

小龙虾中砷含量近红外光谱预测模型的建立

徐言¹, 陈季旺^{1,2,4*}, 占可¹, 刘言^{1,2,4}, 廖鄂^{1,2,4}, 邹圣碧^{3,4}

¹ 武汉轻工大学食品科学与工程学院 武汉 430023

² 武汉轻工大学 农产品加工与转化湖北省重点实验室 武汉 430023

³ 湖北菜克现代农业科技发展有限公司 湖北潜江 433100

⁴ 国家小龙虾加工技术研发分中心(潜江) 湖北潜江 433100

摘要 为快速检测小龙虾中重金属砷的含量,将砷选择性吸附树脂(SQ-407)置于 100 mL 砷标准溶液(100 $\mu\text{g/L}$)中,调节溶液 pH 6.0~8.0,在 35~45 $^{\circ}\text{C}$ 下吸附 60~120 min,优化 SQ-407 树脂的吸附条件。鲜活小龙虾经冷冻干燥后微波消解,消解液用 SQ-407 树脂吸附。采集吸附砷的树脂的近红外光谱,采用不同预处理方法(一阶导数 1st、标准正态变量变换 SNV、多元散射校正 MSC 和小波变换 WT)进行优化,用偏最小二乘法(PLS)建立砷浓度与近红外光谱之间的线性预测模型,比较预测砷浓度与真实砷浓度,得出预测模型的准确性。结果显示,在 pH 7.0、40 $^{\circ}\text{C}$ 下吸附 90 min,砷的吸附率高(99.30%)。经 1st方法对光谱预处理后,建立的 PLS 预测模型的准确度高,其训练集均方根误差(RMSECV)为 0.033,相关系数(R)为 0.995;验证集均方根误差(RMSEP)为 0.032,相关系数(R)为 0.995。结论:树脂吸附结合近红外光谱建立的预测模型能快速检测小龙虾中砷的含量。

关键词 小龙虾; 砷; 近红外光谱技术; 预测模型; 树脂吸附

文章编号 1009-7848(2023)05-0362-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.05.036

我国水产品资源丰富,既是水产品生产大国,又是水产品出口大国。水产品也是人们日常饮食的重要组成部分^[1]。在众多水产品中,小龙虾因肉质鲜美、营养丰富等特点而倍受广大消费者的青睐。近年来,工业废水的大量排放及化肥农药的滥用,使得水体或泥土的重金属污染越来越严重^[2]。小龙虾因底栖性及食腐性而更容易富集重金属,重金属超标现象的报道较多,其食用安全性越来越受到社会的关注^[3-4]。重金属砷是一种慢性毒物,可以不同程度地损害神经、心血管以及造血系统。一次性直接摄入过量的砷,能引起急性砷中毒,造成癌症、皮肤病、心血管系统疾病等,长期食用含砷的蔬菜、水果或水产品等食物,会使砷在人体内超量积累,引起慢性砷中毒^[5]。对于小龙虾而言,由于生活环境的特殊性,很容易造成体内砷元素的富集,当体内的砷富集量达到一定程度时,一方面会影响小龙虾自身的生长,另一方面砷可通过食

物链传递到人体中,进而引起各种疾病^[6]。检测小龙虾中砷含量对人体健康具有重要意义。

传统的重金属检测方法较多,主要有原子荧光光谱法(AAS)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[7-8]。其中,用于砷检测的方法一般为 AAS^[9]、ICP-MS^[10]。AAS 检测灵敏度较高,线性范围较宽;ICP-MS 应用范围广,灵敏度高,干扰少,重复性较好。这些检测方法依托大型仪器、设备,操作步骤相对复杂,检测程序繁琐,检测成本高,且一般依靠专业人员进行操作,难以满足对目前市场大批量小龙虾及其制品的检测需求,亟需实现小龙虾中砷含量的快速检测。近红外光谱法检测技术是近年来发展较快的化学分析技术^[11-12],其结合了光谱测量和化学计量学方法,是将近红外光谱收集到的数据信息,用化学计量学方法建立的预测模型进行分析^[13]。因检测速度快、操作简单、价格便宜和较少样品消耗等特点,故近红外光谱检测技术在食品质量控制和农药检测、大气化学等领域都有着广泛的应用^[14]。对于有机化合物的近红外光谱分析主要依靠有机化合物中分子振动和旋转

收稿日期: 2022-05-15

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项课题
(2019YFC1606001)

第一作者: 徐言,女,硕士生

通信作者: 陈季旺 E-mail: jiwangchen1970@126.com

的能量差,获取吸收光谱,从而实现定量和定性分析^[15]。由于重金属离子一般不具有近红外活性,特别是在低含量样品中,其近红外光谱中几乎没有特征峰,因此,在小龙虾砷含量的检测中,需通过间接方式获取砷的近红外光谱信息,实现近红外光谱检测。

