

基于太赫兹时域光谱技术的饼干水分定量分析

刘欢, 韩东海*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: **目的** 探究太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术无损检测饼干中水分含量的可行性, 为在线设备研发提供理论基础。 **方法** 选取表面平整的薄片饼干样品, 利用透射模式, 通过对测得的时域谱、频域谱以及菲涅尔公式计算得到的折射率和吸收谱与饼干水分含量的化学值建立线性关系及模型, 进而对饼干中的水分含量进行了测定。 **结果** 吸收系数谱的偏最小二乘(PLS)模型相关系数为 0.97518, 预测均方根误差为 0.00595, 优于其他谱图的建模效果。 **结论** 该技术可以用于测定饼干中的水分含量。

关键词: 太赫兹时域光谱; 饼干; 频域; 吸收系数

Quantitative detection of moisture content of biscuits by terahertz time-domain spectroscopy

LIU Huan, HAN Dong-Hai*

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objectives To explore the feasibility of terahertz time-domain spectroscopy in measuring moisture content of biscuits and provide a theoretical basis for the development of online devices. **Methods** In this study, the biscuit wafers with smooth surface were selected as experimental sample and transmission mode of instrument was used. The moisture content of biscuits were determined by building the linear relationship between the spectrum (including time domain spectra, frequency domain spectra, refractive index and absorption coefficient spectrum) and chemical value. **Results** The correlation coefficient of partial least squares (PLS) model based on absorption coefficient spectrum was 0.97518 and RMSEP was 0.00595. **Conclusion** Moisture content in the biscuits can be measured by this technology.

KEY WORDS: terahertz time-domain spectroscopy; biscuits; frequency domain; absorption coefficient

1 引言

太赫兹波是频率为 0.1~10.0 THz(波长在 0.03~3.00 mm)的电磁波, 其波段在微波和红外光之间, 此波段是最后一个尚未被开发的波段^[1]。太赫兹辐射是不可见的, 但由于其与远红外频谱重合, 可以

感受到太赫兹辐射产生的热量^[2]。太赫兹波具有宽带性、相干性、低能性以及瞬态性, 不容易破坏被检测物质, 灵敏度高、信噪比高、稳定性好^[3]。

在食品工业中, 水分含量的测定具有非常重要的意义, 水分和很多影响食品品质以及货架期的性质有关。大多数种类的饼干含水量较少, 并且为多

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2012YQ140005)

Fund: Supported by the National Key Foundation for Exploring Scientific Instrument (2012YQ140005)

*通讯作者: 韩东海, 教授, 主要研究方向为食品无损检测。E-mail: handh@cau.edu.cn

*Corresponding author: HAN Dong-Hai, Professor, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, No.17, Qinghua East Road, Haidian District, Beijing 100083, China. E-mail: handh@cau.edu.cn

气孔的结构,水分在其质地和加工特性中起着非常重要的作用,如果水分含量太低,在烘焙过后切割时饼干会容易破碎,造成损失,如果水分含量过高会影响饼干的质地,容易滋生微生物,导致产品保质期缩短。

现阶段应用于在线无损检测饼干中水分的方法主要为近红外光谱法,近红外光谱记录的是 C-H、O-H 和 N-H 等化学键的基频振动的倍频和合频信息^[4]。由于饼干中的多种成分可以吸收近红外辐射,而水分含量又相对偏低,因此该方法需要复杂的建模和校正过程。不同种类的饼干中各物质的含量也不相同,对于通用的食品生产线,重新校正模型的任务就变得非常困难,轻微原料变动也可以影响测量结果。

在太赫兹波段,水有很强的吸收,但对很多非极性物质(如塑料、纸箱、布料、泡沫等)都有极强的穿透力^[3],在饼干中水对 THz 的吸收远高于蛋白、脂肪及淀粉等其他成分且太赫兹时域光谱系统的信噪比较高,稳定性优于傅里叶近红外光谱。

太赫兹时域光谱技术基于利用飞秒激光技术获得的宽频段 THz 脉冲,探测时间分辨的 THz 电场,通过傅立叶变换获得被测物品的光谱信息^[5]。由于大分子的振动和转动能级大多在 THz 波段,而大分子,特别是生物和化学大分子是具有本身物性的物质基团,进而可以通过特征频率对物质结构、物性进行分析和鉴定^[6-8]。

2 材料与方法

2.1 试验材料

饼干样品:直径 4 cm,厚 2 mm 左右的圆形薄片饼干样品,表面平整,厚度均匀,主要成分为淀粉。

不同水分含量样品的制作:先将饼干样品在装入硅胶的干燥器中放置一周以上(确保自由水均已除去,只有淀粉中的结合水存在),再将这些样品平均分为 6 份,分别在空气中暴露不同的时间(1、3、5、7、9、11 d)自由吸水,进而获得不同含水量的样品。

2.2 数据采集及处理

时域光谱由透射式太赫兹系统采集,图谱测试条件为:激光器中心波长 800 nm、脉宽 25 fs、重复频率 1 kHz,测量时整个 THz 光路充以干燥空气,用来减少水气对 THz 波的吸收,每个样品平行测量 3 次。

水分含量由 MA35 塞多利斯水分测定仪(德国)测得。利用 Excel 2007 和 Origin 8.5 进行作图,利用 The Unscrambler 9.7 进行主成分回归分析(PCR)以及偏小二乘法(PLS)建模。

