

周顺伟, 宋燕如, 张展硕, 等. 基于温控近红外光谱快速检测泥蚶重金属污染 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(19): 326–330. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120125

ZHOU Qiwei, SONG Yanru, ZHANG Zhanshuo, et al. Rapid Detection of Heavy Metal Contaminated *Tegillarca granosa* by Temperature-dependent Near-infrared Spectroscopy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(19): 326–330. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120125

· 分析检测 ·

# 基于温控近红外光谱快速检测泥蚶 重金属污染

周顺伟, 宋燕如, 张展硕, 袁雷明, 孙一叶\*

(温州大学电气与电子工程学院, 浙江温州 325035)

**摘要:**目的: 探索一种基于蛋白酶解、温控近红外光谱表征技术的贝类重金属污染快速检测方法。方法: 以人工饲养的贝类泥蚶为研究对象, 以铜 (Cu)、镉 (Cd)、铅 (Pb) 三种重金属分别胁迫感染泥蚶; 利用酶解和离心等预处理分别提取健康泥蚶和各重金属污染泥蚶的全蛋白上清液样品; 控制样品处于一个 25~60 °C 的升温过程中, 以傅里叶变换近红外光谱, 每间隔 5 °C 采集各样品光谱, 并构建判别模型对泥蚶污染样本进行区分。结果: 通过偏最小二乘-判别模型识别不同温度下的泥蚶重金属污染类别, 其准确率随温度先升高后降低; 当样品升温至 40 °C 时, 判别模型的准确率达到 92%; 通过变量筛选优化, 能够将判别模型的准确率提高至 98%。结论: 借助化学计量学、近红外光谱技术和酶解技术, 可以快速鉴别泥蚶中的重金属污染问题, 丰富贝类重金属污染的检测手段。

**关键词:** 贝类, 重金属污染, 近红外光谱, 温度效应, 偏最小二乘-判别分析

中图分类号: TS254.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)19-0326-05

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120125



本文网刊:

## Rapid Detection of Heavy Metal Contaminated *Tegillarca granosa* by Temperature-dependent Near-infrared Spectroscopy

ZHOU Qiwei, SONG Yanru, ZHANG Zhanshuo, YUAN Leiming, SUN Yiye\*

(College of Electrical & Electronic Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

**Abstract:** Objective: To explore a rapid determination method of heavy metal contaminated shellfish based on enzymatic hydrolysis and temperature-dependent near infrared spectroscopy. Methods: Shellfish of *Tegillarca granosa* was reared artificially and used in this paper. Three heavy metals, including copper (Cu), cadmium (Cd) and lead (Pb), were used to contaminate *Tegillarca granosa*. The full protein supernatant samples of heavy metal-contaminated and healthy *Tegillarca granosa* were extracted by enzymolysis and centrifugation pretreatments. Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIR) was employed to collect spectra of each sample under the process of elevating temperature with each 5 °C interval in the range of 25~60 °C, and a discriminant model was constructed to distinguish these samples contaminated with heavy metals. Results: Partial least square-discrimination analysis (PLS-DA) was used to identify the heavy metals contaminated *Tegillarca granosa* under each temperature. The accuracy rate was influenced by the temperature first increasing and then decreasing with raising the temperature. When the temperature of sample was kept at 40 °C, the accuracy of discriminant model was 92%, and it can be improved up to 98% by the optimized parameters through variable selection methods. Conclusion: With the help of chemo-metrics, near infrared spectroscopy and enzymatic hydrolysis, the heavy metals-contaminated *Tegillarca granosa* can be quickly identified and the detection methods of heavy metal pollution of shellfish can be enriched.