吸附法是将重金属借助吸附介质较高的比表面积及错综复杂的孔道结构,通过物理吸附、化学吸附、生物吸附将目标重金属转移的技术^[16]。该方法具有不改变重金属离子化学形态,且能实现痕量重金属的富集等特点,被广泛应用于重金属的浓缩转移、去除等^[17]。在众多吸附材料中,树脂吸附技术具有操作简便、稳定、吸附效果较好,可以重复使用,同时降低重金属进入环境的风险等特点,被大量应用于重金属的吸附去除^[18-19]。Shao 等^[20]用 D301R 树脂吸附河水中六价铬,采集吸附后树脂的近红外光谱,采用偏最小二乘法(PLS)建立回归模型,并对模型进行优化处理,探究模型对铬含量的预测准确性,结果显示,经优化的预测模型,通过交叉验证和外部验证,铬真实浓度与预测浓度的相关系数均在 0.98 以上。本试验将小龙虾中的砷络合于砷选择性吸附树脂(SQ-407)中,采集吸附后 SQ-407 树脂的近红外光谱,利用 PLS 建立近红外光谱与树脂吸附砷浓度的预测模型,间接实现小龙虾中砷含量的检测,并探究其预测准确性。以期找到一种符合市场需要,可实现小龙虾中砷快速检测的技术,为小龙虾产业的持续、健康发展提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜活小龙虾,湖北莱克现代农业科技发展有限公司提供。

SQ-407 砷选择性吸附树脂,由江苏苏青水处理有限公司提供;砷标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),国家有色金属及电子材料分析测试中心;无水乙醇(分析纯)、盐酸(优级纯)、硝酸(优级纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Anton Paar 微波消解仪,上海捷祥测控技术有限公司;NexION 350X 型电感耦合等离子体

(ICP-MS),美国 PerkinElmer 有限公司;FDI-50 型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;Frontier 型近红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海跃进医疗器械有限公司;DELTA 320 pH 计,梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 小龙虾样品前处理 将若干只质量 10~15 g 的鲜活小龙虾用软毛刷刷洗干净,流水冲洗后于冰箱(-50 $^{\circ}\text{C}$)中冻藏处理,次日取出,放入冷冻干燥机中干燥 24 h,取出,粉碎至粉末状,备用。

1.3.2 小龙虾消解液的制备 准确称取 0.300 g 粉碎的小龙虾样品(42 份)于干净的微波消解罐中,按照国家标准 GB 2009.268-2016《食品中多元素的测定》^[21]方法进行微波消解。冷却至室温(25 $^{\circ}\text{C}$)后取出,用超纯水定容 50 mL,混匀,备用,同时做空白试验。

1.3.3 树脂的活化 取适量 SQ-407 树脂于干净烧杯中,先用无水乙醇溶液浸泡 30 min,超纯水洗至无乙醇味。用质量分数为 2%的氢氧化钠溶液浸泡 1 h,用超纯水洗至中性。将活化后的树脂置电热恒温鼓风干燥箱中 45 $^{\circ}\text{C}$ 烘干(摇晃烧杯至粒粒分离即可),备用。

1.3.4 吸附条件优化

1) 吸附 pH 值的优化 称取 SQ-407 树脂各 1 g 于依次编号的烧杯中,分别加入相同质量浓度(100 $\mu\text{g}/\text{L}$)的砷标准溶液 100 mL。用稀盐酸和氢氧化钠调节溶液 pH 值分别为 6.0,7.0,8.0,40 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 90 min。采用 ICP-MS 方法测定在不同 pH 值下吸附前、后 SQ-407 树脂中砷的浓度。并按照式(1)计算吸附率。

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

式中, E ——SQ-407 树脂对砷的吸附率,%; C_0 ——初始质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; C_e ——吸附后质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2) 吸附温度的优化 称取 SQ-407 树脂各 1 g 于依次编号的烧杯中,分别加入相同质量浓度(100 $\mu\text{g}/\text{L}$)的砷标准溶液 100 mL。用氢氧化钠调节溶液 pH 值为 7.0,分别在 35,40,45 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 90 min。采用 ICP-MS 方法测定不同温度下吸附前、

后SQ-407树脂中砷的质量浓度。按式(1)计算吸附率。

3) 吸附时间的优化 称取SQ-407树脂各1g于依次编号的烧杯中,分别加入相同质量浓度(100 μg/L)的砷标准溶液100 mL。用氢氧化钠调节溶液pH值为7.0,在40℃分别吸附60,90,120 min。采用ICP-MS方法测定不同吸附时间下吸附前、后SQ-407树脂中砷的浓度。按式(1)计算吸附率。

