

太赫兹波谱技术在食品掺假检测中的研究进展

张仲雄^{1, 2, 3}, 张东莉⁴, 田世杰^{1, 2, 3}, 方世言^{1, 2, 3},
赵艳茹^{1, 2, 3*}, 赵娟^{1, 2, 3}, 胡瑾^{1, 2, 3*}

1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西 杨凌 712100
2. 农业农村部农业物联网重点实验室, 陕西 杨凌 712100
3. 陕西省农业信息感知与智能服务重点实验室, 陕西 杨凌 712100
4. 西北农林科技大学生命科学院, 陕西 杨凌 712100

摘要 近年来食品掺假事件频繁发生, 对食品安全领域产生巨大挑战, 食品掺假问题已成为人们关注的焦点和讨论的热点, 因此实现食品掺假的快速、准确以及无损检测对保障食品质量和安全具有重要意义。随着新食品原料、新添加剂以及新型食品加工技术不断涌现, 使得食品掺假问题呈现技术化、隐形化、多样化等特征, 食品中掺假对象的鉴别技术面临更严峻的挑战。目前一些现代检测技术可针对食品掺假问题进行有效检测, 如高效液相色谱法、稳定碳同位素比值法等, 然而由于需对样品进行复杂预处理、检测仪器操作技术要求较高等原因, 使其针对现有的食品掺假检测存在一定的局限性, 因此寻求一种新型的、灵敏度高的以及具有指纹特性的无损检测技术进行现有食品掺假检测成为关键。太赫兹(Terahertz, THz)波谱是指频率在 0.1~10 THz 之间的电磁波, 具有微波和红外双重特性, 其中包括指纹特性、相干性、安全性等。由于物质中大部分有机大分子之间弱相互作用、骨架振动、偶极子的旋转和振动跃迁频率与太赫兹波谱相对应, 使得太赫兹技术在食品掺假检测应用领域蕴含着巨大的潜力。首先阐述了太赫兹波谱技术用于物质检测的原理; 重点综述了太赫兹波谱技术在食品掺假检测方面的最新研究进展, 具体以转基因食品鉴别、食品原产地鉴别、乳制品掺假检测、蜂蜜掺假检测及其他食品掺假检测进行综述; 其次分析了目前太赫兹波谱技术在食品掺假检测方面所存在的问题, 如水分吸收、散射效应等影响; 最后展望了太赫兹波谱技术在食品掺假检测方面的应用前景, 如开发低成本的太赫兹源和探测器以促进太赫兹技术普及应用、将机器学习算法用于太赫兹波谱建模分析以提高模型精度和分析速度、与其他现代检测技术结合使用以实现检测技术间优势互补等; 以期开展太赫兹波谱技术在食品掺假检测方面研究提供参考和指导。

关键词 太赫兹时域光谱; 光谱检测; 食品掺假; 食品安全; 化学计量学

中图分类号: TS201.1 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1379-08

引言

食品安全一直是人们广泛关注的民生问题, 随着食品产业的快速发展, 食品掺假问题日益严重, 如“三聚氰胺”、“马肉风波”、“强生爽身粉”等食品掺假事件层出不穷^[1-2]。食品掺假是指在食品中蓄意添加有害或便宜的其他成分, 以增加食品的重量或体积, 从而降低成本, 牟取暴利, 导致食品营养成分发生改变、营养价值降低。食品掺假轻则欺骗消费者, 造成财产损失, 重则危害消费者身体健康, 引发疾病甚

至导致死亡, 还对整个食品消费市场、企业和国家经济发展产生消极影响^[3-4], 食品掺假已经成为食品安全领域最“头痛”的问题。因此开展食品中掺假对象的快速、可靠、无损检测, 对于确保食品安全、维护消费者利益以及推动国家经济发展有着重要意义。

开展食品掺假检测技术研究是保障食品安全问题的关键, 目前, 在食品掺假检测方面开展了诸多研究, 许多现代检测技术被广泛用于食品掺假检测^[5-7], 表 1 列举了目前在食品掺假中常用的检测技术, 其中基于色谱分离特性的气相/液相色谱法具有特异性强、灵敏度高等优势, 但也存在

收稿日期: 2020-05-25, 修订日期: 2020-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(31901403, 31701664)资助

作者简介: 张仲雄, 1994 年生, 西北农林科技大学机械与电子工程学院博士研究生 e-mail: zzx9519@nwsuaf.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: yrzhao@nwfufu.edu.cn; hujin007@nwsuaf.edu.cn

