

# 激光与光电子学进展

## 太赫兹时域光谱在农业领域的应用研究进展

张红涛, 蔡永胜\*, 王宇, 郭玥瑶, 李弘瑞

华北水利水电大学电力学院, 河南 郑州 450045

**摘要** 太赫兹波在电磁波谱中位于红外与微波之间, 具有穿透性、瞬态性、宽带性、相干性、低能性等优越特性, 可以揭示分子间弱的相互作用力。得益于太赫兹波产生和探测技术的发展, 太赫兹的实际应用成为了可能。同时, 随着机器学习的发展普及, 进一步将太赫兹的应用范围扩展到非极性不敏感物质以及“指纹”谱近似的混合物。该文从太赫兹光学采样系统原理, 光谱数据分析建模出发, 系统讨论了太赫兹在农业领域的前沿应用进展。主要包括农业生物大分子检测、植物生理检测、土壤检测、农药抗生素残留检测、农产品质量检测、育种质量控制等方面。并且在此基础上展望未来发展的若干方向, 以期助力太赫兹时域光谱技术赋能智慧农业。

**关键词** 光谱学; 太赫兹技术; 农业; 研究进展; 检测

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.2300005

### Research Progress on the Application of Terahertz Time Domain Spectroscopy in Agriculture

Zhang Hongtao, Cai Yongsheng\*, Wang Yu, Guo Yueyao, Li Hongrui

*Institute of Electric Power, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, Henan, China*

**Abstract** Terahertz (THz) radiation is an electromagnetic radiation with a frequency that lies between the microwave and infrared regions of a spectrum. It has various unique properties, including transmission, transience, broadband, coherence, and low energy and can reveal the weak interactions between molecules. The THz application became possible due to the development of THz sources and detectors. Accordingly, with the development of machine learning, THz applications are being expanded to test many commonly used nonpolar dielectric materials and mixtures with a similar fingerprint. In this work, we introduce the theory of the optical system and the analytical method of a spectrum. We discuss the advanced applications of the THz technology in agriculture, including agricultural bio-molecular material detection, crop physiology inspection, soil detection, pesticide and antibiotic residue detection, and agricultural product and seed quality detection. In summary, we outlook the prospect of the development of terahertz time domain spectroscopy to promote its application in agriculture.

**Key words** spectroscopy; terahertz technology; agriculture; research progress; detection

## 1 引言

发展智慧农业是推动我国农业高质量发展、促进乡村全面振兴的重要内容<sup>[1]</sup>。农业信息化是农业发展的大趋势, 也是智慧农业的关键所在。随着生活水平的提高, 人们对于农产品的质量提出了更高的要求。传统的检测方法, 主要以感官、理化和微生物检验为主, 由于样品取样复杂, 检测时间长, 对于检测人员的

专业性有着较高的要求, 很难满足现在农产品交易、流通的速度, 同时也很难在生长过程中对于农产品质量进行实时检测把控。

太赫兹波是频率在 0.1~10 THz (波长 0.03~3 mm) 范围内的电磁辐射的统称。在电磁波谱中, 介于红外和微波之间, 是电子学向光子学过渡的交叉区域<sup>[2,3]</sup>。许多分子之间弱的相互作用 (氢键、范德瓦耳斯力等)、生物大分子的骨架振动、偶极子的旋转和振动跃迁以及晶体

收稿日期: 2021-10-12; 修回日期: 2021-11-02; 录用日期: 2021-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (31671580)

通信作者: \*1252230766@qq.com

中晶格的低频振动吸收正好处于 THz 频带范围,并且 THz 光谱技术对探测物质结构存在的微小差异和变化非常灵敏,具有反映化合物结构的指纹特征。20 世纪 80 年代之前受限于太赫兹波的产生和探测设备,科学家对于这个波段的认知有限。如今,越来越多的研究表明,由于该波段具有低能量性、相干性、高穿透性和高信噪比等特性,太赫兹目前已被广泛运用于国防、生物医学、农业检测等领域,在无损检测方面有很大的潜力。

## 2 太赫兹时域光谱技术

### 2.1 太赫兹光学采样系统原理

太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术是最新发展起来的一种太赫兹光谱技术,它利用的是由飞秒超快激光所激发的宽带太赫兹辐射的短脉冲。该项技术在

20 世纪 80 年代首先由 Bell 实验室的 Auston 等<sup>[4]</sup>提出,并称之为相干远红外光谱测量。飞秒泵浦激光器发射飞秒脉宽的激光束被分光镜分成两路,一路为泵浦光,将泵浦光聚焦到砷化镓光电导天线晶体上,产生太赫兹脉冲。另一路作为探测光与太赫兹脉冲汇合后共线通过太赫兹探测元件,时间延迟系统通过改变探测光与泵浦光之间的光程差,进而改变两束光之间的时间差,得到太赫兹脉冲不同时刻的电场强度。太赫兹脉冲通过样品前后,会发生时间的延迟和振幅的衰减<sup>[5]</sup>,得到太赫兹脉冲的时间波形,通过对太赫兹脉冲的时间波形进行快速傅里叶变换 (FFT) 可以得到太赫兹脉冲在频率域的波形。进一步进行光学参数提取可以得到被测样品的折射率、吸收系数等。图 1 为透射式太赫兹时域光谱原理示意图。

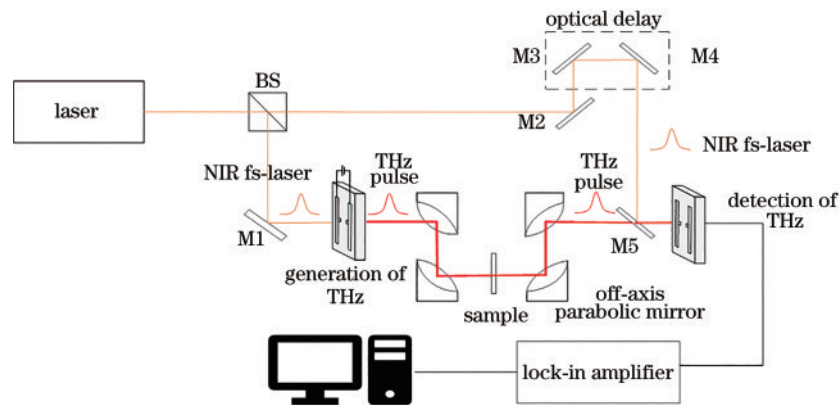


图 1 透射式太赫兹时域光谱原理示意图

Fig. 1 Schematic of THz-TDS system in transmission model

### 2.2 太赫兹光谱数据分析

太赫兹光谱提供大量的数据,包含待检测样品的分子间结构、理化性质等信息。太赫兹光谱与化学计量学方法和机器学习相结合,可以构建分类模型,找到光谱数据和样品成分、含量的关系,从而实现对样品定性或定量的研究。光谱数据分析模型的建立一般需要经过光谱数据预处理、特征提取与选择、分类器构建等步骤。每个步骤的方法选择都会影响模型的最终效果。