1.3.5 小龙虾消解液的树脂吸附 采用ICP-MS准确测定小龙虾消解液的砷浓度,然后将已知砷浓度的小龙虾消解液用100 μg/L砷标准溶液分别加标处理至0.1,0.2,0.3,0.5,0.7,0.9,1.0 mg/kg。取SQ-407树脂各1g置于50 mL上述各浓度小龙虾消解液中,在较佳吸附pH值、温度、时间下进行吸附。吸附完成后真空泵过滤,树脂用鼓风干燥箱烘干至颗粒状,采用ICP-MS方法测定吸附后残余溶液中的砷含量。

1.3.6 光谱采集 将吸附后的SQ-407树脂(42份),依次放入干净的石英皿(直径为1 cm)中,置近红外光谱采集位置。设置近红外波长范围10 000~4 000 cm⁻¹,采集吸附砷的SQ-407树脂的近红外光谱,每次测定前先扫描背景。以未吸附砷的SQ-407树脂做空白对照,记录扫描光谱。光谱数据以ASCII码形式导出后处理。

1.3.7 光谱预处理 用近红外光谱仪采集的SQ-407树脂光谱数据,不仅包含了小龙虾中砷含量信息,还夹杂着其它无用信息。要保证分析结果的准确性和可靠性,需对光谱进行预处理^[22]。本试验中,主要采用一阶导数(1st)、标准正态变量变换(SNV)、多元散射校正(MSC)和小波变换(WT)方法对光谱进行光谱预处理,以降低噪声及其它系统误差对光谱的影响,提高光谱中的有效信息,并选取最优预处理方法。

1.3.8 PLS模型的建立 随机选取2/3(28份)经预处理的光谱作为训练集,与SQ-407树脂吸附的小龙虾消解液中砷浓度建立PLS模型。

1) 因子数的确定 采用留一交叉法确定PLS模型的因子数。

2) 竞争性自适应重加权算法(CARS)波长的选择 使用重加权采样(ARS)技术筛选回归系数

绝对值大的波长点,去除权重小的波长点,利用交叉验证选出模型交叉验证均方差值最低的子集,为建模最优波段。

1.3.9 PLS模型的验证 为评价建立的校正模型的预测能力,将剩余14份未参与建模的树脂近红外光谱作为预测集,对所建立的定量模型进行验证。

1.4 数据处理

采用SPSS 19.0分析处理树脂吸附条件优化的试验数据,每组数据重复测定3次,结果以平均值±标准差($\bar{x} \pm s$)表示,采用ANOVA进行方差分析,Duncan多重极差检验比较平均值在显著性水平上的差异,其中 $P < 0.05$ 判定为差异显著。PLS、1st、CWT、MSC和SNV等建模数据处理和计算均通过Matlab 2018a中自编程序完成。

2 结果与分析

2.1 优化的树脂吸附条件

用树脂吸附重金属时,吸附条件对树脂的吸附效果有着重要影响,如pH值、温度、吸附时间是影响树脂吸附效果的主要因素^[24]。不同吸附条件(pH值、温度、时间)下SQ-407树脂对砷的吸附效果如表1所示。

随着pH值的升高,SQ-407树脂对砷的吸附率呈先上升后下降的趋势,且差异显著($P < 0.05$),在pH 7的中性环境下树脂吸附率较高(97.99%),说明偏酸或偏碱条件均不利于SQ-407树脂对砷的吸附。调节小龙虾消解液的pH值,在中性条件下进行树脂吸附。随着温度的升高,SQ-407树脂对砷的吸附率逐渐增强,40℃时吸附率达到98.68%;继续升高温度,吸附效果差异不显著($P > 0.05$)。温度过低,SQ-407树脂对砷的吸附效率低,温度过高,容易使树脂变性失活^[25]。考虑到温度对树脂的影响及节约成本,在进行小龙虾消解液吸附操作时,选择吸附温度40℃。SQ-407树脂对砷的吸附率随吸附时间的延长而逐渐升高,在吸附时间90 min时,吸附率较高(98.51%)。继续延长吸附时间,吸附率没有明显差异($P > 0.05$)。最终选择吸附时间90 min。

综上所述,在pH 7、40℃下吸附90 min,SQ-407树脂对砷的吸附效果较好。本试验选择在该条件下进行小龙虾消解液的吸附。

表 1 不同吸附条件(pH 值、温度、时间)下 SQ-407 树脂对砷的吸附率

Table 1 Adsorption rate of SQ-407 resin to arsenic at the different conditions(pH, temperature and time)

pH	吸附温度/°C	吸附时间/min	初始质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	剩余质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	吸附率/%
6	40	90	100	12.600	87.40 ± 0.020^b
7	40	90	100	2.010	97.99 ± 0.061^a
8	40	90	100	15.200	84.80 ± 0.021^c
7	35	90	100	3.572	96.56 ± 0.012^b
7	40	90	100	1.243	98.68 ± 0.126^a
7	45	90	100	1.126	98.77 ± 0.019^a
7	40	60	100	10.472	88.64 ± 0.098^b
7	40	90	100	1.672	98.51 ± 0.160^a
7	40	120	100	1.126	98.87 ± 0.050^a