预处理复杂、检测效率低等不足；而基于光学特性的近红外光谱分析法具有易于操作、检测速度快、无损检测等优点，但灵敏度低、模型适用性差也成为该技术的不足。

太赫兹(Terahertz, THz)辐射一般是指频率在 0.1~10 THz 电磁辐射, 由于该光谱波段位于微波与红外光之间, 其具有电子学和光子学双重性质, 因而太赫兹光谱与其他光谱技术相比具有一些独特的性质, 如: 特征性^[8]、相干性^[9]、穿透性^[10]、安全性^[11]等, 可见将 THz 技术用于食品掺假检测成为可能。近年来半导体及超快激光技术的快速发展, 解

决了太赫兹辐射源与探测器问题, 推动了 THz 技术的应用研究, 其中在公共安全^[10]、无线通信^[12]、医学诊断^[11]、食品安全^[13]等领域具有广阔的应用前景。本文从食品掺假无损检测的角度出发, 介绍了 THz 光谱技术检测物质原理, 回顾了 THz 技术在食品安全领域的文献^[14-17], 综述了 THz 技术在转基因食品鉴别、食品原产地鉴别、乳制品掺假检测、蜂蜜掺假检测及其他食品掺假检测应用, 最后探讨了该领域目前所存在的问题及未来的研究方向。

表 1 食品掺假领域中常用的检测方法

Table 1 Commonly used detection methods in the field of food adulteration

检测对象	检测技术	优势	不足	参考文献
蜂蜜中商业糖浆掺假检测	稳定碳同位素比值分析(SCI-RA)	对于 C4 糖检测精度高	不能检测 C3 糖	[18]
蜂蜜中淀粉糖浆掺假检测	高效液相色谱法(HPLC)	可以同时检测 C4 和 C3 糖	预处理复杂、操作复杂	[19]
转基因和非转基因大豆鉴别	酶联免疫吸附法(ELISA)	灵敏度高、不需要特殊的仪器	检测成本高、操作复杂	[20]
水稻中转基因成分鉴定	聚合酶链式反应法(PCR)	灵敏度高、特异性强	产生微量污染、出现假阳性或假阴性现象	[21]
藏红花原产地来源鉴定	稳定同位素比值法(SIRM)	灵敏度高、精度高	检测成本高	[22]
特级初榨橄榄油原产地来源鉴定	气相色谱(GC)	灵敏度高、精度高	需要溶剂和样本预处理	[23]
核桃产地及品种鉴别	中红外光谱技术(MIR)	检测效率高、环保	灵敏度低	[24]
奶粉中三聚氰胺掺假检测	近红外光谱技术(NIR)	快速无损、重现性好	模型适用性低、易受基质干扰	[25]
面粉中三种掺假物质检测	拉曼高光谱成像(RHI)	重现性好、灵敏度高	检测时间长	[26]
面粉中过氧化苯甲酰和苯甲酸掺假检测	高效液相色谱法(HPLC)	灵敏度高、精度高	检测成本高、操作复杂	[27]
食用油中地沟油掺假鉴别	近红外光谱技术(NIR)	快速无损、成本低、无污染	建模复杂、灵敏度低	[28]
食用油中回收油掺假鉴别	核磁共振(NMR)	高重现性、快速无损	设备昂贵、体积大不易现场检测	[29]

1 太赫兹光谱技术检测物质原理

太赫兹光谱可分为太赫兹时域光谱和太赫兹频域光谱, 由于两种光谱的产生原理不同, 因此应用领域也有所差异: 太赫兹时域光谱(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)的频谱范围宽、检测速快, 通常适用于固体、液体样品分析; 而太赫兹频域光谱具有分辨率高、不需复杂的数据处理, 通常适用于气体样品分析。THz-TDS 是目前应用最广泛的 THz 光谱技术。图 1 为典型的 THz-TDS 系统示意图, 主要由飞秒激光发生器、THz 发射器、THz 探测器、延时控制器和检测模块等组成。其中可根据不同的检测需求和样品特性选择不同检测模块, 有透射模块、反射模块和衰减全反射模块。一般透射模块适用于散射和吸收较小的固体样品, 反射模块适用于散射和吸收较大的固体样品, 衰减全反射模块

适用于液体样品^[30]。THz-TDS 工作原理为: 飞秒激光脉冲被分束镜产生了两个相互垂直的泵浦脉冲和探测脉冲, 其中泵浦光经过反射镜、延时控制系统后入射到光导天线的基底表面上产生 THz 脉冲, THz 脉冲在检测模块中与样品相互作用后, 将携带有样品信息的 THz 脉冲经过反射镜和偏光片最终汇聚在探测器晶体上, 通过控制泵浦脉冲的时间延迟系统, 并结合电光采样、信号放大、信号转化等方法获取到样品的太赫兹时域波形信息^[31]。

