

太赫兹时域光谱在农业领域的应用研究进展

宋昌泽

西北农林科技大学葡萄酒学院 陕西省杨凌示范区 712100

摘要: 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0.1-10THz(波长0.03-3mm)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。许多分子之间弱的相互作用(氢键、范德华力等)、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。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。

关键词: 太赫兹时域光谱; 农业领域; 应用

Progress in application of THz time-domain spectroscopy in agriculture

Songchangze

Wine College of Northwest University of agriculture and forestry science and technology Shaanxi Yangling Demonstration Area 712100

Abstract: With the improvement of living standards, people put forward higher requirements for the quality of agricultural products. Traditional detection methods mainly focus on sensory, physicochemical, and microbiological tests. Due to the complexity of sample sampling and long detection time, there are high requirements for the professionalism of detection personnel. It is difficult to meet the current speed of agricultural products trading and circulation, and it is also difficult to carry out real-time detection and control over the quality of agricultural products in the growth process. THz wave is a general term for electromagnetic radiation with a frequency of 0.1-10thz (wavelength of 0.03-3mm). In the electromagnetic spectrum, between infrared and microwave, it is the cross-region of the transition from electronics to photonics. The weak interaction between many molecules (hydrogen bond, van der Waals force, etc.), the skeleton vibration of biological macromolecules, the rotation and vibration transition of dipoles, and the low-frequency vibration absorption of the crystal lattice are just in the THz band. Moreover, THz spectroscopy technology is very sensitive to detecting small differences and changes in the structure of substances and has fingerprint characteristics reflecting the structure of compounds. THz has been widely used in national defense, biomedicine, agricultural testing, and other fields, and has great potential in nondestructive testing.

Keywords: THz time-domain spectroscopy; Agriculture; application

引言:

近年来,THz时域光谱及成像技术在农业领域的应用研究也初见成效。大多数生物大分子和极性分子的振动(包括集体振动)和转动能级间距正好处于THz频段,因此农作物产品主要成分如水分、蛋白、脂肪、淀粉等

在THz谱区有较为丰富的吸收。THz时域光谱与成像技术结合可获取信息量极为丰富的三维时空数据集,不但能用于农作物样本的组织形态辨别,而且还能够实现对于农作物产品的理化成分检测和品质评价等。另外,THz的低辐射特性和穿透性相较于其他光谱技术在农业生物

样本、带包装样本的检测方面更具优势。因此THz时域光谱及成像技术目前正逐渐发展为农业领域一项极具应用潜力和应用前景的前沿分析技术,有望成为近红外光谱、X光透射等技术的有力补充。本文重点聚焦于THz时域光谱及成像技术在农作物品质检测领域的应用研究现状,深入探讨该技术在农作物种子质量评价、农作物成分分析、农作物贮藏品质判别、农产品安全检测等方面的最新进展和存在问题,并对该技术在农作物品质检测领域的应用前景和发展趋势进行展望。

1 太赫兹光谱技术的原理

太赫兹波的高频波段与光学领域的远红外波段重叠,低频波段与电磁场的毫米波波段重叠。频率范围为0.1~10THz,波长为3~30mm。不同有机分子间弱相互作用的低频振荡和吸收频率不仅反映了分子的振荡模式,而且处于能提供分子振荡模式和声子模式的太赫兹范围内。这种分子间力对多种分子的检测至关重要。太赫兹光谱可以反映各种分子的组成和形态信息,广泛用于蛋白质、氨基酸、农药、水分子等各种生物和化学分子的组成分析和定量检测,也用于检测和分类异物。在所有种类的光谱中,太赫兹光谱由于缺乏良好的渗透能力、瞬态状态、低能量、安全性、强大的光谱分辨率和复杂预处理的必要性,受到无损测试领域研究人员的广泛关注。激光振荡器产生的激光分为两条路径——强度更高的泵光源和强度更低的探头光源。泵的光通过发射块使太赫兹脉冲兴奋,太赫兹脉冲作用于实验样品;探针光通过光束分路器进入时间延迟单元,时间延迟单元可以实时测量太赫兹脉冲的瞬间电场,可以实时改变探针灯和泵光之间的光路,获得整个样品信息的太赫兹时域图集。各种物理和光学信息,如吸收系数、折射率和透射率,可以通过样品的太赫兹光谱的傅里叶变换直接获得。

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。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。