注:同一列数据中,不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.2 小龙虾消解液的树脂吸附

在较佳的吸附条件 (pH 7, 40 °C, 吸附 90 min) 下用 SQ-407 树脂吸附小龙虾消解液中不同浓度的砷, 每个梯度浓度砷的平均吸附率见表 2。

SQ-407 树脂对不同含量砷的吸附效果略有不同, 差异不显著 ($P > 0.05$), 对不同含量砷的平均吸附率均在 99% 以上, 说明用 SQ-407 树脂吸附小龙虾消解液中的砷效果良好。

表 2 SQ-407 树脂对小龙虾消解液中不同含量砷的吸附率

Table 2 Adsorption rates of SQ-407 resin for arsenic with different content in crayfish digestion solution

原始砷含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	吸附后砷含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH 值	吸附温度/°C	吸附时间/min	吸附率/%
0.1	0.0014	7	40	90	99.30
0.2	0.0017	7	40	90	99.13
0.3	0.0020	7	40	90	99.34
0.5	0.0032	7	40	90	99.36
0.7	0.0056	7	40	90	99.20
0.9	0.0076	7	40	90	99.15
1.0	0.0070	7	40	90	99.30

2.3 光谱扫描结果

依次采集吸附不同浓度砷的 SQ-407 树脂的近红外光谱, 如图 1 所示。由于 SQ-407 树脂形状、大小不尽相同, 在容器中的分布不均匀, 因此导致在采集光谱时容易产生光散射效应, 对测量结果造成误差。此外, 采集的光谱信息中除样品的自身信息外, 还包含其它无关信息和噪音等^[26-27]。在用化学计量学方法建立模型时, 需对光谱进行校正处理, 提高模型的定性及预测精度。

2.4 光谱预处理

导数处理法既可以消除基线漂移或平缓背景干扰的影响, 又可以起到一定的分离重叠信息的作用, 其基本原理是吸收光谱关于波长的微分系数 ($dA/d\lambda$) 对波长 (λ) 的函数图。一阶导数光谱

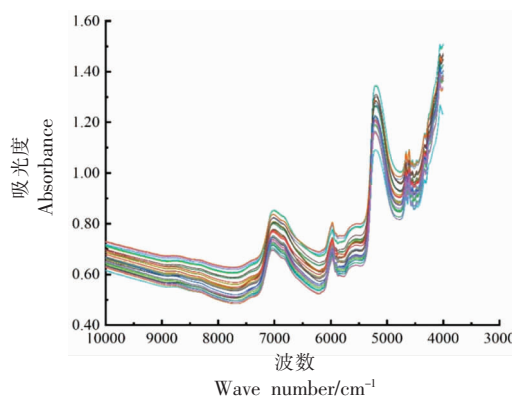


图 1 吸附不同浓度砷的 SQ-407 树脂的原始光谱图
Fig.1 Original spectra for SQ-407 resin adsorbed with different concentrations of arsenic

是原始光谱按一定的波长间隔($\Delta\lambda$)测得的变化率($dA/d\lambda$)对应于波长获得的图谱^[28]。由于求导过程中,噪声信号被放大,通常在求导前对光谱数据做平滑处理^[29]。图2a为 1^{st} 求导后的光谱图,与原始光谱相比,光谱的精度得到提高。WT是时频分析,信号的局域行为与小波系数的行为间存在一定联系。WT只对局部信号进行特殊的频谱处理,对高频噪声、倍频等噪声进行滤波处理,提高信噪比^[30]。图2b为WT处理后的光谱图。

SNV和MSC处理均可用于因固体颗粒分布不均而对光谱产生的散射影响,在原理上存在差

异。SNV消除散射影响的原理是将每组近红外光谱数据标准化预处理,标准的正常变量变换主要用于消除固体颗粒大小、表面停留时间和光路变化对漫反射光谱的影响^[31]。图2c为SNV处理后的光谱图,经SNV处理后消除了漫反射光谱的基线漂移,使光谱强度得到调整。通常情况下,散射引起的光谱变化可能大于样品成分引起的光谱变化,MSC的作用是校正每个光谱的散射并获得较“理想”的光谱^[29]。图2d为MSC处理后的光谱图,MSC校正了每个树脂的近红外光谱间的相对基线偏移,提高了光谱的信噪比。