**Key words:** shellfish; heavy metal contamination; near-infrared spectroscopy (NIRS); temperature effect; partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA)

收稿日期: 2021-12-13

基金项目: 浙江省大学生新苗人才计划项目 (2020R434018, 2021R429050); 国家自然科学基金 (61705168)。

作者简介: 周顺伟 (1998-), 男, 本科, 研究方向: 水产品品质快速检测, E-mail: 470476769@qq.com。

\* 通信作者: 孙一叶 (1985-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 光电传感与信息分析等方面的研究, E-mail: sy@wzu.edu.cn。

伴随着城镇化、工业化进程的快速发展,大量有毒有害物质随之产生。对一些缺乏排污管理、清洁技术保障的地区,造成严重的环境、生态污染,其中重金属污染是各类污染中最为严重的一种。重金属污染不仅毒害水生产物,还通过食物链浓缩最终进入人体,引起中毒反应<sup>[1-2]</sup>。为应对日益严峻的重金属污染问题,早在 2011 年 3 月,我国就出台了第一个“十二五”专项规划《重金属污染综合防治“十二五”规划》。温州地处东南沿海,具有丰富的海洋资源,其中贝类泥蚶富含多种营养物质,口味鲜美,深受当地群众喜爱。滩涂养殖、非选择性滤食习性的泥蚶,相比其他水产品具有更强的重金属富集能力,且具有隐蔽性、长期性、累积性等特性,这凸显了贝类泥蚶在食品安全上的风险地位<sup>[3]</sup>。因此,开展对贝类重金属污染信息的检测,可以评估贝类的品质安全性。

目前,重金属的常规检测方法,主要包括物理化学检测法(原子光谱法、质谱法、电化学法)和生物检测法(生物传感器法、酶联免疫吸附法)<sup>[4-6]</sup>。这些方法检测灵敏度高,检测结果精确,但存在检测成本高、操作过程复杂、耗时费力、有破损等问题。因此,当前迫切需要研发一种能够适用于多种重金属污染信息的贝类快速定性、低成本的检测技术,提高贝类重金属污染的监测能力。近红外光谱(780~2526 nm)技术的出现,为解决此类问题带来了契机。它具有灵敏度高、成本低、操作简单等特点,对含氢官能团有着特异性的信号响应,能实现大批量样本的快速检测<sup>[7-11]</sup>。对生物制品而言,由于多种含氢基团能产生光谱共轭响应,特别是 O-H、N-H 等官能团二级倍频、三级倍频等信号叠加响应,使得一些结构相近或浓度低的生物组分光谱信息难以解析<sup>[10-11]</sup>。鉴于此,一种基于温控红外光谱的检测技术被提出,它是调控样品温度引起物质组分微观结构变化,使分子振动能级跃迁所需光子频率发生变化,导致光谱吸收信息差异化<sup>[12-15]</sup>。孙岩等<sup>[12-13]</sup>以温度作为扰动因子,探究了温度梯度变化下液体组分的微观结构及红外光谱信息的相应变化,提出“水光谱组学”的概念,并对模拟血清中的葡萄糖含量进行精确检测<sup>[16-17]</sup>。另外,为降低温度影响,在酒精浓度、烟草植物碱、水果品质等检测中引入温度校正模型来开展应用,降低检测误差<sup>[18-22]</sup>,增强了红外光谱技术的精准分析能力<sup>[12-13,15,21]</sup>。目前,温控光谱技术还未在水产品重金属污染的检测中进行探究。

本工作利用蛋白酶解技术对重金属污染的泥蚶进行全蛋白提取,调节温度梯度变化分别来获取近红外光谱信息,借助模式识别来区分各种重金属污染的泥蚶,旨在提供一种能够快速鉴别重金属污染泥蚶的光谱判别方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

样品泥蚶(*Tegillarca granosa*) 试验人工养殖;

PbCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub> 分析纯,上海化学试剂有限公司;全蛋白试剂 Sigma 公司;玻璃水族箱 尺寸:60 cm×50 cm×40 cm;比色皿 量程 2 mm;塑料密封袋 50 mm×70 mm。