使用太赫兹时域光谱仪获取的是时域光谱信息, 利用傅里叶变换将时域光谱信息转换为频域光谱信息。在获取样本的光谱数据时, 由于受环境、仪器、人为操作及样本差异等因素影响, 导致采集光谱信息中包含噪声和无关信息, 对其进行平滑、校正、归一化等预处理, 从而降低光谱信息的噪声, 提高数据的信噪比和可靠性。依据 Dorney^[32]和 Duvillaret^[33]等提出的光学参数提取模型, 利用式(1)和

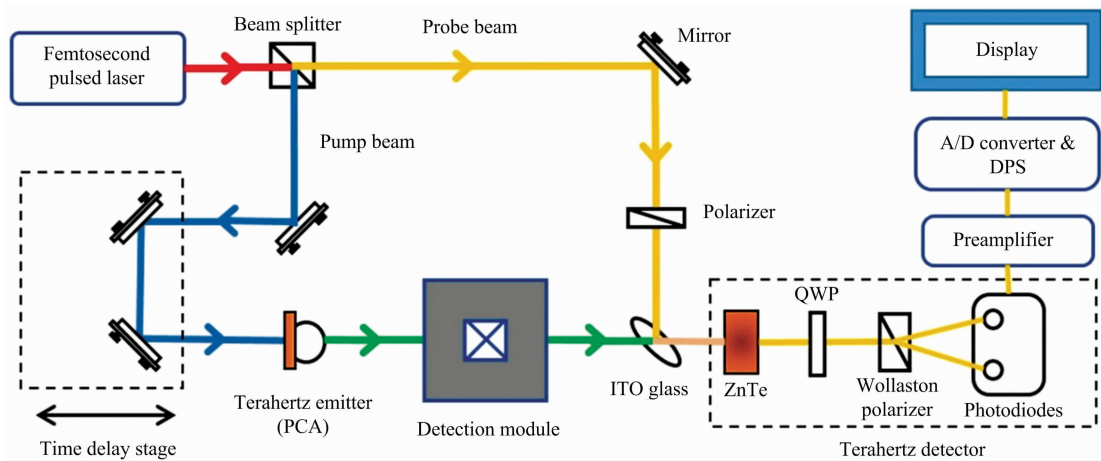
图 1 典型的 THz-TDS 系统示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of terahertz time-domain spectroscopy system

式(2)计算得到样品的吸收系数、折射率等光学参数,借助物质在太赫兹波段的指纹特性理论依据,根据光谱的特征峰位置进行物质定性定量分析。

$$n(\omega) = \frac{\Delta\phi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega) + 1]^2} \right] \quad (2)$$

其中: $n(\omega)$ 为样品折射率, $\alpha(\omega)$ 为样品吸收系数, $\rho(\omega)$ 是样品信号与参考信号的振幅比, $\Delta\phi(\omega)$ 是样品信号与参考信号的相位差, ω 是角频率, c 是真空中光速, d 是样品厚度。

2 太赫兹波谱技术在食品掺假检测中的应用研究

食品掺假是指在食品中故意添加有害或廉价的其他成分,以增加食品的重量或体积,从而降低成本,牟取暴利,导致食品营养成分发生改变、营养价值降低,最终对消费者造成经济损失或对健康产生威胁^[34-35],以下将从太赫兹光谱技术在转基因食品鉴别、食品原产地鉴别、乳制品掺假检测、蜂蜜掺假检测以及其他食品掺假检测的最新应用研究进行综述。

2.1 转基因食品鉴别研究

随着转基因技术的不断普及应用,转基因食品种类越来越丰富,其存在的潜在风险引起了消费者的广泛重视。尽管人们对转基因食品的安全性存在很大争议^[36-37],但考虑消费者对转基因食品具有知情权和选择权,因此对转基因食品的快速有效鉴别具有重要意义。Liu 等^[38]通过光电采样方法研究了 THz 光谱中四种转基因食品的光学特性,数据分析发现转基因玉米、转基因水稻、转基因大豆和转基因马铃薯在 0.2~2.5 THz 范围内都有吸收,且吸收特性明显,这些吸收特征信息可作为转基因食品鉴定的指纹。Chen 等^[39]探究了运用 THz 光谱结合化学计量学方法对转基因和非转基因甜菜进行鉴别,并采用主成分分析(principal components analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析(partial least squares dis-

crimination analysis, PLS-DA)等不同的化学计量学方法,其中 PLS-DA 方法分类效果最好,转基因和非转基因甜菜分类准确率均为 100%。此外,将 THz 技术用于转基因食用油的鉴别也引起了人们的关注,Liu 等^[40]根据棉籽油理化质量参数,并结合 THz 光谱和化学计量学,提出了一种快速鉴别转基因和非转基因棉籽油的技术,其中 PLS-DA 方法的正确识别率达 97%,该技术可以代替传统的鉴别方法。Liu 等^[41]将 THz 光谱和加权线性鉴别分析(weighted linear discriminant analysis, WLDA)相结合的方法对转基因和非转基因茶油进行鉴别,通过对比连续投影算法(successive projection arithmetic, SPA)和 PLS 两种不同的变量选择方法对判别模型性能影响,最终结果表明 SPA-WLDA 模型比 PLS-WLDA 模型具有更高的分类精度。

