

# 太赫兹技术在农产品品质检测中的研究进展

罗娜<sup>1,2</sup>, 王冬<sup>1,2</sup>, 王世芳<sup>1,2</sup>, 韩平<sup>1,2\*</sup>

1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097

2. 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097

**摘要** 农产品质量安全日益受到关注。由于传统检测方法存在耗时长、操作复杂、消耗大量溶剂、成本高等问题,因而迫切需要开发快速无损检测技术。在电磁波谱中位于微波和红外辐射之间的太赫兹波,因其所处波段的特殊性,使其具有了瞬态性、高穿透性、宽带性、相干性和低能性等一系列特性,太赫兹技术可以有效反映有机生物分子的结构和性质,作为物质“指纹”谱,该技术逐渐应用于有机生物分子的定性、定量分析,在近红外光谱、拉曼光谱、X射线等众多光谱类快速无损检测技术中成为一种极具竞争力的新兴检测技术。首先介绍了太赫兹波特点,太赫兹光谱及其成像技术原理;其次,在其基础上总结了太赫兹数据处理一般流程及其主要步骤中的常用分析方法,着重对定量、定性分析步骤中模型搭建方法、评估方法、评估指标进行了阐述;再次,讨论了近几年来太赫兹技术在农产品品质检测中的几个关键领域应用和研究进展,具体包括农药残留、抗生素、毒素等微量有害物质检测,掺假、转基因和外源异物的鉴别以及农产品内部营养成分含量预测等;最后,系统探讨了太赫兹技术在农产品品质检测领域尚需解决的问题,以此为导向总结需要进一步加强的研究方向,并对太赫兹技术在农产品品质领域未来发展作出展望。已有研究文献表明太赫兹技术在农产品品质检测领域的有效性。尤其,对非极性物质不敏感的特性,使其对已包装农产品的品质检测与评估具有得天独厚的优势。随着机器学习、强化学习等信息科学技术发展,一方面进一步加强太赫兹数据分析技术研究,通过数据自主学习,从数据角度揭示科学规律,构建精度更高、运算开销更小、实时性更强、泛化能力更好的分析模型;另一方面从分子振动理论出发,结合化学、物理学知识,研究太赫兹光谱特性的形成机理,并将获取的先验知识应用于分析模型的构建,通过数据与机理二者有机结合,提高太赫兹光谱分析软实力。未来硬件系统开发上以便携、低成本、灵敏度高为目标,最终实现太赫兹技术应用从实验室研究阶段逐渐走向商用工程化应用。

**关键词** 太赫兹光谱;太赫兹成像;农产品品质;无损检测

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0349-08

## 引言

农产品质量安全是当前引起广泛关注的重大民生问题。如何实现农产品品质检测成为摆在生产者、政府监管机构和消费者面前的首要问题。传统检测分析方法主要基于分析化学理论,如气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、飞行时间质谱法等,这些分析方法大多具有技术条件复杂、样品处理繁琐、检测时间长、成本高、具有破坏性等特点,不能满足当前大商品流通背景下日益增长的检测需求,因而亟需快速、

有效的无损检测方法。基于光谱和成像技术的检测方法是近年来研究较多的无损检测方法<sup>[1]</sup>,广泛应用于农产品品质检测,这些光谱技术包括近红外(near-infrared, NIR)光谱<sup>[2]</sup>、拉曼(Raman)光谱<sup>[3]</sup>、激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)<sup>[4]</sup>、荧光光谱<sup>[5]</sup>等,将光谱技术与成像技术相结合实现“图谱合一”,也已经被证明是农产品品质检测的科学有效方式<sup>[6-9]</sup>。

太赫兹(Terahertz, THz)波是指频率在0.1~10 THz之间的电磁波,其波长范围为30 μm~3 mm,在电磁波谱中位于微波和红外辐射之间。近二十年,随着太赫兹波源产生与

收稿日期:2018-01-31, 修订日期:2018-05-10

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(编号:2012YQ140005),北京市农林科学院所级科技创新团队建设项目(JNKST201620),北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJXC20170302)资助

作者简介:罗娜,女,1983年生,北京农业质量标准与检测技术研究中心助理研究员 e-mail: lunabiao@gmail.com

\* 通讯联系人 e-mail: hanping1016@163.com

探测技术的发展,极大促进了太赫兹辐射基础理论和应用技术的研究。由于太赫兹波段在电磁波谱中所处的特殊位置,使其具有了瞬态性、高穿透性、宽带性、相干性和低能性等一系列特性,成为一种极具竞争力的新兴无损检测技术,逐渐在生物医学<sup>[10]</sup>、国防<sup>[11]</sup>、遥感<sup>[12]</sup>、安检<sup>[13]</sup>等领域成为研究热点。研究表明,许多有机分子的振动、转动光谱以及分子间弱相互作用力落在太赫兹频率波段<sup>[14]</sup>,可将其作为有机分子的“指纹”谱,从而实现物质成分的定性、定量分析;其次,与其他光谱技术相比,其具有的一系列特性使其在特定场景下具有优势,如与近红外光谱技术相比,太赫兹辐射波长较长不易受到散射影响;与 X 射线相比,其辐射光子能量低,不易对检测样本造成损害。