ML204T/02 电子天平 德国梅特勒托利多公司;TGL-12GB-C 高速台式离心机 上海安亭科学仪器厂;VS-35S 手持式匀浆器 无锡沃信仪器制造有限公司;Bruker Vertex 70 台式光谱仪 德国布鲁克公司;卡萨帝 BCD-500WL 冰箱、DW-86L959BPT 超低温保存箱 海尔集团;M-Cube-T 温控仪器 上海荧飒光学仪器有限公司;VX200-T 旋涡振荡器 美国 MET 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 泥蚶胁迫养殖 参照贝类养殖技术标准(DB37/T 2069-2012)方法,由技术人员在同时养殖健康对照组和重金属胁迫组的泥蚶。分别配置不同浓度的 Pb<sup>2+</sup>(0.611~1.833 mg/L)、Cd<sup>2+</sup>(0.545~1.634 mg/L)、Cu<sup>2+</sup>(20~100 mg/L)重金属溶液于消毒后的水族箱,控制温度(20.8±2.6 ℃)、酸度(8.05±0.1)、盐度(2.1%)、溶氧量(>6 mg/L)、水流(3 L/h)等参数模拟海洋环境养殖泥蚶,培养 7~14 d,使其体内富集不同含量的重金属。将同一水族箱内的养殖泥蚶,每 5~7 个泥蚶作为一组,去壳取肉、袋包装密封,作类别标记,于 -18 ℃ 冰箱冷冻保存。收集的 4 类样本包括: Pb、Cd、Cu 单一重金属污染样本和健康样本;每一类样本集收集 15 个密封袋,共 60 个密封袋泥蚶样本。

1.2.2 蛋白提取方法 从冰箱冷冻室取出密封袋,泥蚶肉质解冻后,经剪刀剪碎、小型手持式匀浆器进一步磨细。参考文献 [23] 配比各试剂浓度,制作全蛋白试剂提取盒。电子天平准确称取 100 mg 样品置于 1.5 mL 的离心管中,每个密封袋制作 4 个平行样(用于扩展样本),将全蛋白试剂 0.1 mL 分别注入各离心管中,于振荡器上摇晃 10 min 至大部分颗粒溶解;8000 r/min 高速离心 2 min 后,取上层清液于离心管,置于 -80 ℃ 冰箱保藏,防止提取的蛋白结构被破坏。在本试验操作过程中,所有样品的用具及试剂均需要预冷至 0 ℃ 使用。经样品平行扩展后,每个类别有 60 个小样(即 15×4),其中每个类别的前 40 个小样作为训练集,后 20 个小样作为预测集。

1.2.3 光谱采集 台式光谱仪(波数范围是 4000~12000 cm<sup>-1</sup>,分辨率是 2 cm<sup>-1</sup>)开机预热 10 min,设置温控仪器的温度 25 ℃ 升温至 60 ℃,间隔为 5 ℃,共计 8 个温度梯度。移液枪从离心管吸取 0.2 mL 样品液于比色皿内(量程 2 mm),插入温控仪器的样品池中,1 min 受热稳定后,扫描其透射光谱信息;取出该比色皿振荡 2 s 后,再次测量其光谱。重复测量 3 次后,该比色皿加盖保存至冰箱 -18 ℃,待下一个温度梯度点再取出采集光谱信息。取 3 次透射光谱的平均值作为样本当前温度的透射光谱。在每个温度梯度点,采集完所有样本的光谱信息后,再升温至

下一个温度梯度点进行采集。

### 1.3 数据预处理与建模分析

形成样本×波数×温度对应的三维光谱数据块,温度维度对应 8 个梯度点;波数维度即近红外光谱的变量个数;样本维度共 240 个,存在 4 个类别,每个类别为 60 个样本,其中前 40 个划分到训练集,后 20 个划分到预测集;于是,训练集有 160 个样本,预测集有 80 个样本。

在常规的数据处理中,线性判别为常用的分类方法,但光谱变量多,存在共线性问题。本文以偏最小二乘-判别法(Partial Least Squares-Discriminant Analysis, PLS-DA)来压缩光谱空间投影,对泥蚶样本的污染信息进行线性判别区分。模型的分类评价指标主要为精准率(Precision)、敏感性(Sensitivity)、特异性(Specificity)。由于光谱变量数较多,后续拟通过变量筛选方法来选出对温度敏感的光谱特征变量,本文以竞争自适应重加权算法(Competitive Adaptive Reweighting Sampling, CARS)、无信息变量剔除法(Uninformative Variable Elimination, UVE)、遗传算法(Genetic Algorithm, GA),作为 PLS-DA 分类器的前端变量筛选方法。所有数据于 MATLAB (2018b, Mathwork Inc.)处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 光谱曲线分析