实验所获取样品的太赫兹光谱中,不仅包含样品自身的信息,还包含了各种与样品无关的噪声,如基线漂移、光散射、随机噪声及环境背景噪声等,给样品太赫兹光谱分析带来很大的阻碍<sup>[6]</sup>。常用的光谱预处理方法包括基线校正、散射校正、平滑处理和尺度收缩等。基线校正可消除基线漂移带来的负面影响,常用的方法有一阶导数、二阶导数和连续小波变换等;散射校正可解决由颗粒大小不同所带来的光谱散射问题,常见的方法有多元散射校正和标准正态变换等;平滑处理可以提高光谱信噪比,减少噪声对光谱的干扰,常用的方法有 Savitzky-Golay 平滑等;尺度收缩可消除因为尺度差异过大带来的负面影响,常见的方法有归

一化、标准化和中心化等。在选择预处理方法时,一种是根据光谱特点结合人工经验,选取合适的预处理方法,但该方式往往受到经验的制约。另一种方式是根据建模结果的优劣反过来评价预处理方法的优劣,该方式面对多样的预处理方法,费时费力<sup>[7]</sup>。两者相结合的方式目前应用较多,该方式是通过光谱特点结合人工经验选取若干种可能最佳的预处理方法,通过建模性能的优劣来评价,最后选取最佳的预处理方法。

特征提取可以解决高维数据分析和处理过程中带来的“维数灾难”问题,是一种应用广泛的有效方法。它经历了由线性向非线性,由局部向全局的发展过程。太赫兹光谱具有高维度的特点,不对其进行降维会影响后续分类器的性能。目前常用的降维方法有主成分分析 (PCA)。PCA 是一种通过正交变换将一组可能存在相关性的多个变量转化为少数线性不相关的多元分析方法,转化后的这组变量称为主成分。这些主成分保留了大部分原始变量信息,通常以原始变量的线性组合关系来表示。目前在光谱分析领域已经得到广泛的运用<sup>[8-9]</sup>。物质的太赫兹光谱数据各维度通常呈现非线性,尤其是当不同物质的太赫兹光谱曲线整体非常相似时,线性处理方法易产生较大误差。核主成

分析(KPCA)作为PCA在处理非线性问题上的拓展,已经得到快速的发展<sup>[10-11]</sup>。KPCA主要通过核函数将样本通过非线性映射的方式在高维进行重构,所以核函数的选取至关重要,但目前核函数的选择尚未有定量的方法。等距特征映射(ISOMAP)算法是一种全局优化算法,即利用全局数据信息实现数据非线性降维,其基本思想是用最近邻图中的最短路径逼近测地距离,以此代替不能反映流形内在结构的欧氏距离,再根据降维(MDS)算法获取低维坐标<sup>[12-13]</sup>。另外,包括ISOMAP在内的其他流形学习算法也慢慢在太赫兹光谱识别中发展起来<sup>[14-16]</sup>。

分类、聚类、回归模型都可以用来实现对检测样品的定性或定量研究,它们都有自己的优缺点,比较选择合适的模型,对于分析结果会产生很大的影响。支持向量机(SVM)作为经典的分类器,它的主要思想是将输入向量映射到一个高维的特征向量空间,并在该特征空间中构造最优分类面,使得该超平面在保证分类精度的同时,能够使超平面两侧的空白区域最大化<sup>[17]</sup>。它在小样本模型中有很强的适用性,但是也存在对参数选择敏感、线性分类等问题。为了惩罚因子 $c$ 和核函数参数 $g$ 的最优化,有学者采用遗传算法(GA)<sup>[18-19]</sup>和粒子群(PSO)<sup>[20]</sup>等优化算法对SVM模型进行优化。反向传播(BP)人工神经网络是一种输入到输出的高度非线性映射,能解决SVM只能线性分类的问题,但是它也存在容易陷入局部最优的缺点。极限学习机(ELM)通过改进BP神经网络的学习方法,增加隐藏节点的个数,得到更强的泛化性能<sup>[21]</sup>。相较于分类这样的监督模式识别,聚类作为非监督模式识别,避免了打标签过程中的人为失误。K-means聚类算法的思想是:将样本集以参数 $k$ 为依据,将样本集划分为 $k$ 簇,划分的原则是使得簇内的样本之间具有较高的相似度,而不同簇之间具有较大的差异性。得到的若干个聚类,需要结合专业知识进行进一步解释研究。

### 3 太赫兹时域光谱技术在农业领域的研究进展

#### 3.1 农业生物大分子检测

太赫兹波的波段分布刚好落在分子低频振动频率,这使得它具有“指纹”波谱特性,不同于以前的理化或微生物检测,费时费力,太赫兹光谱检测可以根据波谱特征快速对物质成分进行检测。糖类、蛋白质等大分子作为农产品的主要成分,其含量、化学特性等直接关系到农产品的内在品质,太赫兹时域光谱对农业大分子的研究集中在它们身上。李斌等<sup>[22]</sup>用太赫兹时域光谱技术对于D-无水葡萄糖进行了定性和定量分析,得到了多组D-无水葡萄糖和聚乙烯混合物等比例压片下的吸收峰:1.43、1.8、1.98 THz,结果表明,太赫兹时域光谱技术可用于有效开展对D-无水葡萄糖的

定性定量研究。同时,对葡萄糖含量进行梯度比例式增长,得到多组太赫兹光谱曲线,建立多元线性回归模型,预测集相关系数达到0.9927。相对于对单一糖类大分子的定性和定量识别,陈涛等<sup>[23]</sup>对结构相似的单糖与二糖分子的鉴定区分进行了研究。结果表明,虽然D-葡萄糖和乳糖一水化合物具有相似结构,但乳糖一水化合物在0.53、1.19、1.38 THz处呈现明显吸收峰,而D-葡萄糖则仅在1.44 THz处出现吸收峰。研究揭示了太赫兹对于糖类之间的结构细微差异十分敏感,在糖类的区分鉴定中有着无穷的潜力。单一光谱对事物的描述不够深层,信息融合可以大大提高分析的结果。蒋玉英等<sup>[24]</sup>对麦芽糖和聚乙烯混合物以及麦芽糖和小麦粉混合物中麦芽糖的相对含量进行定量研究,利用PCA简化模型输入,在特征层对光谱与图像特征进行融合,应用SVM对混合物中麦芽糖含量预测分析。除了对物质进行定性或定量研究,大分子的太赫兹数据库的建立也是紧迫且重要的。李利龙<sup>[25]</sup>测出了组成蛋白质的20种氨基酸的吸收峰,为以后蛋白质的研究奠定基础。滕学明等<sup>[26]</sup>利用太赫兹时域光谱技术对营养品中蛋白质含量进行研究,结果表明,相对于红外光谱分析技术,利用THz波段的吸收系数和折射率系数可以更有效地判定营养品中的蛋白质含量。Ge等<sup>[27]</sup>研究了黄曲霉毒素B1在乙腈溶液中的THz光谱,利用偏最小二乘法和主成分回归建立了发霉食物中的黄曲霉毒素B1的定量检测。