太赫兹技术在农药残留检测、抗生素残留检测、转基因食品鉴别、异物检测等农产品品质检测相关领域中也逐渐展现出其潜力和优势<sup>[15-17]</sup>。目前,太赫兹技术在农产品品质检测与评估领域的综述文献不多,其中鲜有针对太赫兹数据分析与评估方法的总结,本文揭示了太赫兹技术原理、数据分析方法,并阐述了近年来太赫兹技术在农产品品质检测中的最新研究进展,最后对太赫兹技术的应用难点和未来发展趋势进行了总结和展望。

## 1 太赫兹技术原理

### 1.1 太赫兹光谱及其成像技术

THz 时域光谱 (THz time-domain spectroscopy, THz-TDS) 技术是最常用的太赫兹光谱技术,是 20 世纪 80 年代由 AT&T Bell 实验室和 IBM 公司的 Watson 研究中心开发的一种基于 THz 脉冲的相干探测技术。在 THz-TDS 中通过测量 THz 时域脉冲的电场,同时获取振幅和相位信息,不需使用复杂的克拉默斯-克勒尼希 (Kramers-Kronig, KK) 变换即可得到复折射率参数,提高了测量精度。THz-TDS 系统主要包括三种:透射式 (transmission)、反射式 (reflection) 和衰减全反射式 (attenuated total reflection, ATR),依据样品的性质和测量目的进行选择。透射式是出现最早、应用最广的 THz-TDS 测量手段;反射式主要用于液体样本的光谱采集,可以有效解决水(极性分子)对太赫兹波的强烈吸收造成的影响<sup>[18]</sup>;衰减全反射式相较于传统的透射式、反射式可以获得精度更高的光学系数<sup>[19-20]</sup>。

一个完整的 THz-TDS 系统主要包括飞秒激光器、THz 发射器与探测器、时间延迟控制系统等部分,不同 THz 脉冲产生和探测方式其系统的结构会有一些差异。图 1 是典型透射 THz-TDS 系统示意图。如图 1 所示,首先,由飞秒激光器发射飞秒激光脉冲 (femtosecond pulsed laser),该脉冲被分束镜 (beam splitter, BS) 分成互相垂直两束,泵浦光 (pump beam) 和探测光 (probe beam)。然后,泵浦光经反射镜被聚焦到光导天线的基底表面,产生 THz 脉冲,THz 脉冲经两个离轴抛物面反射镜准直、聚焦到被测样品上,透射样品后载有样品信息的 THz 脉冲被另一对离轴抛物面反射镜准直、聚焦到探测光电导天线上。探测光经过一系列反射镜和时间延迟装置,与载有样品信息的 THz 脉冲共线地通过探测晶

体,探测晶体最终将此信号发送给计算机做进一步数据分析,自此光谱采集过程结束。

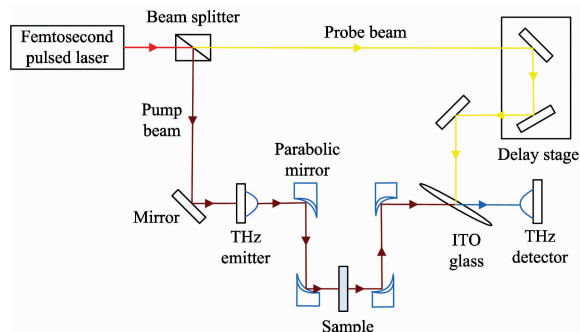


图 1 典型透射 THz 时域光谱系统示意图

Fig. 1 Schematic of typical THz-TDS system in transmission mode

1995 年, Hu 等在 THz-TDS 系统中增加二维扫描平移台,首次实现脉冲 THz-TDS 成像,并成功实现对树叶、芯片等样品成像<sup>[21]</sup>。通过在 THz-TDS 系统增加图像处理装置和扫描控制装置,可以实现反射扫描或透射扫描成像,即时域光谱成像方式。根据不同的需要,可以采用不同的成像方法。依据光源类型不同,太赫兹成像技术可以分为脉冲太赫兹波成像和连续波太赫兹成像两大类。具体包括:太赫兹时域逐点扫描成像、太赫兹实时焦平面成像、太赫兹波计算机辅助层析成像、太赫兹连续波成像和太赫兹近场成像等。在农产品品质检测中最常用的成像方式是太赫兹时域光谱成像。

### 1.2 太赫兹光谱数据分析

太赫兹光谱系统扫描样本后,利用快速傅里叶变换将原始太赫兹波时域信号转换为频域信号,由频域的相位信息和振幅信息,进而得到频域内的折射率和吸收系数等光学参数<sup>[22-23]</sup>。太赫兹光谱数据分析建立在频域信号基础上,通过分析大量样本在频谱内的光学参数(折射率和吸收系数)特征,利用化学计量学、模式识别等相关理论,建立光谱数据与样本成分性质/含量之间数学关系,从而实现对样本成分性质/含量的有效判定。具体分为两步:光谱数据预处理和建立分类/回归模型。对光谱数据进行预处理的主要目的是去除冗余信息、提高信噪比。常用的预处理方法包括归一化与变换、平滑和基线校正。归一化用于消除自变量之间绝对大小差异对结果造成的影响;平滑是去噪的常用方法,常用的平滑方法有窗口移动平均法、S-G (savitzky-golay) 平滑<sup>[24]</sup>等,能有效去除高频噪声对光谱信号的干扰;基线校正用于消除由于仪器器件、样品粒度和其他因素影响而出现的基线漂移现象,常用的方法包括一阶微分、二阶微分、非对称最小二乘 (asymmetric least squares, AsLS)<sup>[25]</sup>等。通常情况下,需要根据光谱的数据特点和具体应用选择合理的预处理方法。