3 太赫兹时域光谱技术在农业领域的研究进展

3.1 农产品质量检测方面应用研究

在农产品质量和安全领域对太赫兹光谱技术进行了应用研究。核桃是一种营养价值很高的食物。吃的蠕虫和发霉的核桃的营养成分发生了很大变化。利用太赫兹光谱法从蠕虫、真菌、普通核桃壳和标准核样品食用的时间区域收集太赫兹光谱仪,以检测发霉的核桃腐败现象,从化学参数分析得出蠕虫或发霉的核桃壳食用的太赫兹光谱与普通核桃壳的光谱不同的结论。核桃与未来无损分类的实施。太赫兹光谱法用于鉴别性状转换及非性状转换棉花种子。性状转换和非性状转换棉花种子对太赫兹光谱有不同的反应,可用于有效鉴定转基因和非转基因棉花种子。在飞蛾、发芽和正常小麦食用的真菌的时间区域收集了THz谱,然后通过傅里叶变换和计算得到了THz吸收系数和折射率。通过区分和分析吸收系数和折射率及特性谱的差异,为确定储藏谷物的质量和分析提供了一种新的方法。根据太赫兹光谱,在0~3.0THz的范围内测量了大豆油和水煮大豆油的时间光谱,并分析了它们的折射率和吸收系数。他们的折射率和吸收系数明显不同。煮沸的油平均折射率为1.7,植物油为1.6。消化吸油特性曲线明显转变为明显的特性峰值,植物油吸油特性曲线平稳变化,没有明显的特性峰值。这项研究结果可以快速准确地地区分植物油和熟油。

3.2 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。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、1.98THz,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,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—水化合物具有相似结构,但乳糖—水化合物在0.53、1.19、1.38THz处呈现明显吸收峰,而D-

葡萄糖则仅在1.44THz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。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,利用主成分分析法(PCA)简化模型输入,在特征层对光谱与图像特征进行融合,应用支持向量机(SVM)对混合物中麦芽糖含量预测分析。

3.3 农药残留检测

基于THz-TDS系统的农药光谱检测实验平台,研究了氟氯氰菊酯THz波谱的光学信息提取方法和定性定量分析建模算法,为THz光谱技术在农产品质量检测领域的初步应用提出了理论和实验依据。4种常用固体农药(三氯杀螨砒、敌百虫、亚胺硫磷和六氯苯)在0.3~2.2THz范围内存在不同的特征吸收峰;利用Gaussian09量子化学计算软件包,以密度泛函理论模拟计算了上述4种农药在太赫兹波段的理论振动光谱,对与实验相匹配的吸收峰的振动模式进行了指认分析;分别采用C4.5决策树和SVM建立鉴别4种农药的THz模型。利用THz光谱系统采集不同质量分数的吡虫啉在0.4~1.1THz的频谱数据,确定吡虫啉在0.88THz处存在明显的特征吸收峰;建立的PLSR模型定量分析吡虫啉含量具有较高的相关系数和较低的预测均方根误差。结果表明:THz-TDS结合化学计量学具有检测吡虫啉浓度的潜力。制备了不同配比吡虫啉小麦粉混合物压片并采集0.1~3THz内的光谱数据进行定量分析,根据特征吸收峰确定了吡虫啉吸收系数与含量之间的线性关系,结果表明:利用THz光谱技术检测农产品中的农药残留具有一定的潜力。

3.4 土壤大气检测方面的应用研究

土壤水分通过太赫兹光谱测量,在土壤水分含量为

0%至10%的范围内,样品吸收小于THz,信噪比较高。与称重法相比,光谱测量结果误差小于1%,总测量误差范围小于3%。与中子法和TDR法相比,THz波比高频电磁波对水更敏感,其波长更短,因此THz测量精度高。利用太赫兹光谱检测土壤重金属含量,并制备铅、铬、锌和镍的土壤样品。采集了样品的太赫兹光谱曲线,光谱曲线进行了平滑和标准化。分别采用部分最小二乘和遗传算法对样品进行了模拟。研究表明,太赫兹光谱预测土壤重金属含量是可行的。

4 结束语

光谱解析技术在不断发展与完善,应进一步对THz硬件系统进行改进,开发具有低成本、高灵敏度的探测器,更加有效地拓宽THz技术的应用范围;结合机器学习、深度学习等领域的高效、精准的数学模型合理去除噪声、提高信噪比,增强光谱解释能力;结合已有的研究,开展针对农产品谱图及数据库的建立,进一步探究农产品成分与THz波段的相互作用。相信随着对THz的深入了解及研究应用,THz技术在农作物品质快速无损检测领域必将能得到更快速的发展,为现代农业发展发挥实际作用。

参考文献:

- [1]王嘉妮.基于太赫兹技术的牧草品种的识别及种间差异的研究[D].中国石油大学(北京),2019.
- [2]杨东,苑江浩,常青,曹阳,赵会议.太赫兹光谱技术在储粮品质检测中的应用[J].食品安全质量检测学报,2019,10(04):823-829.
- [3]覃斌毅.太赫兹光谱结合化学计量在农作物农药残留快速检测中的应用研究[D].西安电子科技大学,2018.
- [4]李斌,龙园,刘欢,赵春江.太赫兹技术及其在农业领域的应用研究进展[J].农业工程学报,2018,34(02):1-9.