图 1 为 25 °C 时各类泥蚶样本的近红外平均吸收光谱图,光谱曲线平缓,无明显的吸收脉冲峰,且变化趋势一致;在短波段的近红外区域 8500~12000  $\text{cm}^{-1}$  之间光谱波峰强度差异变大;在长波近红外光谱区域 4000~7200  $\text{cm}^{-1}$  之间表现平缓,仅在 6000  $\text{cm}^{-1}$  存在一个微小波峰,可能是由于近红外光谱区域受到 C-H、O-H 官能团的二级倍频、三级倍频重叠吸收效应的影响<sup>[24]</sup>,由于比色皿内样本含水率较高,致使透射信号衰减。因此,在应用中应尽可能地降低水分干扰,或是通过光谱软件设置去除水吸收峰区域。本文是为避免脱水方式影响酶解蛋白的生物结构,采取软件设置方式去除水分干扰。

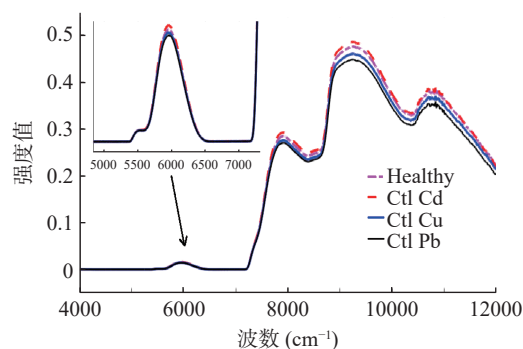


图 1 四类泥蚶样本 25 °C 时的近红外平均透射光谱

Fig.1 The averaged transmittance of NIR at temperature of 25 °C for four classes of *Tegillarca granosa* samples

图 2 为不同温度下所有样本的平均透射光谱。

随着温度的升高,样品内水分子之间形成簇状体的范德华力变小<sup>[12-13]</sup>,光谱的透射强度在 6000  $\text{cm}^{-1}$  波峰处依次增加,但是在光谱区域 8000~12000  $\text{cm}^{-1}$  范围内,各温度下的平均光谱强度增减幅度不一,特别是在波谷 8500  $\text{cm}^{-1}$  处谱线趋势发生变化、在波段 9000~11000  $\text{cm}^{-1}$  范围内交叉,说明在升温过程中蛋白质的结构受热发生变化,从而导致其吸收光学特性的变化。

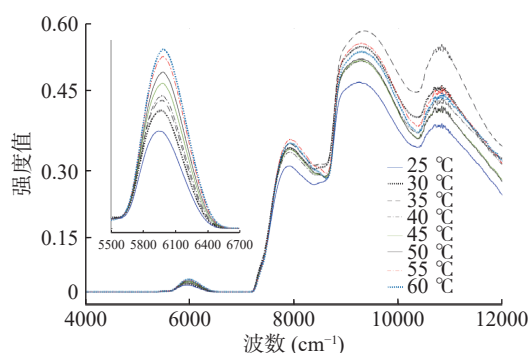


图 2 不同温度下的泥蚶样本平均透射光谱

Fig.2 The averaged transmitted spectra of *Tegillarca granosa* samples at different temperatures

### 2.2 基于 PLS-DA 的泥蚶污染判别

所有泥蚶样本类别分别设为标签号 1(健康组), 2(镉污染), 3(铜污染), 4(铅污染)。将训练集中同一温度下样本透射光谱作为输入项,标签号作为输出项,训练偏最小二乘-判别分析(PLS-DA)分类器,再以预测集来验证所建分类器的可行性,得到准确率指标;并以此方法构建其他温度下的 PLS-DA 分类器,结果如图 3 所示。相同的样品采集及处理方法,不同温度下泥蚶类别分类准确率各不相同,波动较大,准确率从室温 25 °C 的 51% 逐渐提高到 40 °C 时的最高准确率 92%,此后温度区间剧减至 50% 左右。由于温控光谱是处于一个温度升高的过程,据此推测:温度在逐步升温至 40 °C 时,重金属离子、酶解蛋白、水分子之间可能形成的络合物结构发生变化,再结合图 2 的光谱强度变化,可知它们的光谱吸光频率及强度发生了变化,而这些变化则有益于区分不