太赫兹光谱数据蕴含着样品“指纹”信息,但由于农产品组分复杂,且各物质之间相互影响,导致产生特征峰重叠、被淹没的现象,往往需要通过化学计量学、模式识别等

理论提取有效特征,建立分类、回归模型,实现对检测样品的定性判别和定量预测。在近期的研究文献中,主成分分析(principal component analysis, PCA)、偏最小二乘(partial least squares regression, PLSR)、支持向量机(support vector machine, SVM)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)是最常用的建模方法。如表 1 所示。PCA 是一种非监督式线性降维方法,通过线性变换将原始特征转换为的一组相互正交的线性无关的新特征,使得在新的特征空间下样本点投影后方差最大,这组新特征即为主成份。已有研究利用 PCA 进行定性分类<sup>[26]</sup>,更多地将其作为特征降维方法,通过与其他聚类、分类、回归模型相结合实现定性判别或定量预测<sup>[23, 27-28]</sup>。PLSR 是一种基于统计的多自变量-多因变量回归方法,通过对自变量集合和因变量集合分别提取主成分,解决了自变量共线问题、以及普通多元线性回归样本数量要大于自变量数量的限制问题,该方法常用于定量预测<sup>[25, 29]</sup>和特征选择<sup>[30]</sup>。SVM 基于统计学习理论,通过将线性不可分的原始训练数据集映射到高维特征空间,从而达到在高维特征空间线性可分的目的,在高维特征空间最小化结构风险寻找最优决策超平面。该方法既可以应用于定量分析也可以应用于定性判别。研究人员利用粒子群<sup>[31]</sup>、遗传算法<sup>[32]</sup>等最优化方法对 SVM 模型参数进行优化,相较于普通 SVM 模型性能得到提升。另外, LDA 是一种常用的监督式分类判别方法,通过将原始训练数据投影后同类样例的投影尽可能接近、异类样例的投影尽可能远离,从而得到投影矩阵,对未知样例的类别判断则依据其在投影矩阵的位置来判断。

在模型评估方面,通常采用交叉验证方法对已建立的定性、定量模型性能进行评估。常用评估指标包括:相关系数( $r$ )、决定系数( $R^2$ )、均方根误差(root mean square errors, RMSE)、以及相对分析误差(ratio prediction to deviation, RPD)。计算公式如下

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{\text{obs},i} - \overline{Y_{\text{obs},i}})(Y_{\text{model},i} - \overline{Y_{\text{model},i}})}{\sqrt{2 \sum_{i=1}^n (Y_{\text{obs},i} - \overline{Y_{\text{obs},i}})^2 (Y_{\text{model},i} - \overline{Y_{\text{model},i}})^2}} \quad (1)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{\text{obs},i} - Y_{\text{model},i})^2}{n}} \quad (2)$$

$$\text{RPD} = \frac{\text{SD}}{\text{SEP}} \quad (3)$$

其中,  $n$  为测试集样本数量,  $Y_{\text{obs},i}$  为验证集中第  $i$  个样本的实际测量值,  $Y_{\text{model},i}$  为测试集中第  $i$  个样本的模型预测值,  $\overline{Y_{\text{obs},i}}$  和  $\overline{Y_{\text{model},i}}$  分别为  $Y_{\text{obs},i}$  和  $Y_{\text{model},i}$  的平均值, SD 为测试集样本实际测量值标准差, SEP 为测试集样本预测误差。