#### 3.2 植物生理检测

叶片含水量是植物健康状况的重要生理指标,由于水分子在平衡位置进行位移和转动时的弛豫时间在皮秒和亚皮秒之间<sup>[28-29]</sup>,太赫兹波在研究植物叶片含水量方面有着独特优势。基于太赫兹时域光谱技术的传感器,在实时监测植物叶片含水量,进而达到判断植物生理健康状态的方面取得了很大的进展。Zahid等<sup>[30]</sup>研究了叶片厚度、含水量以及是否含有杀虫剂,对不同叶片的太赫兹传输损失的影响,为了更准确地监测植物健康,光是定性地研究含水量对太赫兹传输损失的影响是远远不够的,对含水量的定量研究是必要的,这也是未来需要努力的方向。步正延等<sup>[31]</sup>利用PCA得出了叶片的水分敏感特征波段0.557、1.098、1.163 THz。结果表明,基于叶肉和最小二乘支持向量机(LS-SVM)算法的预测模型可以更好地预测叶片水分,校正集和预测集相关系数以及均方根误差分别可达到0.9678、0.9632和0.0578、0.0465。面对太赫兹时域光谱信息量不够的情况,龙园等<sup>[32]</sup>对绿萝叶片的含水量进行成像研究,对比了在时域曲线和频域曲线下的成像。通过一元回归模型预测,结果表明,预测集相关系数达到0.9891,预测集均方根误差仅为0.0244 g。上面的研究偏向于研究太赫兹光谱与植物含水量之间的关系,Li等<sup>[33]</sup>用太赫兹时域光谱作为无损监测大豆植株含水量的工具,研究了不同基质土壤、

蛭石、育苗基质对于大豆植株含水量的影响以及外喷洒脱落酸对于大豆植株的保水能力的影响。Li等<sup>[34]</sup>在对冬小麦植株失水、复水过程的研究中,也采用了这一非破坏性监测技术,但相比于光滑的大豆植株叶面,未考虑冬小麦表面粗糙对于太赫兹传输的影响,有待进一步改进。

叶绿素是植物光合作用相关的重要色素,对它的监测研究也是检测植物生理健康的重要一环。相较于于

之前的高光谱技术,太赫兹时域光谱技术可以表征叶绿素分子间和分子内的相互作用,更偏向于内源性的研究。蒋玲等<sup>[35]</sup>获取了叶绿素a,b以及从马尾松针中提取的以叶绿素为主的色素溶液的太赫兹光谱信息,发现三种样品在2.86 THz为中心频率,宽为0.8 THz的频段均出现包络吸收峰,主要是卟啉环分子的振动造成的,并解释了光谱“红移”的原因。表1为植物生理检测数据统计。

表1 植物生理检测数据统计  
Table 1 Data statistics of plant physiological detection

Physical signs	Target object	Frequency /THz	Method	Result	Reference
Water content	Soybean leaf	0.2-1.6	PCA	RMSEP is 0.0465	[31]
			MLR		
			BPNN		
			LS-SVM		
	Scindapsus leaf	0.5-1.4	MLR	$R_p=0.9891$ RMSEP is 0.0244	[32]
	Soybean leaf	0.6-1.8	PLS	$R_p=0.9153$	[33]
			MLR	RMSEP is 0.0526	
Chlorophyll	Pine needles of pinus massoniana	1.0-4.0	DFT	Characteristic absorption peak location 1.05, 1.6, 2.25, 2.8, 3.5 THz	[35]

### 3.3 土壤检测

民以食为天,食以土为先。土壤作为与农作物生长密不可分的基质,土壤中的污染很容易通过食物链对人体造成伤害。常见的土壤问题在于农药与重金属的残留会长久地留存在土壤中,对于作物的生长和作物的品质产生不可逆的危害。原先土壤中重金属残留检测一般采用原子吸收分光光度计法,需要对土壤进行复杂的化学处理,过程复杂。太赫兹时域光谱可以穿透土壤,快速测定土壤中的重金属含量。在土壤农药残留的研究中,王昀等<sup>[36]</sup>测量得到敌百虫的特征吸收峰,测试发现混合在土壤中的敌百虫也会出现原来纯敌百虫的吸收峰,但是需要体积分数大于10%。王加真等<sup>[37]</sup>测得含不同浓度草甘膦的土壤的太赫兹时域光谱、折射率谱和吸收系数谱,发现太赫兹时域光谱技术区分土壤中草甘膦残留浓度是可行的,但只分析了单一的农药,并没有考虑化学物质的共存干扰。Wang等<sup>[38]</sup>单独对土壤中盐酸金霉素和盐酸四环素进行定量分析,将质量分数10%盐酸金霉素、10%盐酸四环素和土壤混合形成三元混合物进行研究,验证了盐酸金霉素和盐酸四环素混合后的化学干扰可以忽略不计,利用太赫兹频域光谱可以对它们同时进行监测。在土壤重金属残留的研究中,李斌等<sup>[39]</sup>考虑到土壤在压片时候会遇到的松片问题,并研究了压片时压力大小对于下一步太赫兹透射谱的影响,对土壤中含铅量进行研究<sup>[40]</sup>。李超等<sup>[41]</sup>考虑得更为深远,建立了在PH值8.5、7.0、5.5下的土壤含铅量预测模型,发现不同PH

值下的最佳预测模型是不同的,这是由于土壤PH值会影响重金属化学结合态,导致预测不准确。表2为土壤检测数据统计。

除了对土壤农药和重金属残留进行研究,土壤的肥力、粒径大小、孔隙度等自身参数也对作物生长有很大的影响。Dworak等<sup>[42]</sup>为了将太赫兹光谱运用于对土壤颗粒大小分布的传感探测,研究了不同粒径大小、不同粒径混合物、同一粒径下的不同成分的土壤对于太赫兹波的传输阻尼。Lee等<sup>[43]</sup>研究了含水率、颗粒尺寸、孔隙大小对常见三种土壤(沙、石英粉砂、高岭土)的消光系数的影响。

### 3.4 农药抗生素残留检测

农药在现代农业中对提高作物产量起着重要的作用,然而它对食品安全、生态和环境也产生了一系列不良影响。与一般的研究进展一样,太赫兹在农药抗生素残留方面的研究也经历了从定性走向定量的过程。与超材料技术融合的太赫兹超材料吸收器可以大大提高检测的灵敏度<sup>[44]</sup>,相较于传统的气相色谱法更快速。不同于一般混合物,农药作为化学合成物,分子结构清晰,可以利用量子化学理论方法进行理论仿真。Nie等<sup>[45]</sup>通过密度泛函理论对茈白中的单分子2,4-D进行几何优化和振动频率计算,发现检出限为5%。Qin等<sup>[46]</sup>定量研究了包在纸中的多菌灵和米粉混合物,证明了太赫兹对于纸质包装材料的穿透性。Qin等<sup>[47]</sup>从算法入手,将新的聚类算法运用于定量识别多菌灵在聚乙烯粉末和番茄粉中的浓度,对比主流的K-means

表 2 土壤检测数据统计  
Table 2 Data statistics of soil testing

Target object	Frequency /THz	Method	Limit of detection	Result	Reference
Trichlorfon	0.9-2.1	PLSR	10%	$R > 0.99304$ , RMSEC $< 0.0219$ , RMSEP $< 0.0246$	[36]
Glyphosate	0.2-1.5	FFT	0.18%	Characteristic absorption peak location is 0.79, 0.89, 1.19, 1.31, 1.43 THz	[37]
Chlortetracycline hydrochloride and tetracycline hydrochloride	0.5-1.0	PCA PLSR	1%	$R > 0.9089$ , RMSECV $< 0.1689$ , RMSEC $< 0.0623$ , RMSEP $< 0.1280$	[38]
Heavy metal lead	0.1-2.0	PLS iPLS GA-PLS	30 mg/kg	$R_p = 0.81$ , RMSEP is 39.52 mg/kg	[40]
Heavy metal lead	0.075-2.0	PLS SVM BPNN	50 mg/kg	PH is 8.5, $R_p = 0.9946$ , RMSEP is 22.70 mg·kg <sup>-1</sup> ; PH is 7.0, $R_p = 0.9757$ , RMSEP is 33.04 mg·kg <sup>-1</sup> ; PH is 5.5, $R_p = 0.9744$ , RMSEP is 55.03 mg·kg <sup>-1</sup>	[41]