上述研究表明 THz 光谱与化学计量学相结合是鉴别转基因食品的有效方法。尽管可以对部分转基因和非转基因食品进行很好地鉴别,但由于实验中使用的样品种类和数量有限,是否可以对其他转基因食品进行掺假鉴别还需要不断去研究。

2.2 食品原产地鉴别研究

由于地理气候的影响使得同样的农产品在不同的产地品质差异较大,导致价格相差甚远,很多经销商为了获取更大的商业利益,往往会以此充彼、以次充好的掺假,其中橄榄油、中草药、香料等易发生原产地掺假^[42],严重影响着消费者的利益。Li 等^[43]提出了一种用于识别绿茶原产地的结构化模型,利用 THz-TDS 光谱技术对浙江龙井茶、云南毛峰茶、广西香碧螺茶、四川竹叶青茶四种不同产地的绿茶进行光谱分析,构建的遗传-支持向量机(genetic algorithm-support vector machine, GA-SVM)模型可以有效地识别绿茶的原产地,其中正确识别率高达 96.25%。Liang 等^[44]对内蒙古、山西、陕西不同地区黄芩用 THz 光谱进行分析,首先通过 PCA 法进行特征提取,根据提取特征结果建立基于 SVM 算法的不同产地黄芩分类模型,实验结果表明,THz-TDS 光谱技术结合 PSO-SVM 模型可以有效识别黄芩的不同产地,识别率为 95.56%,该研究为其他中草药原产地鉴别

提供了参考。Liu 等^[45]用 THz 光谱系统研究了快速鉴别四种不同原产地的特级初榨橄榄油的可行性,发现四种不同产地的特级初榨橄榄油的脂肪酸成分和吸收光谱有明显差异,对比分析了最小二乘-支持向量机(LS-SVM)、BP 神经网络(back propagation neural network, BPNN)、PCA 等不同化学计量学方法的分类效果,当 LS-SVM 和 GA 结合时,分类准确率为 96.25%。

上述文献表明 THz 技术为不同产地食品真伪鉴别提供了一种新的解决方案,从而有效保护食品的真实性,防止消费者被欺骗,尤其在中药材鉴别方面具有广阔的应用前景,但由于检测成分的复杂性,使得 THz 频谱吸收特征谱之间存在相互重叠而没有明显的特征峰,通过借助化学计量学方法进行光谱信息挖掘是目前解决这一问题的关键。

2.3 乳制品掺假检测研究

乳制品中富含蛋白质、脂肪酸和矿物质等物质是婴儿和老人进行营养补充、增强身体抵抗力主要来源^[46];但商家为获取更多利润,在奶粉中加入三聚氰胺等富氮有害物质以提高蛋白质含量,对消费者健康产生了严重威胁^[47]。Hwang 等^[48]使用 THz-TDS 光谱仪,获取了三聚氰胺的特征吸收峰,并借助密度泛函理论分析三聚氰胺的振动模式,发现在 2.2、2.37 和 2.61 THz 处有强吸收峰,但与理论计算结果相比出现红移现象,探究其原因,导致红移现象主要来自温度效应的影响,证明了 THz 吸收峰是由分子振动所产生的,为 THz 技术对三聚氰胺检测提供了理论依据。Baek 等^[49]探究了用 THz 光谱及成像技术检测食品中三聚氰胺的可行性,使用 THz-TDS 光谱仪获得了不同食品中掺入三聚氰胺混合物的 THz 光谱和图像,发现在不同的食品中三聚氰胺的特征吸收峰分别位于 2.2、2.26 和 2.6 THz。Sun 等^[50]以 THz 光谱技术和相关性分析法对奶粉中三聚氰胺的非法添加进行快速、无损检测,发现吸收系数在 2.04 THz 处有最大吸收峰,且随着三聚氰胺的浓度增加而增加,并对比了全光谱的 PLS 模型与特征光谱的 MLR 模型对三聚氰胺浓度的预测效果,结果表明 MLR 预测效果较好,其中相关系数和均方根误差分别为 0.97% 和 1.38%。

上述研究表明 THz 光谱结合化学计量学可以对奶粉中的三聚氰胺非法添加物进行定性定量分析,且 THz 光谱在 2.2、2.27 和 2.61 THz 处对食品中的三聚氰胺具有很好的识别能力,但由于实验环境及样本差异性,会出现吸收峰的红移现象。