一般情况下,  $r$  值越大、RMSE 越小,表明该模型效果越好,同时 RPD 值介于 3 和 10 之间表明模型鲁棒性较好<sup>[33]</sup>。

## 2 太赫兹技术应用

由于农药、毒素等有机分子转动、振动在太赫兹区域有

明显响应,因而研究人员利用太赫兹技术在农产品品质检测相关领域相继开展了一系列研究工作。以下详细介绍最新研究进展。

### 2.1 农药残留检测

现代农业中农药使用率高,针对农药残留引起的环境污染和健康问题日益引起关注。研究人员利用太赫兹技术相继开展了农药太赫兹光谱特征峰识别、模型构建方法的相关研究。Maeng 等<sup>[34]</sup>分析了吡虫啉等 7 种农药的太赫兹光谱,指出 5 种农药的特征峰,据此实现农药类别鉴定;另外建立 PLSR 模型预测小麦与吡虫啉混合粉末样品中吡虫啉的质量比例,最低检测限为 11%。郝国徽等对室温状态下三种菊酯农药 0.2~2.2 THz 频率范围内的太赫兹光谱特性展开研究,均发现其指纹特征峰;进一步建立 PLSR 定量分析模型预测溴氰菊酯和聚乙烯混合物样品中农药含量,模型检出限为 2.0%,均方差为 0.55%,绝对偏差小于 0.8%。黄翼虎等<sup>[35]</sup>利用 THz-TDS 光谱系统扫描三氯杀螨砜等 4 种农药与聚乙烯混合粉末样品,在 0.3~2.2 THz 频率范围内,首先利用 PCA 法提取主成分,再利用 SVM 对提取的主成分构建分类模型,对四种农药纯品分类鉴别正确率达到 100%。Chen 等<sup>[22]</sup>分析吡虫啉和小米混合粉末样品的太赫兹吸收光谱,实现吡虫啉定量预测,着重分析了训练集测试集划分方法、光谱预处理方法、波长选择方法以及回归模型对预测精度的影响。Baek 等<sup>[36]</sup>对大米-灭多虫混合粉末样品和小麦-灭多虫混合粉末样品,分析其 0.1~3 THz 频率范围内太赫兹时域光谱信号,利用密度泛函理论指出了灭多虫特征峰位于 1 THz,将其应用于混合样品中灭多虫定量预测,相关系数大于 0.974,检出限小于 3.74%。基于上述研究进展,太赫兹光谱技术在农药检测方面,目前主要还是集中在纯化合物特征峰识别和较高含量农药混合物的分级预测,从样品的状态来看,主要是固态粉末状,从建立的定量分析模型的检出限来看,普遍高于国家限量标准,尚不能满足现场检测需求。

### 2.2 抗生素与毒素

近年来抗生素残留被认为是重要的健康风险<sup>[37]</sup>。Qin 等利用 THz 技术针对四环素类抗生素检测开展了一系列研究,首先利用 THz-TDS 结合 PLSR 方法对盐酸四环素固态和液体态样品定量检测进行初步尝试,结果表明该方法对固态有效( $r$  为 0.991 9, RMSE 为 2.23%, RPD 为 7.87),但液体态效果不佳( $r$  为 0.754 6, RMSE 为 0.437%, RPD 为 1.52)<sup>[40]</sup>。随后,针对检测灵敏度不高的缺点,研发了超材料基底实现信号增强  $10^5$  倍,检测精度达到  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,实现了对盐酸四环素的痕量检测<sup>[39]</sup>。近期 Qin 通过 ATR 式 THz-TDS 光谱技术,克服了由于水的强烈吸收造成的影响,利用简单线性模型,实现了对纯水和牛奶溶液中盐酸四环素的定量检测,模型精度较高( $R^2$  为 0.95~0.98, RMSE 为  $0.61 \sim 0.99 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),检出限为  $0.45 \sim 1.29 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ <sup>[40]</sup>。

黄曲霉毒素 B1(Aflatoxins B1, AFB1)是黄曲霉毒素中一种,它广泛存在于花生、玉米、小麦等农产品中。Ge 等<sup>[29]</sup>对  $1 \sim 50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  和  $1 \sim 50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  两个浓度范围内的

AFB1 乙腈溶液采集 THz-TDS, 在 0.4~1.6 THz 频率范围, 对比线性模型(PLSR, PCR)和非线性模型(SVM 和 PCA-SVM)对 AFB1 浓度的预测正确率, 结果表明, 1~50  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内 AFB1 溶液样本, 线性模型优于非线性模型(PLSR: 82.5%, PCR: 87.5%, SVM: 45%, PCA-SVM: 37.5%), 而 1~50  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度范围内 AFB1 溶液样本, 非线性模型优于线性模型(PLSR: 35%, PCR: 50%, SVM: 85%, PCA-SVM: 93.75%)。Chen<sup>[41]</sup>等利用 THz-TDS 对花生油中的 AFB1 展开研究, 人工制备了(0~200 ppm)浓度范围内 10 个 AFB1 浓度梯度的花生油样本, 构建 PLSR 和逐步多元线性回归(SMLR)模型,  $r > 0.9$ , RMSE > 30 ppm, 为花生油 AFB1 无损快速检测提供了新的思路。

### 2.3 掺假

研究人员利用 THz 技术开展了面粉、食用油、白酒中的掺假检测。付秀华等<sup>[42]</sup>利用 THz-TDS 在室温条件下分别对小麦粉、滑石粉及其混合物进行了扫描, 确定滑石粉特征吸收峰位于 1.16 THz 处; 此外, 在 0.8~1.32 THz 波段, 建立 PLSR 模型对小麦粉中滑石粉含量定量预测, 该模型相关系数为 0.993 9, RMSE 为 1.48%, 检出限低于 2.0%。Zhan 等<sup>[43]</sup>分析了 8 种地沟油和健康食用油的 THz-TDS, 结合 PCA 和 SVM 两种分类模型, 证明了方法的可行性。Liu 等<sup>[24]</sup>利用 THz-TDS 对掺杂了脂肪粉的面粉制品进行辨别, 其使用的 SVM-DA 模型, 对 60 份样本正确分辨率达到 100%。张放等<sup>[44]</sup>利用透射 THz-TDS 对白酒中塑化剂成分进行定量预测, 首先测量不同浓度邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 一种塑化剂)-乙醇溶液样品的折射率和吸收系数, 其次通过构建 DBP 浓度与平均折射率和吸收系数的积分面积之间的单变量回归模型, 从而实现对 DBP 浓度的预测。

