

doi: 10.3788/gzxb20124105.0627

食用香料的太赫兹时域光谱

杨晨^a, 田璐^a, 赵昆^{a,b}

(1 中国石油大学(北京) a. 理学院; b. 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 食用香料是人们在烹饪过程中必不可少的调味品, 对食用香料的鉴别和食用安全性检测也尤为重要. 本文利用太赫兹时域光谱技术对食用香料进行测试, 得到了黑胡椒、白胡椒、花椒、大料、姜粉、甘草、香叶以及五香粉、十三香等香料在太赫兹波段的吸收谱和折射率谱. 结果表明, 不同种类的香料都有其独特的特征吸收光谱, 样品的吸收谱在 0.2~1.25 THz 频段内以不同的斜率单调递增, 在 1.25~2.0 THz 频段呈现出不同的吸收峰. 样品的折射率值在 1.3~1.8 之间变化, 并且, 样品的折射率在其吸收峰所对应的频率处出现了反常色散. 通过对吸收系数的斜率、峰值位置以及折射率进行定标分析, 太赫兹时域光谱技术可以用于不同种香料的定性检测. 实验数据为食用香料的鉴别提供了依据, 可以用于建立食用香料的太赫兹波谱数据库.

关键词: 太赫兹时域光谱技术; 香料; 光学常量

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)05-0627-4

0 引言

食用香料是为了提高食品的风味而添加的香味物质. 作为去腥解毒、增进食欲、增加食物清香的调料, 人们将芳香植物利用在酱、烧、炖、煮、蒸、煎等烹饪方法中^[1]. 在食物中加入香草和香料可帮助保持健康的体重, 可以预防某些癌症, 甚至降血压控制血糖增进心血管健康^[2]. 食用香料已成为烹饪过程中必不可少的调味品, 而对食用香料的鉴别和食用安全性检测也变得尤为重要.

太赫兹波(1 THz=10¹² Hz)是介于微波和红外波段之间的电磁辐射. 通常所研究的太赫兹辐射指的是频率在 0.1~10 THz、波长在 30~3 mm 之间的电磁波. 太赫兹光谱技术在鉴别较复杂物质系统中有较大的应用潜力, 建立不同物质的太赫兹光谱可以为今后的应用提供数据基础. 太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)是基于超快激光技术的太赫兹波段光谱测量新技术, 它利用物质对太赫兹辐射的特征吸收来分析物质成分、结构及其相互作用^[3]. 相比于其它技术, THz-TDS 具有高信噪比和动态范围宽等诸多特点, 能够同时获得样品在太赫兹波段的时域信息与频域信息, 以及对应的物质物理结构和化学成分等重要信息^[4]; 太赫兹光谱技术可以在常温常压下对样品进行检测, 检测过程简单速, 典型的

太赫兹时域光谱扫描只需要几分钟; 太赫兹辐射可以穿透常见的包装材料, 但是与 X 射线等电磁辐射不同, 太赫兹波的光子能量很低, 不会对人体造成伤害, 光谱测量过程不会损坏或消耗样品, 属于无损检测. 太赫兹光谱技术具有以上诸多优点, 可以作为食品检测方面的一项有效手段^[5]. 张蕾和张平进行了中草药的太赫兹光谱鉴别研究^[6-7]; 朱莉等人开展了食品添加剂太赫兹检测技术研究^[8]; 闫战科等人做了农药的太赫兹检测机理和方法研究^[9-10]; 张宝月等人研究了小麦粉中滑石粉的太赫兹测定技术^[11]; 梁承森等人测试了木糖醇和 D-木糖的太赫兹光谱^[12]; 李建蕊等人应用太赫兹时域光谱技术研究了奶粉中的三聚氰胺快速定性检测^[13]. 但对食用香料的太赫兹光谱分析还未见相关报道. 本文用 THz-TDS 技术测试了黑胡椒、白胡椒、花椒、大料、姜粉、甘草、香叶以及五香粉、十三香等香料的太赫兹光谱. 实验旨在为食用香料的鉴别提供依据, 进而建立食用香料的太赫兹波谱数据库.