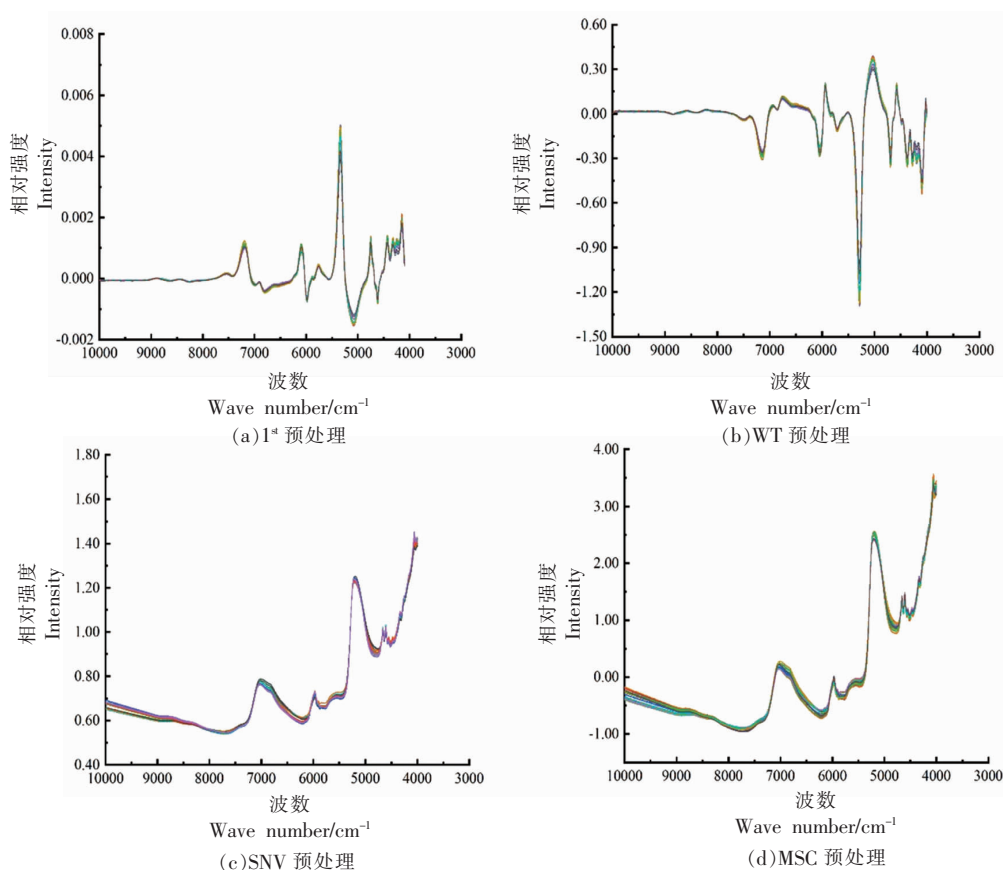


图2 不同预处理校正光谱图

Fig.2 Calibration spectrograms of different pretreatment

2.5 PLS模型的建立

1) 因子数 留一交叉法是每次从总样本中选出1个样本作为预测集,剩下的样本作为校正集,以此重复,使得每个样本都有且仅有1次被作为预测集,最后将所有预测误差取平均值作为整体误差^[33]。采用留一交叉法验证不同的预处理

(1^{st} 、CWT、MSC、SNV)光谱,得到交叉验证均方根误差随因子数的变化,如图3所示。对于原始光谱、MSC、SNV、 1^{st} 、WT处理后的光谱,当因子数超过8后,几种光谱的图像趋于稳定。对于处理的光谱建立模型,选择因子数为8。

预测相关系数(R)、预测均方根误差(RM-

SEP)等是评价模型的预测性能,筛选最佳光谱预处理方法的参数。一般评价原则: R 越大, RMSEP 越小,模型的预测性能越好,建立的定量预测模型越稳定有效^[32]。表 3 显示不同光谱预处理及因子数确定后建立各模型的均方根误差、相关系数。与原始光谱相比,不同预处理后模型的预测相关性均明显提高。其中,1st 预处理后光谱预测效果较好。

2) CARS 波长 通过多次 ARS 采样技术剔除预测模型中回归系数绝对值大的波长点,并重新建立 PLS 回归模型,计算模型的交叉验证均方根误差(RMSECV)值,选择 RMSECV 值最小的集

中点波长范围,即建模最优波段。图 4 为经 1st 法预处理后波段选择光谱图。经 CARS 波长选择,光谱中有效信息更加集中,在 4 000~7 500 cm^{-1} 区域囊括了多数有效波数点。最终选择 4 000~7 500 cm^{-1} 范围用 PLS 法建模。

经一阶导数求导,使用波数 4 000~7 500 cm^{-1} 区间建立 PLS 模型并验证。模型预测相关系数如表 4 所示,预测集 RMSECV 值为 0.033, R_p 为 0.995;验证集 RMSECV 值为 0.032, R_v 为 0.995。小龙虾砷含量的预测结果与实际值相关性如图 5 所示。其相关系数为 99.50%,预测误差较小,模型预测准确性高。

