原始光谱图相比,在保留了物质光谱信息的基础上,荧光峰、光谱轮廓更为清晰明确。

#### 4.2 抗生素混合溶液的定性鉴别

在对混合组分样本进行定性分析之前,首先对校正集 C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>13</sub> 各单组分物质进行荧光特性分析,其荧光光谱等高线图如图 2 所示,可以看出 LVFX 具有两个荧光峰,最佳激发/发射波长分别位于 300/488 nm、330/488 nm 处;ENR 有两个荧光峰,最佳激发/发射波长分别位于 280/440 nm、330/440 nm 处;FLU 有一个荧光峰,最佳激发/发射波长位于 325/366 nm 处。三种喹诺酮类抗生素的荧光特性虽然有所差别,但荧光峰位置相似,因此其混合组分溶液存在严重的光谱重叠现象,仅凭荧光光谱图难以准确区分,因此本文采用 BLLS/RBL 方法对混合溶液的光谱实现定性鉴别。

按照 2.1 节中 BLLS/RBL 方法的原理进行数据建模。1)将设定的校正集样本数据进行矢量化处理,并将数据进行分组,采用直接最小二乘法对校正集样本各分组的标定浓度与其荧光强度进行拟合,得到校正集浓度拟合曲线,用于完成后续浓度预测工作;2)采用奇异值分解轮廓估计法对每个单组分矩阵的奇异值和特征向量进行展开和重构,以得到各组分解析光谱的二维轮廓图,至此完成模型的建模过程。同样地,将样本数据利用 PARAFAC 方法建模,用于后续的结果比较。在实际情况中,样本组分数是未知的,为此采用核一致值诊断法(core consistency diagnosis, CORCONDIA)<sup>[12]</sup>对样本集含有的组分数进行估计,结果如图 3 所示,当因子数设定为 3 时,核一致值接近 100%,而当因子数为 4 时,核一致值下降到 29.96%,一般认为核一致值不低于 60%,结果最接近实际组分数,因此,核一致诊断样本组分数为 3,与实际样本组分数相同。



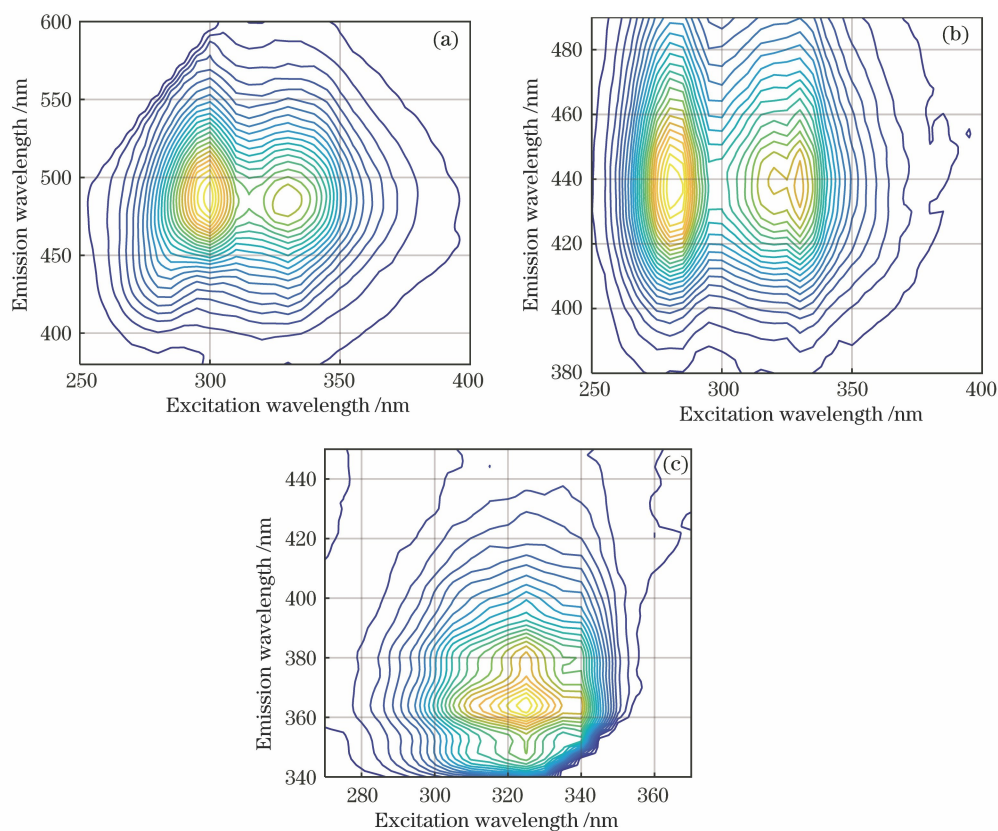


图 2  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  样本等高线图。(a) LVFX; (b) ENR; (c) FLU

Fig. 2 Contour maps of samples  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{13}$ . (a) LVFX; (b) ENR; (c) FLU