2.4 蜂蜜掺假检测研究

蜂蜜因其营养价值和药用特性而被认为是一种天然的高质量食品,含有糖类、蛋白质、游离氨基酸等多种对人体有益的物质^[51-52],深受消费者青睐。但蜂蜜掺假现象日益严重,严重影响了蜂蜜产业的发展,在蜂蜜中掺入高果糖浆、淀粉糖浆、转化糖浆等低成本的食用糖浆成为市场上常见的蜂蜜掺假手段。研究发现 THz 光谱提供了大量有关糖类分子间相互作用信息^[53],这为 THz 技术开展蜂蜜掺假检测研究提供了理论依据,借助数据分析方法,提取光谱中所隐含的物质成分信息,建立 THz 光谱与物质间的分析模型。Liu 等^[54]利用 THz 光谱技术结合化学计量学方法,探究了检测

相思蜂蜜中掺入高果糖浆含量的可行性,并建立相思蜂蜜中高果糖浆含量的 PLS 预测模型,其中 RMSEP 和 RMSEC 比值为 1.116 9,说明该模型对蜂蜜中高果糖浆具有良好鉴别能力。由于不同的蜂蜜的营养成分有所差异,使得价格相差甚远。Liu 等^[55]采用 THz-TDS 衰减全反射光谱对枸杞蜂蜜、荆花蜂蜜和相思蜂蜜进行鉴别,并对比了 PCA 和 PLS-DA 模型对结果的影响,最终结果表明在 0.5~1.5 THz 频率范围内 PLS-DA 模型验证集准确度为 88.46%,可实现不同种类的蜂蜜鉴定。Liu 等^[56]提出了 THz 光谱法来确定掺假相思蜂蜜中的转化糖浆比例,选用吸收系数、吸收系数斜率和吸收系数面积三个不同的太赫兹光谱特征数据建模分析,研究结果表明无论是 Logistic 回归模型还是多元线性回归模型,使用吸收系数面积特征数据可以提高预测模型的精度和鲁棒性。

目前 THz 技术在蜂蜜掺假检测处于探索阶段,研究了应用较少,上述文献表明 THz 光谱技术可以检测蜂蜜掺假问题,其中在定性鉴别方面具有较好的效果,但对于定量分析方面相对较差,可能是因为蜂蜜中含有水、维生素、生物类黄酮等多种复杂成分所引起的。

2.5 其他食品掺假检测研究

为改善面粉的色泽、延长面粉的保质期、增加面粉重量等问题,不少面粉厂在面粉中掺入大量的滑石粉、过氧化苯甲酰和苯甲酸等物质,长期食用对人体健康造成严重威胁^[57]。Sun 等^[58]将广义回归神经网络(generalized regression neural network, GRNN)、BPNN 机器学习算法与 THz 技术相结合,用于快速测定面粉中苯甲酸含量,发现吸收系数在 1.94 THz 时表现出最大吸收峰,且吸收峰随着苯甲酸含量的增加而增加,与 BPNN 模型相比,GRNN 模型无论在苯甲酸含量预测的准确性还是分析速度方面都更具有优势。食用油是人体营养和能量的重要来源^[59],向食用油中掺入地沟油等对人体有害的回收油,严重危害了消费者的身体健康和市场经济的健康发展。Liu 等^[60]设计了一种新型的 THz 吸收器用于鉴别地沟油和食用油,当在吸收器间隙中加入不同的油时,吸收器的响应峰出现不同的红移,根据不同的红移程度,可以有效地识别出不同的油。Zhan 等^[61]利用 THz-TDS 光谱技术对 8 种食用油和地沟油进行检测,并采用 PCA 和 SVM 对食用油和地沟油进行分类识别,结果发现食用油和地沟油的吸光度谱存在差异,且 SVM 分类精度为 100%。为有效区分优质大米中是否掺入劣质大米,Li 等^[62]通过 THz 光谱和 3 种类模式识别算法对五种不同混合比例的大米进行检测和分析。结果表明:经一阶导数预处理的 SVM 模型在预测集中的准确性高达 97.33%,THz 技术可以作为鉴定大米掺假的有效工具。Jepsen 等^[63]尝试使用 THz-TDS 技术检测商业酒精饮料和白酒中的酒精浓度,这为白酒掺假检测方面提供了新的解决方案。

将 THz 光谱技术用于面粉掺假、食用油掺假、大米等其他食品掺假方面是可行的,但随着掺假成分的复杂化、掺假技术的多样化,对 THz 光谱技术在食品掺假检测方面提出了更高的要求与挑战。表 2 整理了以上 THz 光谱技术在食品掺假检测方面的相关文献。

表 2 太赫兹光谱技术在食品掺假检测方面的对比分析
Table 2 Comparative analysis of terahertz spectroscopy in food adulteration detection