1 实验部分

1.1 实验装置

太赫兹时域光谱实验系统见文献^[11]. 实验采用自锁模钛蓝宝石飞秒激光器产生的飞秒激光脉冲(中心波长为 800 nm, 脉宽为 100 fs, 重复频率为

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET 080841)和中国石油大学(北京)前瞻导向项目资助

第一作者: 杨晨(1987-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为波谱与探测. Email: heroycws@163.com

导师(通讯作者): 赵昆(1971-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为光传感与光探测材料、物理与器件. Email: zhk@cup.edu.cn

收稿日期: 2011-09-13; **修回日期:** 2011-11-07

80 MHz,平均输出功率为 960 mW)经分束镜后分为探测光束和泵浦光束.泵浦光经频率为 1.1 kHz 的斩波器斩波后,入射到硅-碲化镓晶体上,通过光整流效应产生有效频率范围约为 0.2~2.5 THz 的太赫兹脉冲,脉冲被离轴抛物面镜聚焦到待测样品上,而探测光与穿过样品并带有样品信息的太赫兹脉冲共线后聚焦到探测元件碲化锌电光晶体上.太赫兹脉冲的电场通过线性电光效应调制碲化锌晶体的双折射,使探测脉冲的偏振态发生改变,通过测量探测光偏振态的变化即可得到载有样品信息的太赫兹脉冲电场的大小及变化^[11].

1.2 样品制备

黑胡椒、白胡椒、花椒、大料、姜粉、甘草、香叶、五香粉、十三香等均在市场购得,部分样品是粉末形态.其中甘草、香叶可以直接测量;其他样品经过烘干、粉碎、研磨处理,得到食用香料粉末.其中五香粉的具体成分为:肉桂、茴香、大料、花椒、姜,十三香的具体成分为:八角茴香、小茴香、花椒、肉桂、丁香、肉豆蔻、白芷、白胡椒、高良姜、砂仁、木香、山柰、陈皮、草果.然后将制得粉末在 16 MPa 的压力下压制成 1 mm 的样品片,并且表面无裂缝、两平面保持平行,以减少测量时的多重反射.为防止样品片松散,用聚丙烯胶带将样品片封装.聚丙烯是高太赫兹透过率塑料,对太赫兹的吸收很小^[14],使用聚丙烯胶带封装不会对样品光谱产生不利影响.

2 数据分析和结果讨论

2.1 数据分析

实验中 THz 时域光谱系统的响应函数是不随时间改变的,同时要求样品表面被抛光,样品结构均匀.对实验测得的无样品时太赫兹时域参考波形和有样品时太赫兹时域信号波形进行快速傅立叶变换(FFT),获得相应的频域谱 $E_{\text{ref}}(\omega)$ 、 $E_{\text{sam}}(\omega)$ 和 $E_{\text{sam}}(\omega)$.样品和参考波形的复透射函数是关于复折射率 $N=n+jk$ 的函数,其中 n 为样品折射率,描述样品的色散; k 代表消光系数,描述样品的吸收特性. $H(\omega)$ 可以表示为

$$H(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{4N}{(1+N)^2} e^{i2\pi(N-1)d\omega/c} = \rho e^{i\varphi} \quad (1)$$

式(1)中: ρ 和 φ 分别为样品和参考 THz 电场的振幅比值和相位差,其数值可由实验得到. ω 为频率, d 为样品的厚度.测试样品的折射率和吸收系数的计算由式(2)、(3)表示^[15]

$$n = \frac{c\varphi}{2\pi d\omega} + 1 \quad (2)$$

$$a = \frac{4\pi k\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \left(\frac{4n}{\rho(n+1)^2} \right) \quad (3)$$

2.2 结果讨论

实验测得食用香料样品的时域波形如图 1,图中可以看出除了直接测量的甘草、香叶样品以外,其他经研磨、压片处理的香料样品信号大体相似,其时域信号的波峰峰位于参考信号峰位后,延时在 2~2.5 ps 的范围内.由于测量时甘草样品厚度较大,而香叶较薄,所以甘草时域信号延迟较大而香叶时域信号延迟较小.对太赫兹时域谱进行快速傅里叶变换后得到样品的频域谱,以便判断计算出来的折射率和吸收系数的有效范围,如图 2.之后利用式(2)和(3)可以计算出样品的吸收谱和折射率谱.图 3 依次为黑胡椒、白胡椒、花椒、大料、姜粉、甘草、香叶、五香粉、十三香的吸收谱系数和折射率谱.