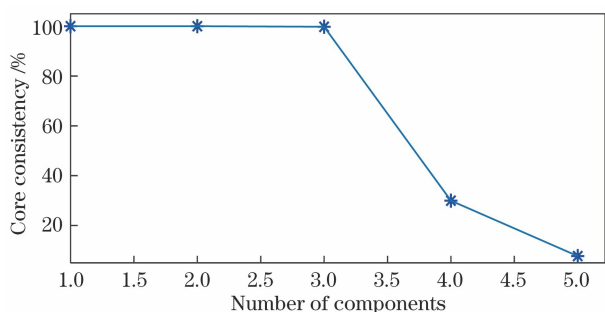


图 3 核一致值诊断法确定样本组分数

Fig. 3 Determination of sample group score by core consistency diagnosis

将样本组分数设定为 3, 输出模型的定性鉴别结果, 结果发现采用 PARAFAC 和 BLS/RBL 两种方法解析出的轮廓图基本一致, 均能较好地定性地区分出抗生素混合溶液的各个组分。为了更直观地观察解析光谱的准确性, 将  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  三种单组物质的荧光数据也输入到模型中, 得到各单组分的真实光谱, 其结果如图 4 所示, 其中虚线表示混合组分解出的激发光谱和发射光谱, 实线部分表示各单组物质的激发光谱和发射光谱。可以看出, 由 BLS/RBL 解析出的各组分光谱与各组分原始光谱的荧光峰位置、强度、轮廓基本吻合, 由此证

明该算法可以完成对多组分抗生素混合溶液的定性鉴别。

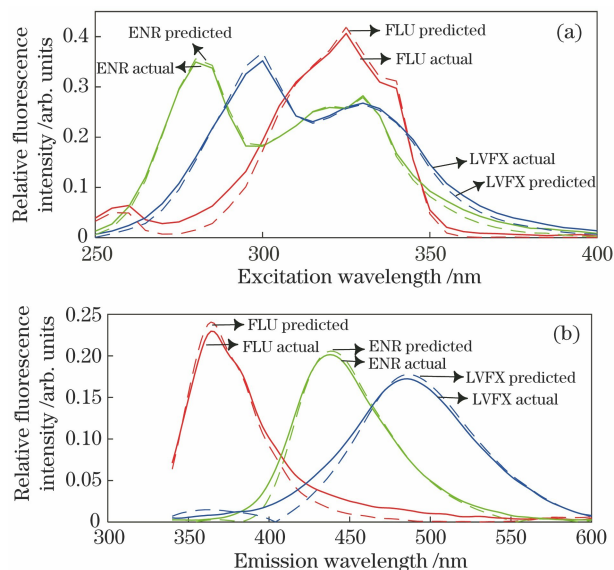


图 4 BLS/RBL 解析出的实际和分辨光谱。

(a) 激发光谱图; (b) 发射光谱图

Fig. 4 Actual and resolution spectra of BLS/RBL.

(a) Excitation spectra; (b) emission spectra

### 4.3 抗生素混合溶液的定量分析

将预测集样本依次输入进 PARAFAC 和

BLLS/RBL 两种模型中,进行混合溶液中各组分的定量预测,并结合定量结果的品质指数,比较两种方法的预测结果,如表 2 所示。从表中可以看出,采用 BLLS/RBL 方法对三种抗生素的混合溶液样本进行定量预测,得到的 FLU 的回收率在 88.13%~111.05%之间,平均回收率(AR)达到 98.46%,检出限(LOD)为  $0.72 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; ENR 的回收率在 89.33%~112.00%之间,平均回收率达到 99.10%,

检出限(LOD)为  $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; LVFX 的回收率在 92.00%~111.00%之间,平均回收率达到 101.69%,检出限(LOD)为  $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均优于 PARAFAC 的定量结果。另外,采用 BLLS/RBL 方法得到的均方根误差(RMSE)、灵敏度(SEN)也同样优于 PARAFAC 的定量结果。由此可见,BLLS/RBL 更适用于水溶液中喹诺酮类抗生素混合组分残留的定性、定量分析。

表 2 浓度预测结果

Table 2 Concentration prediction results

Parameter	Sample	BLLS/RBL			PARAFAC		
		FLU	ENR	LVFX	FLU	ENR	LVFX
Predictive concentration / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) [Recovery / %]	T <sub>1</sub>	22.21[111.05]	2.32[116.0]	0.99[99.00]	22.44[112.22]	2.38[119.00]	1.07[107.00]
	T <sub>2</sub>	35.25[88.13]	3.51[87.75]	4.42[110.50]	33.94[84.85]	4.52[113.00]	4.69[117.25]
	T <sub>3</sub>	35.38[88.45]	4.73[94.60]	3.33[111.00]	34.48[86.20]	5.44[108.80]	3.46[115.33]
	T <sub>4</sub>	67.35[112.25]	4.22[105.50]	3.27[109.00]	65.72[109.53]	4.36[109.00]	2.57[85.67]
	T <sub>5</sub>	55.48[92.47]	2.68[89.33]	3.88[97.00]	50.04[83.40]	2.59[86.33]	4.58[114.50]
	T <sub>6</sub>	77.22[96.52]	3.36[112.00]	2.76[92.00]	76.46[95.58]	3.41[113.67]	2.47[82.33]
	T <sub>7</sub>	100.32[100.32]	1.77[88.50]	2.80[93.33]	102.39[102.39]	1.68[84.00]	2.79[93.00]
AR / %		98.46	99.10	101.69	96.31	104.83	102.15
RMSE / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		4.33	0.33	0.26	5.65	0.41	0.47
SEN / 10 <sup>3</sup>		2.8	35	55	1	14	28
LOD / ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		0.72	0.06	0.03	1.60	0.12	0.06