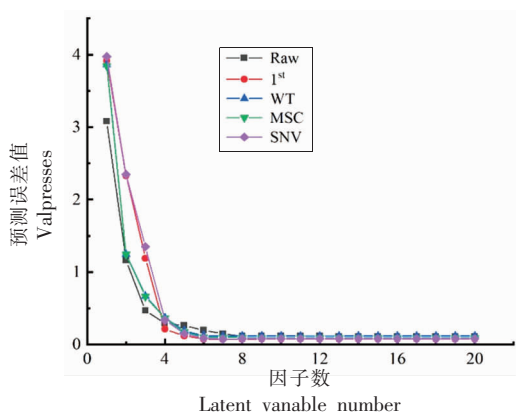


图 3 因子数

Fig.3 Latent variable number

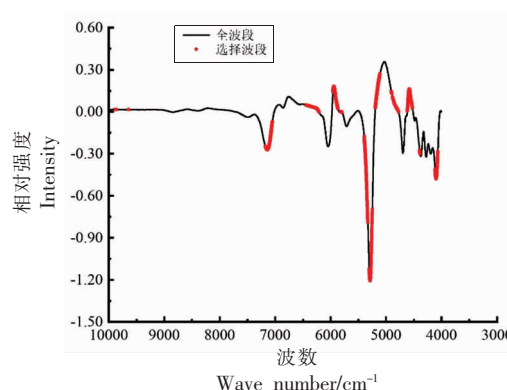


图 4 1st 光谱波段选择

Fig.4 Wave number selection of 1st spectrum

表 3 不同预处理后模型的相关参数

Table 3 Model parameters after different pretreatments

预处理方法	预测集		验证集	
	均方根误差(RMSECV)	相关系数(R_p)	均方根误差(RMSEP)	相关系数(R_v)
Raw	0.049	0.989	0.074	0.970
1 st	0.039	0.993	0.031	0.995
MSC	0.046	0.990	0.060	0.980
SNV	0.045	0.990	0.060	0.980
WT	0.039	0.993	0.043	0.991

表 4 选择 CARS 波段后模型的相关参数

Table 4 Model parameters after CARS band selection

预处理方法	预测集		验证集	
	均方根误差(RMSECV)	相关系数(R_p)	均方根误差(RMSEP)	相关系数(R_v)
1 st +CARS	0.033	0.995	0.032	0.995

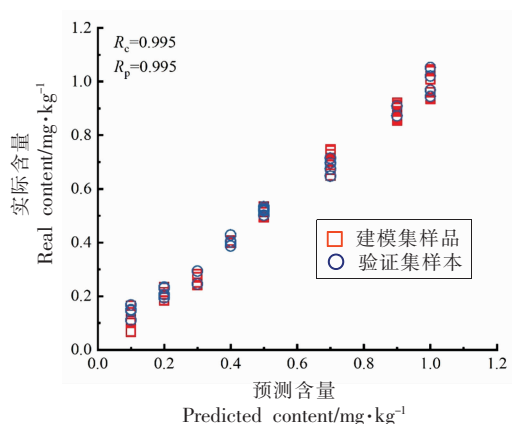


图5 1^{st} +CARS 预处理后模型预测砷含量与真实含量的相关图

Fig.5 Correlation between model predicted concentration and real concentration of arsenic after pretreatment using 1^{st} +CARS

3 结论

建立了树脂吸附结合近红外光谱对小龙虾中砷的快速检测模型。将小龙虾消解液中的砷吸附到SQ-407树脂上,测定树脂的近红外光谱。利用PLS法建立砷浓度与近红外光谱之间的线性回归模型,得到小龙虾中砷的含量。以吸附率为指标,优化的吸附条件:在pH 7.0、40℃下吸附90 min,砷的吸附率为99.30%。用 1^{st} 对光谱进行优化处理,建立的PLS回归模型预测效果较好。经外部验证,该模型的预测精度较好。表明树脂吸附结合近红外光谱预测小龙虾中砷含量的方法是可行性的,为快速检测小龙虾体内重金属含量提供了一条新途径。

参 考 文 献

- [1] 孟娣,周德庆.水产品风险分析的研究进展[J].中国食品学报,2006,6(1):390-395.
MENG D, ZHOU D Q. Review on risk analysis of seafood[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2006, 6(1): 390-395.
- [2] 方玲,马海霞,李来好,等.贝类中重金属镉的研究进展[J].核农学报,2019,33(7):1408-1414.
FANG L, MA H X, LI L H, et al. Research progress of cadmium in shellfish[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2019, 33(7): 1408-1414.
- [3] LIU X M, ZHANG L. Concentration, risk assessment, and source identification of heavy metals in

surface sediments in Yinghai: A shellfish cultivation zone in Jiaozhou Bay, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 121(2): 216-221.