算法,密度峰值聚类算法达到了更好的效果。他们的研究对象都是干燥的粉末可以避免考虑水对于太赫兹吸收的影响,但这不太适应实际的应用场景。Huang等<sup>[48]</sup>在水基质中直接检测盐酸多西环素,通过对比透射式、衰减全反射式和反射式三种不同的模式得到不同的检出极限,指出在水溶液状态下衰减全反射灵敏度更高,最低检出质量浓度可以达到10 mg/L,该农药检出极限是与国家标准有着数量级上的差距。为了提高检出灵敏度,Liu等<sup>[49]</sup>设计基于超材料的环形吸收器,对不同浓度的毒杀芬溶液进行检测,测定的毒杀芬残留质量浓度为0.213 mg/L,相较于0.05 mg/kg的国家标准,灵敏度还需进一步提高。Zhang等<sup>[50]</sup>设计了基于超材料的太赫兹传感器,极大地提高了农药的检出灵敏度,相较于不使用情况,灵敏度提高了106倍。灵敏度的提高,对于未来太赫兹时域光谱在检测农药的实际场景中的运用有着深远的意义。

现实场景中,农药残留往往不止一种。如何同时检测两种及以上农药混合物,是进一步努力的方向。Qu等<sup>[51]</sup>将溴氰菊酯、氰戊酸酯和高效氯氰菊酯三种拟除虫菊酯两两和全部混合得到四种组合,通过实验值和预测值的比较,验证了上述农药混合物之间未发生化学反应,太赫兹光谱可以用于检测混合农药的组成。为了进一步贴近真实的农残检测场景,需要将农产品作为基质与农药混合。Cao等<sup>[52]</sup>同时研究了在面粉中的吡虫啉和多菌灵农药残留,用线性和非线性模型去拟合浓度与吸收光谱的回归模型,预测集的相关系数达到0.9992。检测不可能只针对单一农药,Chen等<sup>[53]</sup>主要研究了不同浓度的吡虫啉、啶虫脒和三唑酮在糯

米基质中的定性以及定量检测,并对三种农药混合物在基质中的定量研究,距离太赫兹检测农药商用化又进一步。

### 3.5 农产品质量检测

农产品的质量在当下颇受关注,也吸引了很多专家学者的讨论与研究。相较于X射线无损检测,太赫兹光谱由于辐射光子能量低,更容易在食品领域得到广泛接受。相关研究一直推动着它在农产品无损、快速、安全检测方面的发展。葛宏义等<sup>[54]</sup>得到霉变程度不同,虫蚀和重虫蚀的小麦在0.2~1.6 THz波段的折射率谱和吸收系数谱,为以后进一步研究太赫兹时域光谱技术无损检测小麦品质的应用奠定基础。Jiang等<sup>[55]</sup>将注意力集中在小麦的储藏萌发过程,根据萌发时淀粉向麦芽糖的简单生物学反应,利用太赫兹成像识别了小麦在0~48 h的7个萌发阶段。Jiang等<sup>[56]</sup>对小麦轻度、中度、重度霉变和无霉变四个阶段进行太赫兹光谱和成像识别,结果表明,选取最优频率可以大大节约计算量,且预测准确度只是轻微下降,在利用成像识别霉变阶段时,主要通过观察胚芽和内部结构的观察,辅助性,可视化地确定霉变阶段。据新刚等<sup>[57]</sup>对麦粒内部结构进行太赫兹层析成像,通过针对内部二维剖面,采用最大区域方差法进行图像分割较好地识别出虫蛀麦粒。与小麦不同,核桃作为营养价值高的农产品,由于核仁被包裹在壳里面,给质量检测研究带来了一些挑战。李斌等<sup>[58]</sup>通过对山核桃仁、核桃壳、中间夹层切片、活体烟草天蛾切片以及干燥的山核桃虫害切片进行太赫兹光谱分析,验证了太赫兹时域光谱在检测山核桃内部虫害的可行性,但需要对核桃切片。威

淑叶等<sup>[59]</sup>对核桃的无损检测方面做了尝试,联用反射式和透射式太赫兹时域光谱系统,建立核桃壳厚度计算公式,相对误差仅 3.7%,成功测量核桃壳厚度,为未来对核桃进行无损分级打下基础。

相较于病虫害导致的农产品质量下降, Ren 等<sup>[60]</sup>针对农产品本身的品质,利用太赫兹光谱结合机器学习,通过 1~4 天的水果切片来表现水果不同的新鲜度。由于水分充足和水分最少,第 1 天和第 4 天识别正确率可以达到 100%,相对来说,第 2 天和第 3 天的正确率有待进一步提高。刘燕德等<sup>[61]</sup>利用太赫兹时域光谱技术对紫米掺假进行定量和定性研究,应用基线校正预处理之后的数据结合 LS-SVM 进行定量建模,结果表明:对于紫米掺染色大米的预测相关系数为 0.979,预测均方根误差为 0.091;紫米掺染色黑米为 0.948 和 0.093。Lin 等<sup>[62]</sup>通过对近红外、中红外、拉曼光谱、太赫兹光谱、高光谱成像等各个振动光谱在茶叶质量定量和定性方面的研究,指出太赫兹时域光谱在茶叶质量研究方面具有巨大潜力。Chen 等<sup>[63]</sup>利用太赫兹结合最小二乘支持向量机(LS-SVM)对四种中国绿茶进行分类识别,结果表明:在无噪声的情况下,分类准确率可以达到 98.75%;在 5% 噪声的情况下,可以达到

86.25%;在 10% 噪声的情况下,可以达到 76.25%。Sun 等<sup>[64]</sup>针对葵花籽进行无损检测,为了避免水分的影响,保持葵花籽含水量在 8% 以下,选取 0.5~2.0 THz 的图像,用最大间类方差法(Otsu)进行自适应阈值分割,构建葵花籽饱满度计算模型,预测结果与真实值具有良好的线性关系,预测均方根误差为 4%。

食品加工是将食品由原料端向消费端转化的关键一环,尽管已经做出了许多努力来防止金属、塑料、橡胶和害虫等污染物在食品加工过程中的流入,但仍然不可避免。Jiang 等<sup>[65]</sup>通过非线性各向异性扩散滤波以及阈值分割清晰化轮廓,以加大对对比度,识别了埋在小麦下的石头、金属材料、玻璃碎片和木屑,但对深埋物体,由于小麦的吸收和粗糙表面引起散射,则显得无能为力。Wang 等<sup>[66]</sup>尝试检测出核桃仁中的核桃壳异物,证明了利用太赫兹光谱成像检测核桃仁中核桃壳污染物的可能性。Shin 等<sup>[67]</sup>尝试了小麦、豆粉、海带、凤尾鱼和绿鳕等更多的食品作为基质来验证检测虫异物可能性,结果表明,在 1.3 THz 时表现出与蟋蟀和粉虱等昆虫相似的特性,但在 0.5 THz 时表现出不同的特性。表 3 为农产品质量检测数据统计。