## 5 结 论

针对水溶液中喹诺酮类抗生素混合组分在定性分析中出现的光谱混叠问题,采用二阶校正算法完成对抗生素混合水溶液的定性、定量分析,用“数学分离”的思想取代“化学分离”,简化了分析过程,分离得到的各组分抗生素与原始单组分物质的光谱吻合度极高,相较于 PARAFAC 算法,BLLS/RBL 算法的灵敏度更高,均方根误差更小,检出限更低,回收率更接近 100%,因此三维荧光光谱技术结合 BLLS/RBL 算法是一种有效的水中抗生素检测手段。

### 参 考 文 献

- [1] Chen W P, Peng C W, Yang Y, et al. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5074-5080.  
陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险 [J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5074-5080.
- [2] Li Z L, Li L G, Chen Y, et al. Discussion on the types and harm of veterinary drug residues [J].

*Chinese Journal of Traditional Veterinary Science*, 2019(5): 83.

李总领, 李凌光, 陈沉, 等. 探讨兽药残留的种类及危害 [J]. *中兽医学杂志*, 2019(5): 83.

- [3] Gao K, Meng X F, Yang Y S, et al. Simultaneous analysis of multiple classes of 7 antibiotics in black-odor river by high performance liquid chromatography [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(16): 174-177.

高凯, 孟祥峰, 杨永顺, 等. 高效液相色谱法同时测定黑臭水体中的 7 种抗生素 [J]. *广东化工*, 2019, 46(16): 174-177.

- [4] Wen Y W, Li Y, Sun S Z. Simultaneous determination of 17 quinolones in cosmetics by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Contemporary Medical Symposium*, 2019, 17(9): 220-222.

温颖婉, 黎艳, 孙树周. 用液相色谱-串联质谱法同时检测化妆品中 17 种喹诺酮类抗生素方法的研究 [J]. *当代医药论丛*, 2019, 17(9): 220-222.

- [5] Yang Z, Wang Y T, Pan Z. Fluorescence spectrum denoising method for low concentration petroleum pollutants based on EMD-LWT [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0530001.

杨哲, 王玉田, 潘钊. 基于 EMD-LWT 的低浓度石

- 油类污染物荧光光谱去噪法[J]. 光学学报, 2016, 36(5): 0530001.
- [6] Pan Z, Cui Y Y, Wu X J, et al. 3D fluorescence spectra combined with Tchebichef moments for rapid identification of doping sesame oil[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2018, 39(4): 568-572.  
潘钊, 崔耀耀, 吴希军, 等. 三维荧光光谱结合 Tchebichef 矩快速鉴别掺伪芝麻油[J]. 发光学报, 2018, 39(4): 568-572.
- [7] Nikpour H, Mousavi M, Asadollahzadeh H. Using inclusion complexes for achieving second-order advantage: a novel technique for cinnamic acid derivatives analysis with second-order calibration methods[J]. Journal of Chemometrics, 2019, 33(4): e3114.
- [8] Asadpour-Zeynali K, Maryam S S, Taherzadeh F, et al. Analysis of variation matrix array by bilinear least squares-residual bilinearization (BLLS-RBL) for resolving and quantifying of foodstuff dyes in a candy sample[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 123: 273-281.
- [9] Wang S T, Wu X, Zhu W H, et al. Fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons by parallel factor combined with support vector machine [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(5): 0530002. 王书涛, 吴兴, 朱文浩, 等. 平行因子结合支持向量机对多环芳烃的荧光检测[J]. 光学学报, 2019, 39(5): 0530002.
- [10] Wang S T, Che X G, Wang Z F, et al. Research on methane concentration detection signal based on wavelet optimization EEMD[J]. Optical Technique, 2019, 45(3): 269-274.  
王书涛, 车先阁, 王志芳, 等. 基于小波优化 EEMD 的甲烷浓度检测信号研究[J]. 光学技术, 2019, 45(3): 269-274.
- [11] Yuan Y Y, Wang S T, Cheng Q, et al. Simultaneous determination of carbendazim and chlorothalonil pesticide residues in peanut oil using excitation-emission matrix fluorescence coupled with three-way calibration method[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 220: 117088.
- [12] Sun Y M, Wu H L, Wang J Y, et al. Determination of melatonin in functional food by three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with second-order calibration method [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(5): 1084-1091.  
孙艳梅, 吴海龙, 王建瑶, 等. 三维荧光光谱结合二阶校正法测定保健品中的褪黑素[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1084-1091.