- [4] 李小蕾.上海市克氏原螯虾中亚硫酸盐及其他危害因素的安全性评价[D].青岛:中国海洋大学,2012.
LI X L. The safety evaluation of sulfite and other hazard factors in *Procambarus clarkii* in Shanghai[J]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [5] 杨雅茹,钟瑶,李帅东,等.水产品中重金属对人体的危害研究进展[J].农业技术与装备,2020,10(25):55-56.
YANG Y R, ZHONG Y, LI S D, et al. Research progress on the harm of heavy metals to human body in aquatic products[J]. Agricultural Technology and Equipment, 2020, 10(25): 55-56.
- [6] 唐以杰,钟诚,陈明旺,等.海陵岛沿岸经济贝类体内重金属含量及食用安全分析[J].中国现代医药科技,2004,4(3):8-10.
TANG Y J, ZHONG C, CHEN M W, et al. Analysis of heavy metal content and food safety in economic shellfish along the coast of hailing island[J]. Modern Chinese Medical Technology, 2004, 4(3): 8-10.
- [7] 钟艳梅,郑清梅,韩春艳,等.粤东北地区淡水经济鱼类重金属含量的测定与评价[J].广东农业科学,2014,8(12):100-109.
ZHONG Y M, ZHENG Q M, HAN C Y, et al. Determination and evaluation of heavy metal concentrations in freshwater economic fishes from the north-east area of Guangdong province[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2014, 8(12): 100-109.
- [8] TÜZEN M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle black sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Chemistry, 2003, 80(1): 119-123.
- [9] 李淑娜.氢化物原子荧光光谱法测化妆品中的砷、汞[J].中国卫生检验杂志,2012,22(6):1296-1297.
LI S N. Determination of arsenic and hydrargyrum in cosmetics by using hydride atomic fluorescence spectroscopy[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22(6): 1296-1297.
- [10] 朱影,黄茜,黄宗骞,等.ICP-MS测定食品生物成分标准物质中的铅、镉、铬、砷[J].粮食与食品工业,2019,26(2):65-68.
ZHU Y, HUANG Q, HUANG Z Q, et al. Simultaneous determination of lead, cadmium, chromium

- and arsenic in standard substances for analysis of food biocomponents by ICP-MS[J]. *Cereal and Food Industry*, 2019, 26(2): 65-68.
- [11] CHAN X J, LEI X X. Application of a hybrid variable selection method for the determination of the carbohydrate content in soy milk powder using visible and near infrared spectroscopy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(2): 334-340.
- [12] WU D, FENG L, HE Y, et al. Variety identification of Chinese cabbage seeds using visible and near-infrared spectroscopy [J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, 51(6): 2193-2199.
- [13] ZOU X, ZHAO J, POVEY M, et al. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 667(1/2): 14-32.
- [14] DUAN J, HUANG Y, LI Z H. Determination of 27 chemical constituents in Chinese southwest tobacco by FT-NIR spectroscopy [J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 40(1): 21-26.
- [15] BROWN M R. Rapid compositional analysis of oysters using visible and near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Aquaculture*, 2011, 317(1): 233-239.
- [16] 张军丽, 张燕, 潘庆才. 合成壳聚糖/DNS 杂化材料及吸附重金属 Pb^{2+} 的性能研究[J]. *应用化工*, 2011, 40(2): 225-228.
- ZHANG J L, ZHANG Y, PAN Q C. Synthesize of novel chitosan/DNS hybrid materials and properties of adsorption on Pb^{2+} [J]. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(2): 225-228.
- [17] SHEORAN A S, SHEORAN V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(2): 105-116.
- [18] 王鹏. 树脂吸附法深度处理有色金属开采矿井水技术研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
- WANG P. Research on advanced treatment of non-ferrous metal mine wastewater by resin adsorption technology [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2013.
- [19] 莫建军, 熊春华. 亚胺基二乙酸树脂对镉的吸附性能及其机理[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(5): 10-12.
- MO J J, XIONG C H. Sorption behavior and mechanism of iminodiacetic acid resin for cadmium [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(5): 10-12.
- [20] SHAO X G, CHEN N, CAI W S. Quantitative analysis of chromium(VI) in dilute solution by using adsorption and diffuse reflectance Near-infrared Spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, 28(10): 2009-2014.
- [21] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中多元素的测定: GB 2672-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of People's Republic of China. Determination of multi-elements in food: GB 2672-2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [22] 严衍禄, 陈斌, 朱大洲, 等. 近红外光谱分析的原理、技术与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 99-100.
- YAN Y L, CHEN B, ZHU D Z, et al. Principles, techniques and applications of near infrared spectroscopy[J]. Beijing: China Light Industry Press, 2013: 99-100.
- [23] 黄子夏, 陶卫, 卫雪梅, 等. 在线富集近红外光谱法测定痕量重金属铅[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 35(1): 91-95.
- HUANG Z X, TAO W, WEI X M, et al. Determination of trace lead by near infrared spectroscopy with online enrichment technique[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2009, 35(1): 91-95.
- [24] SHENG N, CAI W S, SHAO X G. An approach by using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy and resin adsorption for the determination of copper, cobalt and nickel ions in dilute solution [J]. *Talanta*, 2009, 79(2): 339-343.
- [25] 李剑君, 李稳宏, 高新, 等. AB-8 型大孔吸附树脂吸附葛根素过程的研究[J]. *西安交通大学学报*, 2000, 34(4): 78-81.
- LI J J, LI W H, GAO X, et al. Adsorption process of puerarin with macropore resin[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2000, 34(4): 78-81.
- [26] LI C, SU B S, ZHAO T L, et al. Feasibility study on the use of near-infrared spectroscopy for rapid and nondestructive determination of gossypol content in intact cottonseeds[J]. *Journal of Cotton Research*, 2021, 4(1): 1-9.
- [27] 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍, 等. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. *光谱学与光*