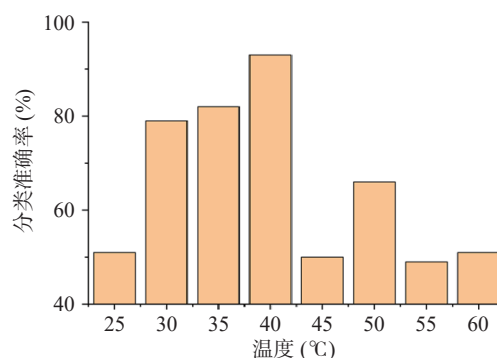


图 3 PLS-DA 各温度下的分类准确性

Fig.3 Classification accuracy of PLS-DA at different temperatures



同重金属离子的络合物。但是在 40 ℃ 后继续升温,光谱识别率却剧减至一个低的数值区间,表明此阶段的温度变化对重金属络合结构影响减小,是由于温度过高导致原先的酶解蛋白变性、络合物结构破坏,且这些络合物结构变化不利于光谱识别;再结合图 2 光谱区域(9000~12000 cm<sup>-1</sup>)的变化分析,在升温的后半程(≥ 45 ℃),透射光谱的变化趋势差异减小,其幅度正小于升温的前半程。因此认为,在现有的数据分析下,40 ℃ 时泥蚶酶解蛋白提取液中络合物空间结构最有益于光谱表征,是测量重金属污染的最佳温度。

表 1 列出了 40 ℃ 时泥蚶样本的预测分类结果。健康组泥蚶样本预测集的分类准确性达到 73%,受重金属 Cd、Pb 污染的胁迫泥蚶样本的预测集准确性能达到 100%,对加入重金属 Cu 胁迫样本的预测集准确性达到 94%,总体识别准确率为 92%。从表中可知,对于健康泥蚶,有 27% 的样本被误判为重金属污染;而对于被污染的样本,基本都判别正确。

表 1 40 ℃ PLS-DA 分类结果  
Table 1 Classification results of 40 ℃ PLS-DA

| 类别      | 特异性(%) | 敏感性(%) | 精准性(%) |
|---------|--------|--------|--------|
| 健康泥蚶全蛋白 | 94     | 89     | 73     |
| Cd污染全蛋白 | 100    | 100    | 100    |
| Cu污染全蛋白 | 97     | 100    | 94     |
| Pb污染全蛋白 | 100    | 81     | 100    |
| 整体      | 98     | 92     | 92     |

2.3 基于变量筛选的 PLS 建模分析

经光谱仪器获取的一维光谱共有 2074 个波数点,数据量偏大,从图 1、图 2 可见,在区间 4000~7200 cm<sup>-1</sup> 之间表现平缓且光谱强度差异极小,不随温度变化,说明此区域受温度影响可以忽略,此区域的光谱信息对于识别重金属污染分析并不重要;另外,由于相邻光谱变量间存在共线性问题,会降低模型的计算精度。因此,有必要对特定温度下的光谱数据进行变量筛选。本文选用 CARS、UVE、GA 三种方法进行变量筛选,以各类别的标签号作为定量拟合目标,依据预测标签值就近归属标签类别。

以样本被加热恒温至 40 ℃ 时获取的光谱数据,经均值化光谱预处理后,再以变量筛选方法降低数据维度。运行变量筛选程序时,参数设置参考文献[7-8];对于 UVE、GA 算法,则连续运行 10 次降低随机波动,取其中最好的一次运行结果予以记录,用于后续分析。各模型的分类结果如表 2 所示。经筛选后的变量,PLS 建模后得到的分类结果得到了不同程度的提高,且筛选的变量数量接近,均低于 100 个波数点,是原数量的 5% 以内;其中 CARS 处理后建模效果最好,达到了 98% 的准确率;而 GA 处理后模型识别效果却有所降低,这可能是 GA 在处理光谱共线性问题有待进一步提供,且拟合目标值取整有关,筛

选变量过少,未能达到光谱数据的优化目的。因此,认为 CARS 与 UVE 可适用于非常规温度下的光谱数据变量筛选。

表 2 40 ℃ 温度下光谱变量筛选后建模分类结果  
Table 2 Modeling classification results by variable selection at temperature of 40 ℃

| 波长筛选   | 无处理  | CARS | UVE | GA |
|--------|------|------|-----|----|
| 光谱数量   | 2074 | 98   | 66  | 74 |
| 准确率(%) | 92   | 98   | 97  | 88 |