研究方向	检测对象	太赫兹频率 /THz	分析方法	检测结果	参考文献
转基因食品鉴别研究	转基因和非转基因甜菜鉴别	0.2~1.2	PCA, PLS-DA	正确识别率 100%	[39]
	转基因和非转基因棉籽油鉴别	0.1~1.5	SPA-LDA, PLS-DA	正确识别率 97%	[40]
	转基因和非转基因山茶油鉴别	0.1~1.5	SPA, PLS, WLDA	正确识别率 97%	[41]
食品原产地鉴别研究	绿茶原产地鉴别	0.2~1	PCA, GA-SVM	正确识别率 96.25%	[43]
	黄芪原产地鉴别	0.2~1.7	PSO-SVM, GA-SVM	正确识别率 95.56%	[44]
	特级初榨橄榄油原产地鉴别	0.1~4	LS-SVM, BPNN, GA, PCA	正确识别率 96.25%	[45]
乳制品掺假检测研究	面粉、奶粉、巧克力粉中三聚氰胺掺假检测	0.1~3	LR	LOD<13.12% R ² >0.913	[49]
	奶粉中三聚氰胺掺假检测	0.75~2.73	PLS, MLR	R _p : 0.97 RMSEP: 1.38%	[50]
蜂蜜掺假检测研究	相思蜂蜜中高果糖浆掺假检测	0.5~3.5	PLS	R _p : 0.9207 RMSEP: 0.108	[54]
	相思蜂蜜中转化糖浆掺假检测	0.5~5.0	SLR, MLR	R _p : 0.985 RMSEP: 3.201	[56]
面粉掺假检测研究	面粉中苯甲酸掺假检测	1.6~2.8	GRNN, BPNN	R _p : 0.85 RMSEP: 0.10%	[58]
食用油掺假检测研究	食用油中地沟油掺假检测	1.6~2.8	PCA, SVM	正确识别率 98%	[60]
大米掺假检测研究	优质大米中劣质大米掺假检测	0~6.4	PCA, PLS-DA, BPNN, SVM	正确识别率 97.33%	[63]

3 太赫兹波谱技术在食品掺假检测方面存在的问题

近年来, THz 波谱技术凭借其独特的光谱特性, 在食品安全领域中开展了诸多食品掺假检测研究, 对保障食品安全发挥着重要作用, 但同时也存在如下局限性:

(1) 由于极性液体中分子的转动和振动对 THz 光谱有强烈的吸收, 其中液态水的太赫兹吸收系数为 230 cm^{-1} [64], 而食品中绝大多数掺假检测对象都含有水分, 导致 THz 技术在食品掺假检测中受到很大限制。

(2) 通常在使用 THz 仪器中, 为了防止空气中水蒸气对检测结果产生影响, 需将检测光路系统置于充有氮气的封闭环境中, 大量的氮气消耗增加了检测成本; 此外 THz 仪器对检测环境的要求较高, 环境的不稳定将会对测量结果的精度、可重复性等造成一定的影响。

(3) 由于掺假检测样品的不均匀性、形状不规则等影响, 当固体的粒径与 THz 波长相当时, 散射效应对 THz 光谱有很大的影响。

4 总结与展望

与电学检测技术、生物传感器检测技术、色谱法等现代检测技术相比, THz 光谱技术作为一种新兴发展的光谱检测技术, 目前在食品掺假检测领域还处于探索阶段, 未来在食品掺假检测方面的研究可能涉及以下几个方面:

(1) 解决水分对 THz 光谱检测的影响, 目前已有研究通过增加辐射功率、采用衰减全反射模块、薄层透过式等方法来消除水分的影响, 然而还是无法从根本上解决水分对 THz 光谱的吸收问题, 因此突破水分对 THz 吸收瓶颈将成为今后 THz 技术在食品安全检测方面所攻克的难题之一。

(2) 目前太赫兹源和探测器是直接导致 THz 光谱检测设备价格昂贵的主要原因, 因此未来开发可用于便携式太赫兹光谱仪中低成本的太赫兹源和探测器, 能够有效降低 THz 仪器成本, 从而有助于 THz 技术在食品安全检测领域的推广与应用。

(3) THz 光谱技术需结合化学计量学方法才能够建立有关物质的定性定量分析模型, 随着检测对象成分的复杂性和检测数据维度的不断增加, 传统化学计量分析方法的准确性和分析速度已不能满足实际需求; 考虑将新兴的人工智能算法与 THz 技术相结合进行数据分析, 建立通用性强、精度高、耗时少的模型将成为今后交叉学科研究的热点。

(4) 每种检测技术都有各自的优势与不足, 尝试将 THz 波谱技术与其他现代检测技术结合使用, 实现多种检测技术间优势互补, 提高检测精度、满足实际生产需求, 这也是 THz 技术在食品安全检测方面的另一个发展方向。