- 谱分析, 2004, 16(4): 528-542.
- CHU X L, YUAN H F, LU W Z, et al. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique[J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(4): 528-542.
- [28] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 134-142.
- LU W Z. Modern near-infrared spectroscopy analysis technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006: 134-142.
- [29] 彭海根, 金楹, 詹菽国, 等. 近红外光谱技术结合竞争自适应重加权采样变量选择算法快速测定土壤水解性氮含量[J]. 分析测试学报, 2020, 39(10): 1305-1310.
- PENG H G, JIN Y, ZHAN Y G, et al. Quantitative determination of hydrolytic nitrogen content in soil by near infrared spectroscopy combined with competitive adaptive reweighted sampling variable selection algorithm[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(10): 1305-1310.
- [30] 陶琳丽, 马丹, 甘文斌, 等. 鸡腿肌冻干粉蛋氨酸近红外光谱定量预测模型的建立与优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 6960-6968.
- TAO L L, MA D, GAN W B, et al. Development and optimization of the near infrared spectroscopy quantitative prediction model for methionine of freeze-dried chicken leg muscle powder[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(17): 6960-6968.
- [31] 刘志宏, 邓波, 周玉荣, 等. 红外光谱预处理中降噪的研究[J]. 光谱实验室, 2006, 23(4): 815-819.
- LIU Z H, DENG B, ZHOU Y R, et al. Study on denoising in pretreatment of infrared spectrum [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006, 23(4): 815-819.
- [32] 刘燕德, 施宇. 香根草叶片铅含量的近红外光谱快速检测[J]. 农业机械学报, 2014, 45(3): 232-236.
- LIU Y D, SHI Y. Fast detection of heavy metal lead (Pb) in vetiver grass leaves using near infrared spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(3): 232-236.
- [33] BREIMAN L. Heuristics of instability and stabilization in model selection[J]. Annals of Statistics, 1996, 24(6): 2350-2383.

Establishment of Prediction Model of Arsenic Content in Crayfish Using Near Infrared Spectroscopy

Xu Yan¹, Chen Jiwang^{1,2,4*}, Zhan Ke¹, Liu Yan^{1,2,4}, Liao E^{1,2,4}, Zou Shengbi^{3,4}

¹College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023

²Wuhan Polytechnic University, Hubei Key Laboratory for Processing and Transformation of Agricultural Products, Wuhan 430023

³Hubei Laker Modern Agricultural Science & Technology Development Co. Ltd., Qianjiang 433100, Hubei

⁴National R & D Branch Center for Crayfish Processing (Qianjiang), Qianjiang 433100, Hubei

Abstract A method for detecting the arsenic in crayfish rapidly was proposed in this study. The selective adsorbing resin (SQ-407) was placed in 100 mL arsenic standard solution (100 $\mu\text{g/L}$), and the adsorption conditions were optimized. Furthermore, fresh crayfish was freeze-dried and digested by microwave, then the digestion solution is adsorbed by SQ-407 under optimized adsorption conditions. The near-infrared spectra of SQ-407 absorbed resin was collected and optimized by using different spectral pretreatment methods (first derivative spectrophotometry, 1st; standard normal variable transformation, SNV; multiplicative scatter correction, MSC; wavelet transform, WT). Partial least squares (PLS) method was used to establish a quantitate model. The arsenic predicted by the established model was compared with the standard method to evaluate the prediction accuracy of the model. Compared to other conditions, the adsorption rate of arsenic was higher (99.30%) at pH 7.0 and 40 $^{\circ}\text{C}$ for 90 min. Model constructed by the spectra preprocessed by 1st have shown higher accuracy; the root mean square error (RMSECV) of the training set and the correlation coefficient (R) was 0.033 and 0.995, respectively; the root mean square error (RMSEP) of the prediction set and the correlation coefficient (R) was 0.032 and 0.995, respectively. The results indicated that combining near-infrared spectroscopy with resin adsorption may provide accurate and rapid method for arsenic assessment in crayfish.

Keywords crayfish; arsenic; near infrared spectroscopy; prediction model; resin adsorption