对于光谱技术识别泥蚶重金属污染的问题,在文献[25]中进行冷冻烘干、磨粉、压片等预处理,以红外光谱捕捉潜在的重金属-蛋白络合物,优化模型 92% 的分类准确率低于本工作最优的 98% 分类准确率。由于重金属离子在泥蚶体内含量较低,在中红外指纹图谱中的信息极少。鉴于重金属离子包含于压片样本,文献[26-27]借助金属直接测量方法:激光诱导击穿光谱技术,捕获重金属的激发谱线,但是泥蚶有机样本的基体效应影响,识别精度与中红外光谱[25]的识别率接近。而本文则通过蛋白酶解与离心,尽可能地富集重金属离子,并以液体状态检测,并探寻最适温度充分展开重金属离子-蛋白络合的空间结构,使得近红外光谱能捕获不同重金属蛋白络合物之间的差异。若进一步减少离心液中的水分,可尝试具有指纹图谱特性的中红外光谱检测。

3 结论

本文以控温近红外光谱技术定性识别重金属污染的泥蚶样本,其肉质经过细磨、酶解、离心等预处理操作提取上清蛋白液,在近红外光谱(7200~12000 cm<sup>-1</sup>)呈现出微小差异,以 PLS-DA 方法对污染类别进行区分,在接近室温 25 ℃ 时分类准确率仅为 51%;通过调节蛋白测试液的温度,可改变重金属离子、水分子、酶解蛋白之间的络合结构,导致光谱吸光度差异化;在上清蛋白液恒温至 40 ℃ 时具有很好的光谱表征特性,PLS-DA 模型的识别率达到 92%,经变量筛选后进一步提高到 98%。另外,不同温度之间光谱信息的联动变化,可结合二维相关光谱解析技术进一步研究,寻找温度敏感的特征区域。

参考文献

[1] NAJI A, KHAN F R, HASHEM S H. Potential human health risk assessment of trace metals via the consumption of marine fish in Persian Gulf[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 109(1): 667-671.  
[2] ADEL M, OLIVERI C G, DADAR M, et al. Heavy metal concentrations in edible muscle of whitecheek shark, *Carcharhinus dussumieri* (elasmobranchii, chondrichthyes) from the Persian Gulf: A food safety issue[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2016, 97: 135-140.  
[3] 林怡辰. 重金属在近岸海域海产品中的腹肌机器影响机制研究[D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2021. [LIN Y C. Bioaccumulation and influential mechanisms of heavy metals in offshore seafood[D]. Yantai: Institute of