### 2.4 转基因

随着生物技术的迅速发展, 大量转基因已成功转移到作物品种中, 但由于生物安全性等问题使其并未得到全球市场接受, 针对转基因与非转基因农产品的鉴别需求日益增加。Liu 等<sup>[28]</sup>利用太赫兹光谱成像技术结合化学计量学方法, 探索了辨别转基因与非转基因水稻种子的可行性, 在该研究中, 将不同的分类模型(PCA, LS-SVM, PCA-BP 神经网络和随机森林)与不同的预处理方法(一阶、二阶导数与标准正态变换)相结合对比分类模型优劣, 结果表明, 随机森林与一阶导数相结合的分类模型最佳, 正确率为 96.67%。沈晓晨等<sup>[45]</sup>利用太赫兹时域光谱技术探索了转基因棉花种子的鉴别方法, 试验研究了棉花种子压片制备方法, 分析了转基因棉花种子和常规种子的太赫兹光谱曲线特异性。Liu J 等<sup>[46]</sup>针对转基因甜菜的鉴别, 发现转基因甜菜和非转基因甜菜的太赫兹光谱吸收特征十分相似, 无法直接通过光谱特性进行区分, 提出一种新的模式识别方法用于分类鉴别, 首先利用 PCA 进行光谱特征变换后, 再将变换后的特征作为输入构建 hyper sausage neuron 模型, 结果表明该方法分类平均识别率达到 95%。Liu 等<sup>[47]</sup>采集了 HD-1, HD-73 和

Coker 312 三种转基因棉花样本的太赫兹时域光谱, 发现其吸收光谱曲线存在明显的堆叠(overlap)现象, 很难对其区分, 通过利用 WDA(weighted discriminate analysis)模型分析吸收光谱信号, 实现了对三种转基因棉花的有效鉴别, 正确率分别为 89.4%, 89.7% 和 92.5%。

### 2.5 异物

食品中的异物是许多生产企业和国家食品卫生监管机构关注的主要危害和质量问题。Lee 等<sup>[48]</sup>针对方便面中混入的不同异物, 比较 X 射线技术与太赫兹技术的检测效果, 对于金属铝和花岗岩, 这两种技术都可以有效检测, 但对于不同尺寸的蛆虫(长度 8~22 mm)和蟋蟀(长度 35~50 mm), 太赫兹技术均可以有效检测到, 而 X 射线对于蛆虫无能为力, 揭示了太赫兹技术对于食品中有机异物检测的高灵敏度。Ok 等<sup>[49]</sup>对比了 X 射线与亚太赫兹技术对于干奶粉中的三类异物(金属、昆虫、塑料)的检测能力, 进一步证实了对于稀疏(non dense)有机异物(昆虫、塑料)X 射线检测较难, 而太赫兹技术具有明显优势的事实。Shin 等<sup>[50]</sup>分析了多种食品(糖、大米、盐)以及食品中昆虫异物的太赫兹光谱特性, 基于太赫兹光谱的吸收系数与折射率构建二维特征空间, 发现在 0.5 THz 下昆虫异物在该特征空间中呈现出与食品截然不同的坐标信息, 可以实现食品与异物的有效区分。

### 2.6 营养成分

太赫兹技术对于农产品中有益的营养成分能够实现定量、定性检测。Lu S 等<sup>[25]</sup>提出了利用太赫兹时域光谱对黄小米中氨基酸含量进行定量分析的方法。首先, 在 0.3~1.9 THz 频率范围内, 谷氨酰胺和谷氨酸这两种氨基酸成分在太赫兹吸收光谱中表现出不同的特征峰, 可用于定性鉴别。其次, 对黄小米中混合的不同质量比例氨基酸样品太赫兹光谱数据, 分别构建 PLSR 和 iPLS 回归模型, 预测混合样品中氨基酸含量, 结果表明通过最优化光谱间隔, iPLS 效果较 PLS 更佳, RMSE 达到  $0.39\% \pm 0.02\%$ ,  $R^2$  达到 0.99。闫微等<sup>[51]</sup>利用太赫兹时域光谱技术, 测量了全反式  $\beta$ -胡萝卜素试剂在 0.5~3.0 THz 波段的太赫兹透射光谱, 并研究了其太赫兹光谱特性, 进一步借助密度泛函理论进行仿真, 实现对全反式  $\beta$ -胡萝卜素太赫兹特征峰指认与验证, 研究结果不仅为进一步研究有机分子在太赫兹波段的光谱特征和响应原理提供了很好的借鉴, 也为有机物太赫兹光谱的理论研究奠定了基础。Naito 等<sup>[52]</sup>采集了牛奶样品的衰减全反射太赫兹光谱, 并通过传统方法分析了牛奶营养成分(脂肪、总固形物、乳糖、牛奶蛋白、体细胞)的含量, 利用 PLS 建立光谱数据与牛奶内部营养成分含量的关系, 结果表明太赫兹技术在牛奶营养成分定量预测中的可行性。Suhandy 等<sup>[53]</sup>利用太赫兹光谱对维生素 C 样本进行定量分析, 重点分析特征选择方法对于模型精度的影响, 结果表明, 利用 iPLS 方法进行特征选择后建立定量分析模型, 相较于利用全波段建立模型, SEP 提高 2.146%~1.490%。