表 3 农产品质量检测数据统计  
Table 3 Data statistics of quality detection of agricultural products

Application	Target object	Frequency /THz	Method	Result	Reference
Qualitative analysis	Germinated wheat grains	0.2-2.5	PLSR LS-SVM BPNN	Accuracy is 93.57%	[55]
	Moldy wheat	0.2-1.6	SVM PLSR BPNN	Accuracy is 100% (none), 86.67% (slight), 84% (moderate), and 100% (serious)	[56]
	Worm-eaten wheat	0.2-3.0	Otsu GA-Otsu Improved GA-Otsu	Error is 4.17%	[57]
Quantitative analysis	Water content of apple and mango	0.75-1.1	SVM KNN D-Tree	Apple: Day1, Day2, Day3, Day4, accuracy is 100% Mango: Day1, Day4, accuracy is 100%, Day2 accuracy is 98.8%, Day3 accuracy is 93.3%	[60]
	Purple rice, dyed rice, dyed black rice	0.5-2.5	PLS-DA PLS LS-SVM	Purple rice mixed with dyed rice $R_p=0.979$ , RMSEP is 0.091; purple rice mixed with dyed black rice $R_p=0.948$ , RMSEP is 0.093	[61]
	Plumpness for sunflower	0.5-2.0	Otsu	RMSEP is 4% $R_p=0.91$	[64]
	Shell contaminations from walnut kernels	0.3-0.8	PCA	Limit of detection 4%	[66]

### 3.6 育种质量控制

农业种子品质对于农作物的产量和质量起到决定性的作用,国内外学者在种子品种和质量的鉴别上做

了大量的研究。现阶段,对于转基因种子的鉴别往往依赖于检测转基因核酸序列的聚合酶链式反应检测技术,作为一种生物化学检测方法,存在检测速度慢的问

题。太赫兹对一些转基因种子具有特征吸收峰,可以实现转基因种子的快速鉴别。沈晓晨等<sup>[68]</sup>对 3 种转基因棉花种子和 1 种常规育种棉花种子研磨结合聚乙烯制片,结果表明,在 0.3~0.9 THz 低频段,4 种棉花种子都表现出强烈的吸收峰,在 0.9~1.5 THz 高频段,3 种转基因种子在 1.21 THz 和 1.23 THz 表现明显吸收峰,而常规育种棉花种子基本不表现吸收峰,由此可见,转基因和常规育种棉花种子区分是可行的,但对于没有明显特征吸收峰的样本就显得无力。Liu 等<sup>[69]</sup>用基于遗传算法优化支持向量机(GA-SVM)成功区分了 4 种不同类型的转基因棉花种子,识别率达到 96.67%。涂闪等<sup>[70]</sup>对 8 种转基因棉花种子进行太赫兹的定性区分,发现大部分品种的截止频率在 1.1 THz,在该频段内只有部分品种存在明显吸收峰,且特征吸收峰的峰位非常近似,采用 PCA 成功区分了 8 种转基因棉花种子。

如果说转基因可能因为嵌入的抗病毒、抗草等基因片段的不同会呈现出不同的吸收峰,那么对于非转基因的农作物品种的鉴别就不能完全依靠肉眼对于吸收峰的观察。Ge 等<sup>[71]</sup>采用间隔偏最小二乘回归(iPLS)对 8 种不同小麦种子进行识别,交叉验证的相关系数达到 0.992,均方根误差达到 0.967。但子区间的宽度的

选择,对于识别结果影响较大。Luo 等<sup>[72]</sup>通过构建的 24 种分类模型对 10 个不同品种大豆的太赫兹时域谱、频域谱、折射率谱和吸收系数谱进行分析,最优识别率达到 99.24%,最优平均识别率达到 89.29%。但没有考虑到种子收获时间,收获地域对于太赫兹光谱曲线的影响。Yang 等<sup>[73]</sup>对杂交水稻种子纯度进行定量研究运用极限学习机算法对纯度 90% 以下的杂交水稻种子的定量研究取得较好的结果,确定系数达到 96.75%,但对于纯度 90% 以上则检测精度略低于国家检测标准。Gente 等<sup>[74]</sup>根据有胚的正常种子通常比没有胚的缺陷种子含水量高的区别,建立的高斯混合模型对于好、坏种子的识别率分别达到 80% 和 94%。

太赫兹在育种领域的探索远不仅限于光谱层面,很多学者尝试用太赫兹成像的方式进行更加直观的区分效果。Liu 等<sup>[75]</sup>利用太赫兹光谱成像技术结合化学计量学方法对转基因水稻种子进行快速筛选,结果表明,采用一阶导数预处理的频域谱的随机森林模型在预测集中的准确率可达 96.67%。吴静珠等<sup>[76]</sup>利用太赫兹反射成像系统建立玉米种子活力评判模型,结果表明,胚乳模型准确率达到 88.61%,种胚模型识别准确率达到 91.73%,验证了太赫兹判定种子活力的可能性。表 4 为育种质量控制数据统计。

表 4 育种质量控制数据统计  
Table 4 Data statistics of breeding quality control

Target object	Frequency /THz	Method	Result	Reference
Transgenic cotton seed	0-1.5	GA-SVM	Accuracy is 96.67%	[69]
Wheat varieties	0.2-2.0	PLS	$R=0.992$	[71]
		iPLS	RMSECV is 0.967	
Soybean varieties	0.05-2.0	DT	Accuracy is 89.29%	[72]
		BPNN SVM		
Hybrid purity verification of rice seeds	0.3-1.4	ELM	$E_{1,00}=2.005 \times 10^{-5}$	[73]
		PLSR	$R^2=96.75\%$	
		PCA		
Transgenic rice seeds	0-5	BPNN	Accuracy is 96.67%	[75]
		RF		

## 4 结束语

太赫兹处于电磁波谱中的特殊波段位置,具有很多独特的光谱性质,作为新兴的光谱检测手段,在农业领域的研究正如火如荼地展开。本文总结了太赫兹时域光谱技术在生物大分子检测、植物生理检测、土壤检测、农药抗生素残留检测、农产品质量检测 and 育种质量控制等农业领域的研究进展。详细介绍了太赫兹光学采样系统的原理,总结了太赫兹光谱数据的分析方法,为后续研究提供参考。为了实现农产品领域的快速、无损检测,还有很多亟须解决的问题,未来在农业领域的研究应当着重从以下几个方面入手。

### 1) 个性化

太赫兹设备成本高昂的重要原因之一是商业化程度不够,大多数太赫兹设备被用在科研和学术领域。随着太赫兹时域光谱技术的发展和人们对于智慧农业的日益关注,太赫兹将会在越来越多的农业场景中得到运用,对于太赫兹设备的个性化需求也会出现爆发式增长。因此有必要研究太赫兹设备模块化封装技术,使得用户可以根据自己的使用场景、性能需求自主搭建太赫兹工作平台。