- Coastal Zone Research, University of Chinese Academy of Sciences, 2021.]
- [4] ARDUINI F, PALLESCHI G. Screening and confirmatory methods for the detection of heavy metals in foods persistent organic[C]. Pollutants and Toxic Metals in Foods, Woodhead Publishing Series in Food Science Technology and Nutrition, Cambridge, 2013.
- [5] LIN C, JIE W, HUANG X J. Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 63(63): 276–286.
- [6] MOHAMMAD B, TAPEH N, MAHYARI M, et al. Monitoring of trace amounts of heavy metals in different food and water samples by flame atomic absorption spectrophotometer after preconcentration by amine-functionalized graphene nanosheet[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(11): 7245–7257.
- [7] SHENG R, CHENG W, LI H, et al. Model development for soluble solids and lycopene contents of cherry tomato at different temperatures using near-infrared spectroscopy[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 156: 110952.
- [8] YUAN L M, MAO F, HUANG G, et al. Models fused with successive CARS-PLS for measurement of the soluble solids content of Chinese bayberry by vis-NIRS technology[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2020, 169: 111308–111315.
- [9] WALSH K B, MCGLONE V A, HAN D H. The uses of near infra-red spectroscopy in postharvest decision support: A review[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2020, 163: 111139.
- [10] PASQUINI C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives-A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1026: 8–36.
- [11] MONNIER G F. A review of infrared spectroscopy in microarchaeology: Methods, applications, and recent trends[J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2018, 18: 806–823.
- [12] 孙岩, 蔡文生, 邵学广. 水光谱探针及其在结构分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(10): 1204–1208. [SUN Y, CAI W S, SHAO X G. Water as a spectroscopic probe for detection of structural analysis[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2020, 39(10): 1204–1208.]
- [13] 赵洪涛, 孙岩, 郭一畅, 等. 近红外光谱用于低温水结构的分析[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(9): 1968–1974. [ZHAO H T, SUN Y, GUO Y C, et al. Near infrared spectroscopy for low-temperature water structure analysis[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2020, 41(9): 1968–1974.]
- [14] 孙彦华, 范永涛. 近红外光谱分析中温度影响的修正[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(6): 1690–1695. [SUN Y H, FAN Y T. Correction of temperature influence in near infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(6): 1690–1695.]
- [15] 樊梦丽, 赵越, 刘言, 等. 近红外光谱水光谱组学[J]. *化学进展*, 2015, 27(Z1): 242–250. [FAN M L, ZHAO Y, LIU Y, et al. Aquaphotomics of near infrared spectroscopy[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(Z1): 242–250.]
- [16] 汪明圆, 崔晓宇, 蔡文生, 等. 温控近红外光谱用于葡萄糖的高灵敏检测[J]. *化学学报*, 2020, 78(2): 125–129. [WANG M Y, CUI X Y, CAI W S, et al. Temperature-dependent near-infrared spectroscopy for sensitive detection of glucose[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2020, 78(2): 125–129.]
- [17] CUI X, YU X, CAI W, et al. Water as a probe for serum-based diagnosis by temperature-dependent near-infrared spectroscopy[J]. *Talanta*, 2019, 204: 359–366.
- [18] 沈飞, 应义斌, 李博斌. 温度对黄酒酒精度和糖度近红外分析模型的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(23): 25–28. [SHEN F, YING Y B, LI B B. Influence of temperature on near-infrared spectroscopic analysis models of alcohol and sugar content in chinese rice wine[J]. *Food Science*, 2014, 35(23): 25–28.]
- [19] 吴文娟, 李东, 王国祥, 等. 血液在可见光及近红外范围内随温度变化的动态吸收特性[J]. *化工学报*, 2013, 64(4): 1157–1162. [WU W J, LI D, WANG G X, et al. Dynamic optical absorption characteristic of human blood in visible and near infrared light with variable temperature[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(4): 1157–1162.]
- [20] 付庆波, 索辉, 贺馨平, 等. 温度影响下短波近红外酒精度检测的传递校正[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(8): 2080–2084. [FU Q B, SUO H, HE X P, et al. Transfer calibration for alcohol determination using temperature-induced shortwave near infrared spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(8): 2080–2084.]
- [21] 褚小立, 袁洪福, 王艳斌. 近红外稳健分析校正模型的建立(I)—样品温度的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004(6): 666–671. [ZHU X L, YUAN H F, WANG Y B. Developing robust near infrared calibration models—influence of sample's temperature[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004(6): 666–671.]
- [22] 胡士成, 白凯伦, 毛丽婷, 等. 苹果糖度的光谱模型温度补偿设计[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(11): 2716–2721. [HU S C, BAI K L, MAO L T, et al. Design of spectral model for temperature compensation in measurement of sugar content in apples[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(11): 2716–2721.]
- [23] ZHU L, PI J, WACHI S, et al. Identification of Nrf2-dependent airway epithelial adaptive response to proinflammatory oxidant-hypochlorous acid challenge by transcription profiling[J]. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 2008, 294(3): 469–477.
- [24] ZOU X, ZHAO J, POVEY M J W, et al. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 667(1–2): 14–32.
- [25] CHEN X, LIU K, CAI J, et al. Identification of heavy metal-contaminated *Tegillarca granosa* using infrared spectroscopy[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(5): 2172–2181.
- [26] XIE Z, MENG L, FENG X, et al. Identification of heavy metal-contaminated *Tegillarca granosa* using laser-induced breakdown spectroscopy and linear regression for classification[J]. *Plasma Science & Technology*, 2020, 22(8): 9–17.
- [27] JI G, YE P, SHI Y, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for rapid discrimination of heavy-metal-contaminated seafood *Tegillarca granosa*[J]. *Sensors*, 2017, 17(11): 2655–2665.