表 1 太赫兹光谱处理方法及其在农产品品质检测中的研究汇总  
Table 1 Summary of studies about THz spectroscopy for agr-food quality evaluation

用途	目标物	频率/THz	太赫兹光谱类型	预处理方法	方法	结果	参考文献
定性	地沟油与健康食用油	0.2~1.3	透射式 THz-TDS	无	PCA SVM	正确率 100%	[43]
	奶制品添加脂肪粉	0.1~1.5	THz-TDS	Savitzky-Golay 平滑	SVM-DA	正确率 88.62%	[24]
	三氯杀螨砒、敌百虫、亚胺硫磷和六氯苯(农药)	0.4~2.2	透射式 THz-TDS	无	PCA SVM	正确率 100%	[35]
	转基因大米种子鉴别	0.5~1.5	反射式 THz 光谱成像系统	一阶求导 二阶求导 SNV	PCA LS-SVM PCA-BPNN RF	正确率 96.67%	[28]
	转基因棉花种子识别	0.2~1.2	透射式 THz-TDS	无	MPGA-SVM DT KNN LDA	正确率 86.5%~99%	[32]
定量	DBP-乙醇溶液	0.25~1.25	透射式 THz-TDS	无	单变量回归	相对误差 1.71%~12.6%	[44]
	小麦粉中添加滑石粉	0.2~1.5	THz-TDS	无	PLS	$r$ : 0.993 9 RMSE: 1.48%	[42]
	黄小米中氨基酸	0.3~1.9	透射式 THz-TDS	AsLS 基线校正	PLS iPLS	RMSE: 0.39 $\pm 0.02$	[25]
	牛奶中脂肪、总固形物、乳糖、牛奶蛋白、体细胞	20~440 $\text{cm}^{-1}$	THz-ATR	无	PLS	RMSE: 0.27~0.39 $R^2$ : 0.67~0.80	[52]
	盐酸四环素(抗生素)	0.4~2.0	THz-TDS	Dixon 检验 学生化残差	PLS	$r$ : 0.991 9 RMSE: 2.23% RPD: 7.87	[38]
	花生油中的黄曲霉毒素 B1	0.3~1.7	透射式 THz-TDS	一阶求导 二阶求导	PLS SMLR	$r$ : 0.930 9 RMSE: 27.7 ppm	[41]

### 3 结 论

作为一个新兴的光谱检测手段,太赫兹技术在农产品品质检测领域还处于起步阶段,已往实验中多以纯物质研究为主,直接利用完整农产品进行检测的应用较为少见,为了实现农产品品质快速无损检测,太赫兹技术仍然面临着一些亟待解决的问题:

(1) THz 辐射与生物分子内部和相互间作用的理论解析还不很明确,继续加强从微观角度对分子的太赫兹波吸收量化计算理论的研究,有助于揭示分子结构差异对太赫兹光谱的影响,指认特征峰。密度泛函理论(density functional theory, DFT)是最常用的特征光谱理论分析方法。

(2) 明确测量条件对测量精度产生的影响,进一步优化测量条件。如极性液体(水)对太赫兹波有强烈的吸收,对于

水分含量较大的样品,厚度一般不能超过 1 mm;另外,当样品的颗粒尺寸与太赫兹波的波长接近或可相比拟时,发生较强散射效应,造成太赫兹波强度的衰减,通常可以利用数学分析方法降低散射效应带来的影响。

(3) 加强 THz 光谱谱图解析技术和数据分析方法研究,提高检测灵敏度和准确度。目前太赫兹光谱处理方法主要借鉴近红外光谱处理方法,未开展针对太赫兹光谱数据的特异性研究,数据分析方法相对集中。另外,在建模过程中,往往面对高维小样本数据,此时如何确保模型的准确性和泛化能力等问题需要深入研究。近年来随着机器学习、深度学习等人工智能领域研究增温,已有研究文献将回归分类、特征降维领域最新成果应用到光谱分析领域<sup>[54-55]</sup>,这对太赫兹光谱分析也带来了启示。寻找更有效的数学模型去除原始信号的噪声,提高信噪比,以便从太赫兹信号中提取更多的有用信息。

(4) THz 光谱系统软硬件改进。通过研发新的发射和探测器件和方法,降低成本、拓宽 THz 波的动态范围和信噪比、提高灵敏度。研究表明,利用超材料可以有效增强信号强度,提高太赫兹光谱灵敏度<sup>[15, 56]</sup>。

尽管存在诸多限制,但随着仪器器件软硬件水平的提

高,以及人们对 THz 辐射与物质分子作用物理机制的研究深入,THz 技术在农产品品质检测领域将会加速发展,逐渐由实验室应用走向工业级在线应用,为保障人们健康生活发挥作用。