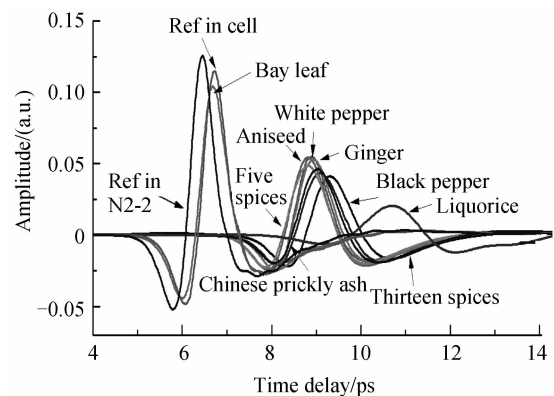


图 1 食用香料的时域谱

Fig. 1 The time-domain spectrum of edible flavoring

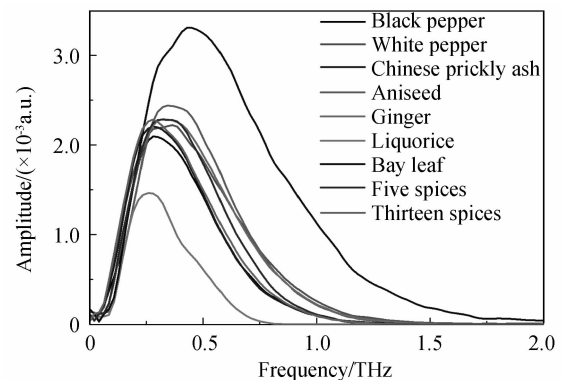


图 2 食用香料的频域谱

Fig. 2 The frequency-domain spectrum of edible flavoring

仅从 THz 波段的吸收峰峰位出发不能得到混合物的成分信息,要用整个测量波段的吸收谱作为样品的指纹特征来检测化学品成分和相对含量^[16].图 3 的吸收谱表明所测样品在 0.2 THz 处的吸收系数趋于 0,吸收谱线的前半部分(0.2~1.25 THz 频段内)呈现单调递增,其递增斜率通过线性拟合计算得出.其中五香粉的斜率最大,为 70.75;白胡椒的斜率最小,为 37.32,其它样品的递增斜率也各不相同.在吸收谱后半段(1.25~2.0 THz),香料样品出现了各自的特征吸收峰,其中样品十三香由于其