### 2) 现场化

空气中的浮尘、烟雾、水汽都会影响太赫兹光谱的检测,这就对检测环境提出了很高的要求。检测过程

需要在干燥、超净的环境中,这无疑限制了太赫兹设备从实验室走向现场。其中空气中的水汽分子会对太赫兹脉冲产生共振吸收,在频域波形中表现为多个吸收峰的衰减,相关研究已经利用神经网络尝试去除水汽吸收对太赫兹信号的影响<sup>[77-78]</sup>,但是恢复受损太赫兹信号的精确度和准确性有待进一步提高。

### 3) 小型化

受限于太赫兹辐射源和探测器,太赫兹设备造价昂贵、体积巨大、不便携带,成为太赫兹的推广发展的约束,目前相关研究从新型半导体材料入手,在太赫兹设备小型化、便携化方面取得了一些进展。未来亟须进一步发展高功率、小型化的太赫兹辐射源和高灵敏度、高稳定性的太赫兹探测仪器。

### 4) 集成化

太赫兹光谱数据处理,建模的过程需要消耗较多的时间。传统的太赫兹设备大多只提供样品的光谱数据,后续定性或定量模型需要用户自己搭建,这无疑大大地提高了用户的使用门槛。未来,太赫兹光谱分析模型应该集成在太赫兹仪器内,使得仪器可以实时、自动地分析结果。

### 5) 多源化

多源信息融合,可以将不同尺度、不同类别的因素进行信息的互补重构,实现对事物的更深层次的描述。现阶段,大多数融合模型局限于太赫兹吸收光谱与折射率谱融合或是太赫兹图像信息与光谱信息的融合。可见光-近红外光谱、高光谱、拉曼光谱等各自都有优缺点,如果将它们与太赫兹光谱结合,实现多传感器的融合,可以获得更多描述对象的有效信息。

### 6) 精准化

精细化农业需要检测的精准化。太赫兹光谱最初用来做定性研究,现在慢慢从定性走向定量。未来必将向着更为精准化的方向发展。太赫兹时域光谱技术在区分农药和残留抗生素种类方面已经趋于成熟。但在测定残留量时,由于灵敏度受限,有时甚至无法满足国家《食品中农药最大残留限量标准》的检测要求。太赫兹超材料生物传感器可有效增强太赫兹检测信号的强度,提高太赫兹光谱检测的灵敏度,因此,超材料与太赫兹检测技术的深度融合是下一步研究的重要方向。

### 7) 标准化

为了将太赫兹光谱分析技术应用于物质识别领域,目前欧洲核能机构、美国国家标准技术研究所、日本国家信息通信机构等都建立了各自的太赫兹光谱数据库,虽然已经有超过 1500 种物质的光谱,但数据库里面主要是生物材料、光学材料、半导体、聚合物之类物质的光谱数据,涵盖农药、抗生素、生物大分子等物质的太赫兹光谱数据库的构建尚处于起步阶段。标准规范的制定可以有效减少采集过程中的噪声,提升数据的稳定性和可靠性。统一数据采集的标准,例如光

谱采集时外界环境中各项参数的选定是未来建立可靠数据库的前提。

尽管目前仍然存在着诸多的限制,相信未来随着硬件水平的提高,以及微观物质作用机理研究的深入,太赫兹时域光谱技术在农业领域必将得到越来越多、越来越深入的应用。

## 参 考 文 献

- [1] 赵春江, 李瑾, 冯献. 面向 2035 年智慧农业发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(4): 1-9.  
Zhao C J, Li J, Feng X. Development strategy of smart agriculture for 2035 in China[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(4): 1-9.
- [2] 刘盛纲, 钟任斌. 太赫兹科学技术及其应用的新发展[J]. 电子科技大学学报, 2009, 38(5): 481-486.  
Liu S G, Zhong R B. Recent development of terahertz science and technology and its applications[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2009, 38(5): 481-486.
- [3] 刘晓庆, 姚嘉丽, 黄凡, 等. 基于太赫兹时域光谱的青霉素类药物检测研究[J]. 光学学报, 2020, 40(6): 0630001.  
Liu X Q, Yao J L, Huang F, et al. Study on detection of penicillin drugs based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(6): 0630001.
- [4] Auston D H, Cheung K P, Valdmanis J A, et al. Cherenkov radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media[J]. Physical Review Letters, 1984, 53(16): 1555-1558.
- [5] 秦坚源. 四环素类抗生素的太赫兹光谱检测技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 11-12.  
Qin J Y. Study on detection of tetracyclines antibiotics using terahertz spectroscopy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016: 11-12.
- [6] 钟俊兰. 基于太赫兹时域光谱技术的蛋白分子检测与分析研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016: 19-20.  
Zhong J L. Research on detection and analysis of protein molecular by terahertz time-domain spectroscopy[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016: 19-20.
- [7] 第五鹏瑶, 卞希慧, 王姿方, 等. 光谱预处理方法选择研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(9): 2800-2806.  
Diwu P Y, Bian X H, Wang Z F, et al. Study on the selection of spectral preprocessing methods[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(9): 2800-2806.
- [8] 王芳, 张春红, 赵景峰, 等. 基于混合机器学习法的太赫兹波鉴别草种的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(03): 0330001.  
Wang F, Zhang C H, Zhao J F, et al. Identification of a grass species using a terahertz wave based on hybrid machine learning method[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(03): 0330001.
- [9] Liu W, Zhao P G, Shi Y L, et al. Rapid determination of peroxide value of peanut oils during storage based on terahertz spectroscopy[J]. Food Analytical Methods, 2021, 14(6): 1269-1277.
- [10] 王卓薇, 罗鉴鹏, 李学识, 等. 结合径向基函数和