## References

- [ 1 ] Wang K, Sun D W, Pu H, et al. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 67: 207.
- [ 2 ] Yang Y, Zhuang H, Yoon S C, et al. *Food Chemistry*, 2018, 244: 184.
- [ 3 ] Ai Y J, Liang P, Wu Y X, et al. *Food Chemistry*, 2018, 241: 427.
- [ 4 ] Markiewicz-Keszycka M, Cama-Moncunill X, Casado-Gavaldà M P, et al. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 65: 80.
- [ 5 ] Temiz H T, Tamer U, Berkkan A, et al. *Talanta*, 2017, 167: 557.
- [ 6 ] Kamruzzaman M, Makino Yoshita S. *Anal. Chim. Acta*, 2015, 853: 19.
- [ 7 ] Yaseen T, Sun D W, Cheng J H. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 62: 177.
- [ 8 ] Nielsen M S, Lauridsen T, Christensen L B, et al. *Food Control*, 2013, 30(2): 531.
- [ 9 ] Marcone M F, Wang S, Albabish W, et al. *Food Research International*, 2013, 51(2): 729.
- [10] Pickwell E Wallace V P. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(17): R301.
- [11] YANG Guang-kun, YUAN Bin, XIE Dong-yan, et al(杨光银, 袁斌, 谢东彦, 等). *Laser & Infrared(激光与红外)*, 2011, (4): 376.
- [12] DAI Ning, GE Jin, HU Shu-hong, et al(戴宁, 葛进, 胡淑红, 等). *Journal of China Academy of Electronics and Information Technology(中国电子科学研究院学报)*, 2009, (3): 231.
- [13] LI Hai-tao, WANG Xin-ke, MU Kai-jun, et al(李海涛, 王新柯, 牧凯军, 等). *Laser & Infrared(激光与红外)*, 2007, (9): 876.
- [14] Walther M, Plochocka P, Fischer B, et al. *Biopolymers*, 2002, 67(4-5): 310.
- [15] Xu W, Xie L, Zhu J, et al. *Food Chem.*, 2017, 218: 330.
- [16] Redo-Sanchez A, Salvatella G, Galceran R, et al. *Analyst*, 2011, 136(8): 1733.
- [17] Xu W, Xie L, Ye Z, et al. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 11115.
- [18] LI Xiang-jun, YANG Xiao-jie, LIU Jian-jun(李向军, 杨晓杰, 刘建军). *Journal of Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光)*, 2015, (1): 135.
- [19] Shiraga K, Ogawa Y, Kondo N, et al. *Food Chem.*, 2013, 140(1-2): 315.
- [20] Jepsen P U, Cooke D G, Koch M. *Laser & Photonics Reviews*, 2011, 5(1): 124.
- [21] Hu B, Nuss M. *Opt. Lett.*, 1995, 20(16): 1716.
- [22] Chen Z, Zhang Z, Zhu R, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 167: 1.
- [23] Qin B, Li Z, Luo Z, et al. *Optical and Quantum Electronics*, 2017, 49(7): 244.
- [24] Liu J. *Optical and Quantum Electronics*, 2017, 49(1): 1.
- [25] Lu S, Zhang X, Zhang Z, et al. *Food Chem.*, 2016, 211: 494.
- [26] Zou Y, Sun P, Liu W. *International Conference on Infrared. Millimeter and Terahertz Waves*, 2015.
- [27] Chen T, Li Z, Mo W. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2013, 106: 48.
- [28] Liu W, Liu C, Hu X, et al. *Food Chem.*, 2016, 210: 415.
- [29] Ge H, Jiang Y, Lian F, et al. *Food Chem.*, 2016, 209: 286.
- [30] Ma Y, Wang Q, Li L. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 117: 7.
- [31] HU Xiao-hua, LIU Wei, LIU Chan-hong, et al(胡晓华, 刘伟, 刘长虹, 等). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报)*, 2017, (9): 302.
- [32] Qin B, Li Z, Chen T, et al. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2017, 142: 576.
- [33] Suhandy D, Yulia M, Ogawa Y, et al. *IEEE/SICE International Symposium on System Integration*, 2012, 6(6): 202.
- [34] Maeng I, Baek S H, Kim H Y, et al. *J. Food Prot.*, 2014, 77(12): 2081.
- [35] HUANG Yi-hu, LUAN Hao-jie, LIU Shu-quan, et al(黄翼虎, 栾浩杰, 刘淑泉, 等). *Journal of Qingdao University of Science and Technology • Natural Science Edition(青岛科技大学学报 • 自然科学版)*, 2015, (5): 482.
- [36] Baek S H, Ju H K, Hwang Y H, et al. *Journal of Infrared Millimeter & Terahertz Waves*, 2016, 37(5): 486.
- [37] Butaye P, Devriese L A Haesebrouck F. *Antimicrobial Agents & Chemotherapy*, 2001, 45(5): 1374.
- [38] Qin J, Xie L, Ying Y. *Food Chem.*, 2015, 170: 415.
- [39] Qin J, Xie L, Ying Y. *Food Chem.*, 2016, 211: 300.
- [40] Qin J, Xie L, Ying Y. *Food Chem*, 2017, 224: 262.
- [41] Chen M, Xie L. *Transactions of the ASABE*, 2015, 57(6): 1793.