综上所述, 尽管目前 THz 技术在理论和技术上存在诸多不足, 但未来随着 THz 技术的快速发展与基础理论研究的不断深入, THz 技术将会成为食品检测领域中一种广泛使用的食品掺假检测技术, 为相关食品掺假检测机构提供技术支持, 并不断满足食品掺假检测的新要求, 从而有效地保障食品安全。

References

- [1] Li Q, Song P, Wen J. *Current Opinion in Food Science*, 2019, 30: 79.
- [2] Li J, Cui N, Liu J. *Global Health Promotion*, 2017, 24(3): 75.
- [3] Gizaw Z. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 2019, 24(1): 68.
- [4] Spink J, Ortega D L, Chen C, et al. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 62: 215.
- [5] Medina S, Pereira J A, Silva P, et al. *Food Chemistry*, 2019, 278: 144.
- [6] Mai Z, Lai B, Sun M, et al. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 2019, 18(8): 1771.
- [7] Hong E, Lee S Y, Jeong J Y, et al. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(12): 3877.
- [8] Moon K, Do Y, Park H, et al. *Scientific Reports*, 2019, 9: 16915.
- [9] Kang B, Lee S, Kim W, et al. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(15): 1707195.
- [10] Knipper R, Brahm A, Heinz E, et al. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2015, 5(6): 999.
- [11] Danciu M, Alexa-Stratulat T, Stefanescu C, et al. *Materials*, 2019, 12(9): 1519.
- [12] Singhal S. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2019, 61(10): 2366.
- [13] Afsharinejad A, Davy A, Naftaly M. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters*, 2017, 14(5): 636.
- [14] Gowen A A, O'Sullivan C, O'Donnell C P. *Trends in Food Science & Technology*, 2012, 25(1): 40.
- [15] Wang K, Sun D, Pu H. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 67: 93.
- [16] Wang C, Qin J Y, Xu W D, et al. *Transactions of the ASABE*, 2018, 61(2): 411.
- [17] Afsah Hejri L, Hajeb P, Ara P, et al. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(5): 1563.
- [18] Guler A, Kocaokutgen H, Garipoglu A V, et al. *Food Chemistry*, 2014, 155: 155.
- [19] Wang S, Guo Q, Wang L, et al. *Food Chemistry*, 2015, 172: 669.
- [20] Lu M, Jin Y, Ballmer-Weber B, et al. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 112: 216.
- [21] Nakamura K, Akiyama H, Kawano N, et al. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2618.
- [22] Wakefield J, McComb K, Ehtesham E, et al. *Food Control*, 2019, 106: 106699.
- [23] Melucci D, Bendini A, Tesini F, et al. *Food Chemistry*, 2016, 204: 263.
- [24] HE Yong, ZHENG Qi-shuai, ZHANG Chu, et al(何 勇, 郑启帅, 张 初, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(9): 2812.
- [25] Scholl P F, Bergana M M, Yakes B J, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(28): 5799.
- [26] Lohumi S, Lee H, Kim M S, et al. *Biosystems Engineering*, 2019, 181: 103.
- [27] Mu G, Liu H, Gao Y, et al. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2012, 92(4): 960.
- [28] Zhou Y, Liu T, Li J, et al. *Analytical Methods*, 2015, 7(6): 2367.
- [29] Efenberger-Szmechtyk M, Nowak A, Kregiel D. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(10): 1747.
- [30] Qin J, Ying Y, Xie L. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013, 48(6): 439.
- [31] Gallot G, Grischkowsky D. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 1999, 16(8): 1204.
- [32] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. *Journal of the Optical Society of America A: Optics Image Science and Vision*, 2001, 18(7): 1562.
- [33] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. *Applied Optics*, 1999, 38(2): 409.
- [34] Popescu R, Costinel D, Dinca O R, et al. *Food Control*, 2015, 48: 84.
- [35] Bansal S, Singh A, Mangal M, et al. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(6): 1174.
- [36] Ardebili A T, Rickertsen K. *Food Quality and Preference*, 2020, 80: 103825.
- [37] Torgersen H. *EMBO Reports*, 2004, 5: 17.
- [38] Liu J, Li Z. *Optik*, 2014, 125(23): 6867.
- [39] Chen T, Li Z, Yin X, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 153: 586.
- [40] Liu J, Mao L, Ku J, et al. *Optik*, 2017, 142: 483.
- [41] Liu J, Fan L, Liu Y, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 206: 165.
- [42] Galvin-King P, Haughey S A, Elliott C T. *Food Control*, 2018, 88: 85.
- [43] Li M, Dai G, Chang T, et al. *Applied Sciences-Basel*, 2017, 7(2): 172.
- [44] Liang J, Guo Q, Chang T, et al. *Optik*, 2018, 174: 7.
- [45] Liu W, Liu C, Yu J, et al. *Food Chemistry*, 2018, 251: 86.
- [46] Verruck S, Balthazar C F, Rocha R S, et al. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2019, 89: 95.