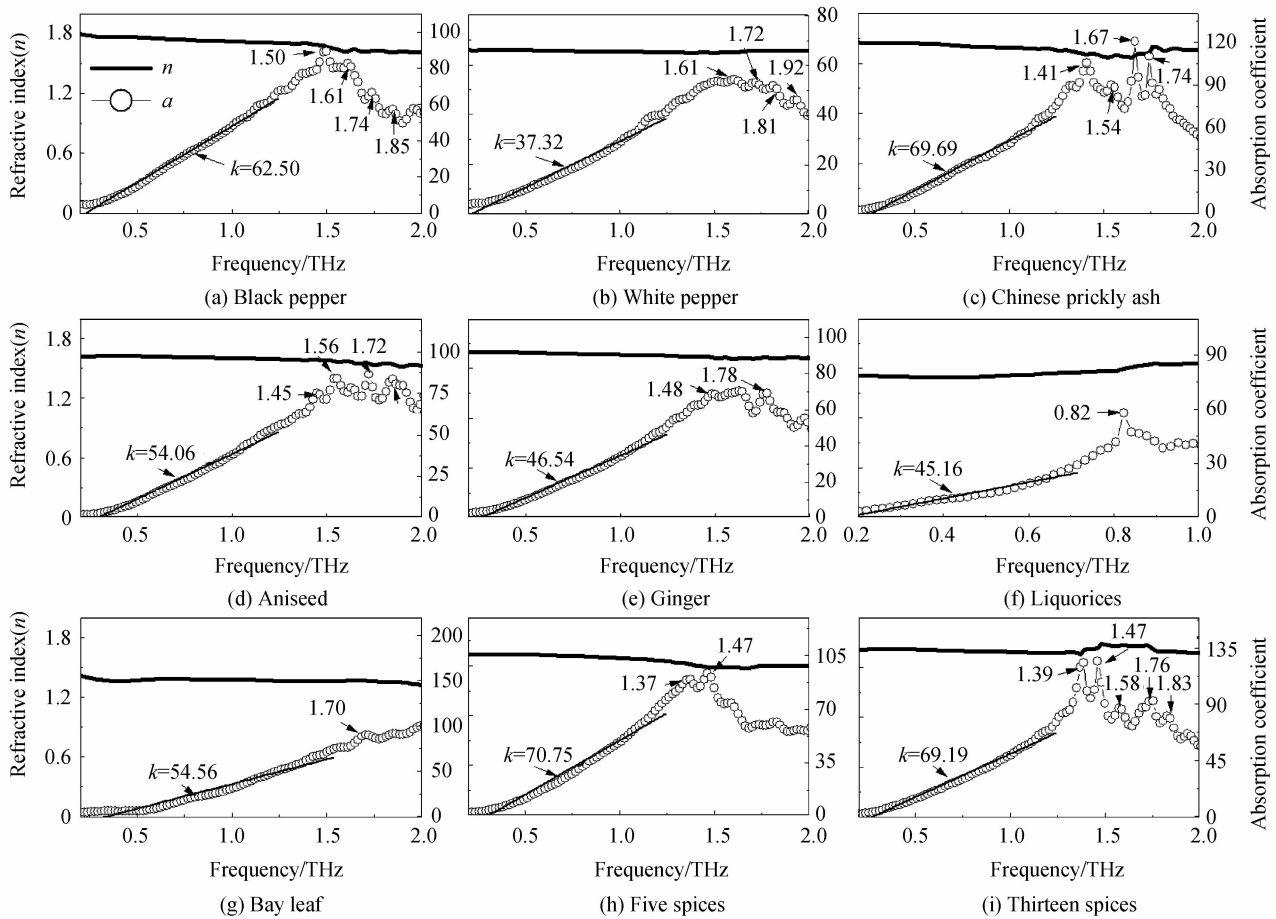


图3 食用香料的吸收谱和折射率谱

Fig. 3 The absorption spectrum and refractive index spectrum of edible flavoring

组成成分繁多,它的吸收光谱图像最为复杂,吸收峰也最多,分别位于 1.39,1.47,1.58,1.76,1.83 THz 处.甘草和香叶的吸收峰最少,只有一个,分别在 0.82 THz 和 1.70 THz 处.由于甘草样品片较厚,其有效吸收光谱频段只取到 1 THz.图 3 的折射率谱显示出样品在太赫兹频率段的折射率也不尽相同,其数值在 1.3~1.8 之间.观察样品的折射率谱线可以发现在其吸收峰对应的频率处出现了反常色散现象.

表 1 样品吸收系数的斜率、峰值位置和平均折射率

Table 1 Slope of absorption coefficient, peak position and average refractive index

Sample	Slope/k	Peak position/ (F · THz ⁻¹)	Refractive Index(n)
Black pepper	62.50	1.50 1.61 1.74 1.85	1.71
White pepper	37.32	1.61 1.72 1.81 1.92	1.64
Chinese prickly ash	69.69	1.41 1.54 1.67 1.74	1.65
Aniseed	54.06	1.45 1.56 1.72 1.85	1.59
Ginger	46.54	1.48 1.78	1.63
Liquorices	45.16	0.82	1.49
Bay leaf	54.56	1.70	1.37
Five spices	70.75	1.37 1.47	1.56
Thirteen spices	69.19	1.39 1.47 1.58 1.76 1.83	1.67

通过对光谱图像的分析发现,不同种类的香料对应着不同的特征吸收光谱.表 1 列出了样品吸收系数的斜率、峰值位置和平均折射率的定标结果,通过对样品吸收系数的斜率、峰值位置和折射率光谱分析,可以达到鉴别食用香料种类的目的.

3 结论

实验利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)研究了食用香料的太赫兹光谱,得到了黑胡椒、白胡椒、花椒、大料、姜粉、甘草、香叶以及五香粉、十三香等食用香料在太赫兹波段的太赫兹光谱.发现香料样品的吸收谱在 0.2~1.25 THz 频段内呈现不同斜率的递增,在 1.25~2.0 THz 频段呈现出各自的特征吸收峰.样品折射率值在 1.3~1.8 之间,并在其吸收峰对应的频率处出现了反常色散.利用对样品吸收系数斜率、峰值位置和折射率的定标分析,可以对不同种香料进行定性检测.实验说明太赫兹光谱技术可以作为食品检测的一项有效手段,并为食用香料的鉴别提供了依据,实验结果可以用于建立食用香料的太赫兹波谱数据库.

致谢:感谢中国计量学院太赫兹技术与应用研究所的支持.