- KPCA 的食用油太赫兹光谱特征提取方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 391-396.
- Wang Z W, Luo J P, Li X S, et al. Edible oil terahertz spectral feature extraction method combining radial basis function and KPCA[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(2): 391-396.
- [11] 王瑞琦. 太赫兹光谱降维特征提取及分类方法研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015: 9-12.
- Wang R Q. Study on extraction features and classification of terahertz spectrum[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015: 9-12.
- [12] 王勇. 基于流形学习的分类与聚类方法及其应用研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011: 7-18.
- Wang Y. Manifold learning based classification and clustering approaches with their applications[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011: 7-18.
- [13] Tenenbaum J B, de Silva V, Langford J C. A global geometric framework for nonlinear dimensionality reduction[J]. Science, 2000, 290(5500): 2319-2323.
- [14] 倪家鹏. 基于流形学习的太赫兹光谱识别方法研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017: 9-13.
- Ni J P. Study on terahertz spectrum recognition method based on manifold learning[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017: 9-13.
- [15] 刘坤, 李彪, 曾祥鑫. 基于流形学习和支持向量机的太赫兹谱分类[J]. 计算机工程与应用, 2015, 51(24): 141-144, 175.
- Liu K, Li B, Zeng X X. Method of terahertz time-domain spectroscopy classification based on manifold learning and support vector machine[J]. Computer Engineering and Applications, 2015, 51(24): 141-144, 175.
- [16] 倪家鹏, 沈韬, 朱艳, 等. 基于扩散映射的太赫兹光谱识别[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(8): 2360-2364.
- Ni J P, Shen T, Zhu Y, et al. Terahertz spectroscopic identification with diffusion maps[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(8): 2360-2364.
- [17] 丁世飞, 齐丙娟, 谭红艳. 支持向量机理论与算法研究综述[J]. 电子科技大学学报, 2011, 40(1): 2-10.
- Ding S F, Qi B J, Tan H Y. An overview on theory and algorithm of support vector machines[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2011, 40(1): 2-10.
- [18] Li M L, Dai G B, Chang T Y, et al. Accurate determination of geographical origin of tea based on terahertz spectroscopy[J]. Applied Sciences, 2017, 7(2): 172-184.
- [19] 刘陵玉, 常天英, 李珂, 等. 基于太赫兹辐射的黄芩苷光谱分析及定量检测[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0314001.
- Liu L Y, Chang T Y, Li K, et al. Spectral analysis and quantitative detection of baicalin based on terahertz radiation[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0314001.
- [20] 白雪, 李明利, 徐雷钧. 基于 THz-TDS 技术与改进 IPSO-SVM 模型的小米品质识别[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(21): 254-258, 267.
- Bai X, Li M L, Xu L J. Recognition of millet quality based on THz-TDS technology and improved IPSO-SVM model[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2018, 46(21): 254-258, 267.
- [21] 赵昆, 詹洪磊. 太赫兹光谱分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 30-42.
- Zhao K, Zhan H L. Terahertz spectrum analysis technology[M]. Beijing: Science Press, 2017: 30-42.
- [22] 李斌, 龙园, 刘海顺, 等. 基于太赫兹光谱技术的 D-无水葡萄糖定性定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2165-2170.
- Li B, Long Y, Liu H S, et al. The determination of glucose based on terahertz spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2165-2170.
- [23] 陈涛, 蔡治华, 胡放荣, 等. 结构相似单糖和二糖分子的太赫兹时域光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(3): 686-692.
- Chen T, Cai Z H, Hu F R, et al. A study of terahertz spectra of monosaccharides and disaccharides with structural similarities[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(3): 686-692.
- [24] 蒋玉英, 葛宏义, 张元. 基于太赫兹成像技术的小麦麦芽糖定量检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(10): 3017-3022.
- Jiang Y Y, Ge H Y, Zhang Y. Quantitative determination of maltose concentration in wheat by using terahertz imaging[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(10): 3017-3022.
- [25] 李利龙. 蛋白质类有机化合物的太赫兹光谱分析[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2014: 41-45.
- Li L L. Analysis of terahertz spectrum of proteins compounds[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2014: 41-45.
- [26] 滕学明, 田璐, 赵昆. 太赫兹技术对营养品中蛋白质含量的研究[J]. 现代科学仪器, 2012(1): 91-94.
- Teng X M, Tian L, Zhao K. Investigation of protein content in nutriment by terahertz spectroscopy[J]. Modern Scientific Instruments, 2012(1): 91-94.
- [27] Ge H Y, Jiang Y Y, Lian F Y, et al. Quantitative determination of aflatoxin B1 concentration in acetonitrile by chemometric methods using terahertz spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2016, 209: 286-292.
- [28] 李向军, 杨晓杰, 刘建军. 基于反射式太赫兹时域谱的水太赫兹光学参数测量与误差分析[J]. 光电子·激光, 2015, 26(1): 135-140.
- Li X J, Yang X J, Liu J J. Measurement and error analysis of water THz optical parameters using THz reflection time-domain spectroscopy[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2015, 26(1): 135-140.
- [29] Heugen U, Schwaab G, Bründermann E, et al. Solute-induced retardation of water dynamics probed directly by terahertz spectroscopy[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(33): 12301-12306.
- [30] Zahid A, Yang K, Heidari H, et al. Terahertz characterisation of living plant leaves for quality of life assessment applications[C]//2018 Baltic URSI Symposium (URSI), May 15-17, 2018, Poznan. New York: IEEE Press, 2018: 117-120.

- [31] 步正延, 李臻峰, 宋飞虎, 等. 基于太赫兹成像技术的大豆叶片水分含量测定[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(8): 1420-1426.  
Bu Z Y, Li Z F, Song F H, et al. Determination of moisture content in soybean leaves based on terahertz imaging[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2018, 30(8): 1420-1426.
- [32] 龙园, 赵春江, 李斌. 基于太赫兹技术的植物叶片水分检测初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(10): 3027-3031.  
Long Y, Zhao C J, Li B. The preliminary research on isolated leaf moisture detection using terahertz technology [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(10): 3027-3031.
- [33] Li B, Wang R, Ma J J, et al. Research on crop water status monitoring and diagnosis by terahertz imaging[J]. Frontiers in Physics, 2020, 8: 571628.
- [34] Li B, Zhao X T, Zhang Y, et al. Prediction and monitoring of leaf water content in soybean plants using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2020, 170: 105239.
- [35] 蒋玲, 虞江萍, 徐雨田, 等. 叶绿素的太赫兹光谱特性[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2015, 39(6): 181-184.  
Jiang L, Yu J P, Xu Y T, et al. Investigation of terahertz spectra of chlorophyll[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2015, 39(6): 181-184.
- [36] 王响, 秦坚源, 贾生尧, 等. 太赫兹频域光谱用于土壤中敌百虫的检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1791-1795.  
Wang Y, Qin J Y, Jia S Y, et al. Detection of trichlorfon in soil using THz-FDS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1791-1795.
- [37] 王加真, 张宝成, 吕朝燕, 等. 太赫兹光谱技术用于茶园土壤草甘膦残留检测的研究[J]. 现代农业科技, 2017(8): 116-117.  
Wang J Z, Zhang B C, Lü C Y, et al. Detection of glyphosate pollution in tealand soil using terahertz spectroscopy[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2017(8): 116-117.
- [38] Wang Y M, Wang Q, Zhao Z S, et al. Rapid qualitative and quantitative analysis of chlortetracycline hydrochloride and tetracycline hydrochloride in environmental samples based on terahertz frequency-domain spectroscopy[J]. Talanta, 2018, 190: 284-291.
- [39] 李斌, 赵春江. 用于太赫兹光谱测量的土壤样品压片制备方法研究[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(6): 0625001.  
Li B, Zhao C J. Tablet-making method of soil samples for terahertz measurement[J]. Infrared and Laser Engineering, 2016, 45(6): 0625001.
- [40] 李斌, 赵春江. 基于太赫兹光谱的土壤重金属铅含量检测初步研究[J]. 农业机械学报, 2016, 47(S1): 291-296.  
Li B, Zhao C J. Preliminary research on heavy metal Pb detection in soil based on terahertz spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(S1): 291-296.
- [41] 李超, 李斌, 张丽琼, 等. 不同 pH 值土壤中铅含量的太赫兹光谱反演建模研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(8): 2397-2402.  
Li C, Li B, Zhang L Q, et al. Terahertz spectrum inversion modeling of lead content in different pH soils[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(8): 2397-2402.
- [42] Dworak V, Mahns B, Selbeck J, et al. Terahertz spectroscopy for proximal soil sensing: an approach to particle size analysis[J]. Sensors, 2017, 17(10): 2387.
- [43] Lee G J, Kim S, Kwon T H. Effect of moisture content and particle size on extinction coefficients of soils using terahertz time-domain spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2017, 7(5): 529-535.
- [44] 霍红, 延凤平, 王伟, 等. 基于超材料的太赫兹高灵敏度传感器的设计[J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0814004.  
Huo H, Yan F P, Wang W, et al. Terahertz high-sensitivity sensor design based on metamaterial[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(8): 0814004.
- [45] Nie P C, Cai C Y, Qu F F, et al. Study of 2, 4-D spectral characteristics and its detection in zizania latifolia using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Applied Sciences, 2019, 9(11): 2248.
- [46] Qin B Y, Li Z, Luo Z H, et al. Feasibility of terahertz time-domain spectroscopy to detect carbendazim mixtures wrapped in paper[J]. Journal of Spectroscopy, 2017, 2017: 6302868.
- [47] Qin B Y, Li Z, Luo Z H, et al. Terahertz time-domain spectroscopy combined with PCA-CFSFDP applied for pesticide detection[J]. Optical and Quantum Electronics, 2017, 49(7): 244.
- [48] Huang Y X, Wang C, Qin J Y, et al. Feasibility study on rapid analysis of doxycycline hydrochloride aqueous solution by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Transactions of the ASABE, 2019, 62(1): 205-212.
- [49] Liu J J. High-sensitivity detection method for organochlorine pesticide residues based on loop-shaped absorber[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 242: 122542.
- [50] Zhang Y X, Ye Y X, Song X X, et al. High-sensitivity detection of chlorothalonil via terahertz metasensor[J]. Materials Research Express, 2020, 7(9): 095801.
- [51] Qu F F, Lin L, He Y, et al. Terahertz multivariate spectral analysis and molecular dynamics simulations of three pyrethroid pesticides[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2018, 39(11): 1148-1161.
- [52] Cao B H, Li H, Fan M B, et al. Determination of pesticides in a flour substrate by chemometric methods using terahertz spectroscopy[J]. Analytical Methods, 2018, 10(42): 5097-5104.
- [53] Chen Q, Jia S Y, Qin J Y, et al. A feasible approach to detect pesticides in food samples using THz-FDS and chemometrics[J]. Journal of Spectroscopy, 2020, 2020: 3859076.
- [54] 葛宏义, 蒋玉英, 廉飞宇, 等. 小麦品质的太赫兹波段光学与光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11): 2897-2900.  
Ge H Y, Jiang Y Y, Lian F Y, et al. Nondestructive evaluation of wheat quality using terahertz time domain

- spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 2897-2900.
- [55] Jiang Y Y, Ge H Y, Lian F Y, et al. Early detection of germinated wheat grains using terahertz image and chemometrics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21299.
- [56] Jiang Y Y, Ge H Y, Lian F Y, et al. Discrimination of moldy wheat using terahertz imaging combined with multivariate classification[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(114): 93979-93986.
- [57] 据新刚, 廉飞宇, 张元, 等. 虫蛀麦粒的太赫兹成像检测方法研究[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(8): 106-111, 118.  
Ju X G, Lian F Y, Zhang Y, et al. The detection of vermiculate grain of wheat using terahertz imaging[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018, 33(8): 106-111, 118.
- [58] 李斌, WANG Ning, 张伟立, 等. 基于太赫兹光谱技术的山核桃内部虫害检测初步研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(5): 1196-1200.  
Li B, Wang N, Zhang W L, et al. Preliminary research on insect damage detection in pecans using terahertz spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(5): 1196-1200.
- [59] 戚淑叶, 张振伟, 赵昆, 等. 太赫兹时域光谱无损检测核桃品质的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(12): 3390-3393.  
Qi S Y, Zhang Z W, Zhao K, et al. Evaluation of walnut by terahertz nondestructive technology[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(12): 3390-3393.
- [60] Ren A F, Zahid A, Zoha A, et al. Machine learning driven approach towards the quality assessment of fresh fruits using non-invasive sensing[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(4): 2075-2083.
- [61] 刘燕德, 杜秀洋, 李斌, 等. 太赫兹时域光谱技术对紫米掺假的检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(8): 2382-2387.  
Liu Y D, Du X Y, Li B, et al. Detection of purple rice adulteration by terahertz time domain spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(8): 2382-2387.
- [62] Lin X H, Sun D W. Recent developments in vibrational spectroscopic techniques for tea quality and safety analyses[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 104: 163-176.
- [63] Chen X A, Zhang G X, Huang P J, et al. Classification of the green tea varieties based on support vector machines using terahertz spectroscopy[C]//2011 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference, May 10-12, 2011, Hangzhou, China. New York: IEEE Press, 2011.
- [64] Sun X D, Liu J B. Measurement of plumpness for intact sunflower seed using terahertz transmittance imaging[J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2020, 41(3): 307-321.
- [65] Jiang Y Y, Ge H Y, Zhang Y. Detection of foreign bodies in grain with terahertz reflection imaging[J]. *Optik*, 2019, 181: 1130-1138.
- [66] Wang Q, Hameed S, Xie L J, et al. Non-destructive quality control detection of endogenous contaminations in walnuts using terahertz spectroscopic imaging[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(5): 2453-2460.
- [67] Shin H J, Choi S W, Ok G. Qualitative identification of food materials by complex refractive index mapping in the terahertz range[J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 282-288.
- [68] 沈晓晨, 李斌, 李霞, 等. 基于太赫兹时域光谱的转基因与非转基因棉花种子鉴别[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(S1): 288-292.  
Shen X C, Li B, Li X, et al. Identification of transgenic and non-transgenic cotton seed based on terahertz range spectroscopy[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(S1): 288-292.
- [69] Liu J J, Li Z, Hu F R, et al. A THz spectroscopy nondestructive identification method for transgenic cotton seed based on GA-SVM[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2015, 47(2): 313-322.
- [70] 涂闪, 张文涛, 熊显名, 等. 基于太赫兹时域光谱系统的转基因棉花种子主成分特性分析[J]. *光子学报*, 2015, 44(4): 0430001.  
Tu S, Zhang W T, Xiong X M, et al. Principal component analysis for transgenic cotton seeds based on terahertz time domain spectroscopy system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(4): 0430001.
- [71] Ge H Y, Jiang Y Y, Lian F Y, et al. Characterization of wheat varieties using terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Sensors*, 2015, 15(6): 12560-12572.
- [72] Luo H, Zhu J P, Xu W N, et al. Identification of soybean varieties by terahertz spectroscopy and integrated learning method[J]. *Optik*, 2019, 184: 177-184.
- [73] Yang Y L, Zhou S L, Song J, et al. Feasibility of terahertz spectroscopy for hybrid purity verification of rice seeds[J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2018, 11(5): 65-69.
- [74] Gente R, Busch S F, Stübling E M, et al. Quality control of sugar beet seeds with THz time-domain spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2016, 6(5): 754-756.
- [75] Liu W, Liu C H, Hu X H, et al. Application of terahertz spectroscopy imaging for discrimination of transgenic rice seeds with chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2016, 210: 415-421.
- [76] 吴静珠, 李晓琪, 刘翠玲, 等. 基于 THz-TDS 反射成像技术的玉米种子活力无损检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(9): 2840-2844.  
Wu J Z, Li X Q, Liu C L, et al. Research on nondestructive testing of corn seed vigor based on THz-TDS reflection imaging[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(9): 2840-2844.
- [77] 朱晓萌. THz-TDS 中去除水汽分子影响的信号恢复方法研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016: 22-34.  
Zhu X M. Research on signal recovery method for removal of water vapor effects in THz-TDS[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016: 22-34.
- [78] Mikerov M, Ornik J, Koch M. Removing water vapor lines from THz-TDS data using neural networks[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2020, 10(4): 397-403.