- [47] Li W C, Chow C F. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(12): 3897.
- [48] Hwang Y H, Noh Y H, Seo D, et al. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2015, 36(3): 891.
- [49] Baek S H, Lim H B, Chun H S. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(24): 5403.
- [50] Sun X, Zhu K, Hu J, et al. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2019, 86(4): 661.
- [51] Naila A, Flint S H, Sulaiman A Z, et al. *Food Control*, 2018, 90: 152.
- [52] Wu L, Du B, Vander Heyden Y, et al. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 86: 25.
- [53] Shiraga K, Ogawa Y, Kondo N, et al. *Food Chemistry*, 2013, 140(1): 315.
- [54] Liu W, Zhang Y, Han D. *Infrared, Millimeter-Wave, and Terahertz Technologies IV*, 2016, 10030: 100300J.
- [55] Liu W, Zhang Y, Yang S, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 196: 123.
- [56] Liu W, Zhang Y, Li M, et al. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(5): 1913.
- [57] Lusk J L, Crespi J M, Cherry J B C, et al. *Food Quality & Preference*, 2015, 40: 209.
- [58] Sun X, Liu J, Zhu K, et al. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(7): 190485.
- [59] Rosa A, Era B, Masala C, et al. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2019, 121(7): 1800502.
- [60] Liu J, Fan L, Ku J, et al. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, 48(2): 80.
- [61] Zhan H, Xi J, Zhao K, et al. *Food Control*, 2016, 67: 114.
- [62] Li C, Li B, Ye D. *IEEE Access*, 2020, 8: 26839.
- [63] Jepsen P U, Moller U, Merbold H. *Optics Express*, 2007, 15(22): 14717.
- [64] Nie P, Qu F, Lin L, et al. *Sensors*, 2017, 17(12): 2830.

Research Progress of Terahertz Spectroscopy Technique in Food Adulteration Detection

ZHANG Zhong-xiong^{1, 2, 3}, ZHANG Dong-li⁴, TIAN Shi-jie^{1, 2, 3}, FANG Shi-yan^{1, 2, 3}, ZHAO Yan-ru^{1, 2, 3*}, ZHAO Juan^{1, 2, 3}, HU Jin^{1, 2, 3*}

1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China
2. Key Laboratory of Agricultural Internet of Things, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangling 712100, China
3. Key Laboratory of Agricultural Information Awareness and Intelligent Services, Yangling 712100, China
4. College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling 712100, China

Abstract In recent years, food adulteration incidents have occurred frequently, which poses a huge threat to food safety. This problem has become the focus of people's attention and hotspots for discussion. Therefore, the realization of fast, accurate and non-destructive testing of food adulteration is of great significance for ensuring food quality and safety. With the continuous emergence of new food raw materials, additives and food processing technologies, food adulteration is being technical, invisible and diversified, bringing more severe challenges to adulterate identification. At present, there have been some new methods for effective food adulteration detection, including high-performance liquid chromatography, stable carbon isotope ratio method, etc. However, due to the complex pretreatment of the sample and the high technical requirements for the detection instrument operation, these methods' application has been limited. Hence, A new type of non-destructive technology with high sensitivity and fingerprint characteristics is necessarily required. Terahertz (THz) spectrum refers to electromagnetic waves with a frequency from 0.1 to 10 THz, between microwaves and infrared waves, which has the advantages of fingerprint characteristics, coherence, security, etc. Since the skeleton vibration, dipole rotation, and vibration transition of most macromolecules in organic substances and the weak interaction between them can be reflected in the THz spectrum. The THz technology possesses great potential in food adulteration detection. This paper elaborated THz spectroscopy technology's detection mechanism and reviewed the latest research progress of food adulteration detection by THz spectroscopy, including genetically modified foods identification, food geographical origin traceability, adulteration detection of dairy products, honey and other foods. Then, THz spectrum technology's existing application problems in food adulteration detection were analyzed, such as moisture influence, scattering influence, etc. At last, the applications of the THz spectrum technology in the food adulteration detection field prospected, such as the development of low-cost THz sources and detectors to promote the popularization and application of

terahertz technology, the use of machine learning algorithms for THz spectrum modeling and analysis to improve model accuracy and analysis speed, combination with other modern detection technologies to achieve advantageous complementarities, etc. This paper is expected to provide reference and guidance THz spectrum technology research in food adulteration detection.

Keywords Terahertz time-domain spectroscopy; Spectral detection; Food safety; Food adulteration; Chemometrics

(Received May 25, 2020; accepted Aug. 30, 2020)

* Corresponding authors

《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日