参考文献

- [1] YAN Xiao-qing, ZHANG Tao. Spices and ancient chinese diet [J]. *Jiangsu Commercial Forum*, 2006, **10**: 157-160.
严小青, 张涛. 香料与中国古代饮食[J]. 江苏商论, 2006, **10**: 157-160.
- [2] WEI Hua. Spices-eating more healthy [J]. *Cardiovascular Disease Prevention Knowledge*, 2007, **5**: 56.
魏华. 用香料_饮食更健康[J]. 心血管病防治知识, 2007, **5**: 56.
- [3] ZHU Shou-ming, TIAN Lu, ZHAO Kun. Distinguishing the authenticity of anti-freeze liquid and brake fluid by terahertz time-domain spectra technology [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(sup. 1): 9-13.
朱守明, 田璐, 赵昆. 用太赫兹时域光谱技术判别防冻液和刹车油的真伪[J]. 光子学报, 2010, **39**(增刊): 9-13.
- [4] SHEN Fei, YING Yi-bin. Applications of terahertz spectroscopy and imaging techniques in food safety inspection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(6): 1445-1449.
沈飞, 应义斌. 太赫兹光谱和成像技术在食品安全检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(6): 1445-1449.
- [5] 崔焯. 太赫兹光谱技术在食品安全中的应用[D]. 北京: 首都师范大学, 2009.
- [6] 张蕾. 中草药太赫兹(THz)谱[D]. 北京: 首都师范大学, 2004.
- [7] 张平. 中草药的太赫兹光谱鉴别[D]. 北京: 首都师范大学, 2008.
- [8] 朱莉. 基于太赫兹波的食品添加剂检测技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [9] 闫战科. 基于 THz 波谱分析技术的农药检测机理和方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [10] YAN Zhan-ke, ZHANG Hong-jian, YING Yi-bin. Research progress of terahertz wave technology in quality measurement of food and agricultural products [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(11): 2228-2234.
闫战科, 张宏建, 应义斌. THz 技术在农产品/食品品质检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(11): 2228-2234.
- [11] ZHANG Bao-yue, LI Jiu-sheng. Diagnostic techniques of talc powder in flour using terahertz spectrum [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, **25**(7): 113-116.
张宝月, 李九生. 基于太赫兹光谱的小麦粉中滑石粉测定技术[J]. 中国粮油学报, 2010, **25**(7): 113-116.
- [12] LIANG Cheng-sen, ZHAO Guo-zhong. Terahertz spectroscopic inspection and analysis of xylitol and D-xylose [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(2): 323-327.
梁承森, 赵国忠. 木糖醇和 D-木糖的太赫兹光谱检测与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(2): 323-327.
- [13] LI Jian-rui, LI Jiu-sheng, ZHAO Xiao-li. Study on rapid detection of melamine compositions by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Journal of China University of Metrology*, 2009, **20**(2): 131-134.
李建蕊, 李九生, 赵晓丽. 太赫兹时域谱技术快速定性检测奶粉中的三聚氰胺[J]. 中国计量学院学报, 2009, **20**(2): 131-134.
- [14] WANG He, ZHAO Guo-zhong. Terahertz spectroscopic inspection of several kinds of plastic [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **20**(2): 131-134.
王鹤, 赵国忠. 几种塑料的太赫兹光谱检测[J]. 光子学报, 2010, **39**(7): 1185-1188.
- [15] LI Jiu-sheng, LI Jian-rui, ZHAO Xiao-li. Optical properties of animal leather by using terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Journal of China University of Metrology*, 2008, **19**(4): 363-366.
李九生, 李建蕊, 赵晓丽. 太赫兹时域谱的动物皮革光学特性[J]. 中国计量学院学报, 2008, **19**(4): 363-366.
- [16] ZHANG Zeng-yan, YU Xiao-han, XIAO Ti-qiao. Component analysis to chemical mixture with terahertz spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(2): 290-293.
张增艳, 余笑寒, 肖体乔. 化学混合物成分的太赫兹光谱分析[J]. 光子学报, 2007, **36**(2): 290-293.

Spectroscopic Studies on the Edible Flavoring in Terahertz Range

YANG Chen^a, TIAN Lu^a, ZHAO Kun^{a,b}(a. College of Science; b. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing;
China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Edible flavor is one of the essential materials in cooking process and daily life, so the identification and testing of edible flavor become particularly important in food safety. In this paper, the optical property and spectroscopy of edible flavor were studied based on the terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). By applying a numerical fast Fourier transform (FFT), the optical constants of black pepper, white pepper, Chinese prickly ash, aniseed, ginger, liquorice, bay leaf, five spices and thirteen spices were calculated. Different kinds of flavors have their unique characteristic absorption features. The absorption spectra of each kind sample increase in monotonic form and are not equal in the slope of curve in the range of 0.2~1.25 THz. However, in the range of 1.25~2.0 THz, edible flavoring shows different absorption features. The refractive indices of samples vary in the range of 1.3~1.8. The refractive indices of samples appear anomalous dispersion suggested that the resonance process is related with optical absorption, which also exhibit absorption peaks similar to those in the curve of absorption coefficient. THz-TDS technology can be used for qualitative analysis of different kinds of flavoring according to their characteristic spectral features. The results indicated that THz-TDS can be used to establish the fingerprint database of edible flavoring.

Key words: Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS); Edible flavoring; Optical property