- [42] FU Xiu-hua, LI Wen-da, XIA Yan, et al(付秀华, 李闻达, 夏 毅, 等). Journal of the Chinese Cereals and Oils Association(中国粮油学报), 2013, (3): 110.
- [43] Zhan H, Xi J, Zhao K, et al. Food Control, 2016, 67: 114.
- [44] ZHANG Fang, LIU Li-ping, SONG Mao-jiang, et al(张 放, 刘丽萍, 宋茂江, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2017, (3): 308.
- [45] SHEN Xiao-chen, LI Bin, LI Xia, et al(沈晓晨, 李 斌, 李 霞, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报), 2017, (S1): 288.
- [46] Liu J, Li Z, Hu F, et al. Journal of Applied Spectroscopy, 2015, 82(1): 104.
- [47] Liu J, Luo J, Li P, et al. Journal of Applied Spectroscopy, 2017, 84(2): 346.
- [48] Lee Y K, Choi S W, Han S T, et al. J. Food Prot., 2012, 75(1): 179.
- [49] Ok G, Kim H J, Chun H S, et al. Food Control, 2014, 42: 284.
- [50] Shin H J, Choi S-Wok G. Food Chemistry, 2018, 245: 282.
- [51] YAN Wei, MA Miao, DAI Ze-lin, et al(闫 微, 马 森, 戴泽林, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2017, (3): 037801.
- [52] Naito H, Ogawa Y, Shiraga K, et al. IEEE/SICE International Symposium on System Integration, 2011: 192.
- [53] Suhandy D, Yulia M, Ogawa Y, et al. Engineering in Agriculture, Environment and Food, 2013, 6(3): 111.
- [54] Liu H, Shi T, Chen Y, et al. Remote Sensing, 2017, 9(1): 29.
- [55] Ren H, Lin W, Shi W, et al. Analytical Letters, 2014, 47(15): 2548.
- [56] Xie L, Gao W, Shu J, et al. Sci. Rep., 2015, 5: 8671.

## Progress in Terahertz Technique for Quality Inspection of Agro-Food Products

LUO Na<sup>1,2</sup>, WANG Dong<sup>1,2</sup>, WANG Shi-fang<sup>1,2</sup>, HAN Ping<sup>1,2\*</sup>

1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China

2. Risk Assessment Lab for Agro-Products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China

**Abstract** The safety and quality of agro-food has attracted increasing attentions. Due to the problems of traditional detection methods, such as being time-consuming, operation complicated, solvent-consuming and high-cost, it is essential to develop rapid and non-destructive detection methods. Terahertz (THz), which lies between the mid-infrared and microwave ranges, has unique properties such as transient, transmission, broadband, coherence and low-energy. THz wave can indicate structures and characteristics of many biomolecules, and be used in the quantitative and qualitative analysis of organic biomolecules as “fingerprint”. Therefore, compared with other spectroscopy techniques such as NIR, Raman and X-ray, THz has become an extremely competitive tool for agri-food products inspection. In this paper, the characteristics of THz wave and the principles of THz spectroscopy and imaging technique were introduced at first. Then THz data analysis process and the commonly used methods in its main steps were given, in which the quantitative and qualitative model construction and evaluation were emphatically introduced. Thirdly, the application and research progress of THz technique in the agro-food quality inspection which contains the detection of pesticide residues, antibiotic, toxins, identification of adulteration, transgenic agro-food and foreign body, and prediction of the content of nutrient contents were discussed. Finally, the challenges that THz technique in the agro-food quality detection has to face were discussed systematically, based on which the research directions were pointed out, and the future outlook for THz technique was also discussed. The published literatures have indicated that THz technique is an effective solution in the agro-food quality inspection, especially THz wave can penetrate many commonly used nonpolar dielectric materials, which gives it superiorities in detection of packaged agro-food products. With the development of information technology, such as machine learning and intensive learning, on one hand, the THz data analysis technique needs to be strengthened. Through data self-learning, we can reveal the scientific rule from the data point of view, and build an analytical model with higher accuracy, lower computation cost, stronger real-time performance and better generalization ability. On the other hand, based on molecular vibration theory and combined with knowledge of chemistry and Physics, the mechanism of the terahertz spectroscopic characteristics is studied, which can be used in the model construction. Thereby through the combination of these two sides, the soft power of the terahertz will be improved. Meanwhile developing cost-effective and portable THz spectrometer with high sensitivity is a future research trend. It is expected that the application of terahertz technique will gradually begin from the laboratory state to the engineer application.

**Keywords** Terahertz spectroscopy; THz imaging; Agro-food products quality; Non-destructive detection

\* Corresponding author

(Received Jan. 31, 2018; accepted May 10, 2018)

## 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2019 年仍为月刊,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。

2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。

3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。

4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。

5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

### 稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。

2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。

3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。

4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。

5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。

6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。

7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。

8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

### 稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。

2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。

3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。

4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070

e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com