THz-TDS 系统分别测量得到通过参考和样品后的 THz 时域波形,只需要进行傅立叶变换,即可将参考信号和样品信号的时域信息转换成频域谱,通过对频域谱的处理和分析即可得到样品的光学参数,如折射率、吸收系数、介电常数和消光系数等。

物质的宏观光学性质一般可用复折射率 $\tilde{n}(\omega)$ 来描述:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - j\kappa(\omega) \quad (1)$$

在式(1)中, $n(\omega)$ 表示实折射率,用来描述样品的色散特性; $\kappa(\omega)$ 表示消光系数, $n(\omega) = 2\omega\kappa(\omega)/c$, 用来描述样品的吸收特性^[8]; 为获得样品在太赫兹波段的折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$, 即样品的吸收谱和折射率谱(色散曲线)。本研究采用基于菲涅尔公式的数据处理模型^[9,10], 提取样品的吸收系数和折射率。样品的折射率和吸收系数可用下式计算:

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

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{A(\omega)(n(\omega)+1)^2} \quad (2)$$

在式(2)中, $A(\omega)$ 和 $\phi(\omega)$ 分别为样品信号和参考信号的振幅的比值和相位差,其数值可由实验得出。 d 为样品厚度。

3 结果分析与讨论

3.1 时域谱图分析

对不同含水量的 6 种饼干样品进行 THz-TDS 扫描,可得到各样品的时域光谱,详见图 1。

从图 1 可以看出,随着水分含量的增加,时域光谱的峰值强度呈降低趋势,且伴有时间延迟现象。这主要由于样品中水分含量增加,对 THz 的吸收增强,导致 THz 波的透过性减弱,完全透过所需时间增长,峰值强度变低。

接下,将时域光谱的峰值与饼干的水分含量建立线性关系,详见图 2。

从图 2 可得,THz-TDS 的光谱强度和水分含量是呈线性相关的,利用 $y = -10.99x + 208.9 (R^2 = 0.923)$, 可以由测得的时域谱图大致估测饼干样品中的水分含量。

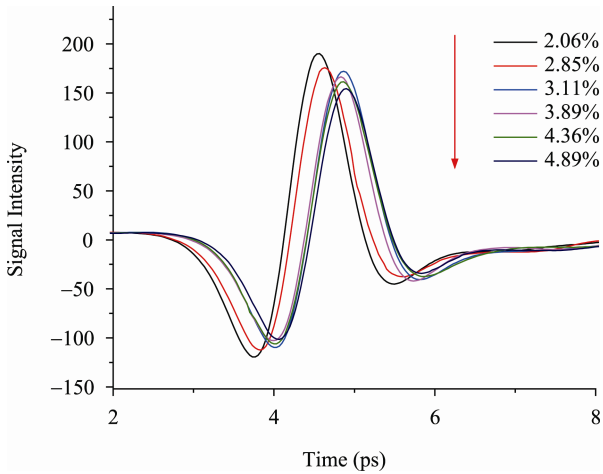


图 1 各不同含水量饼干样品的太赫兹时域光谱

Fig. 1 Terahertz time-domain spectroscopy of samples with different water content of biscuits

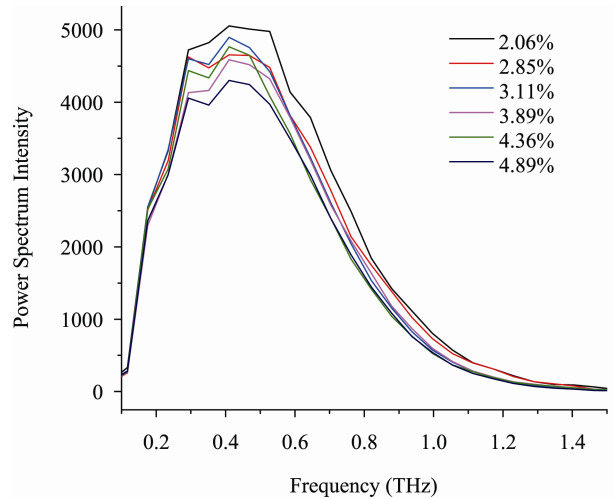


图 3 各不同含水量样品的太赫兹频域谱图

Fig. 3 Terahertz frequency spectra of samples with different water content

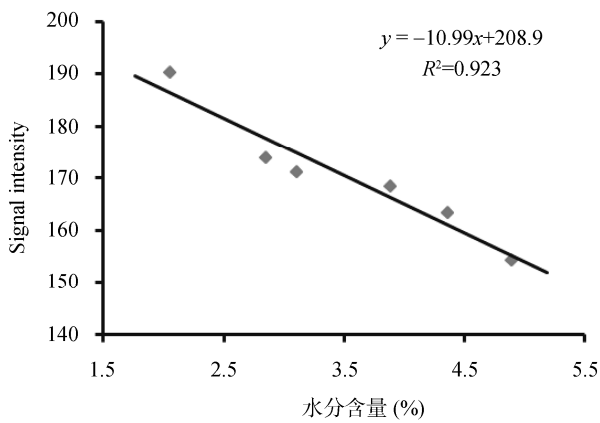


图 2 时域光谱峰值与饼干水分含量的关系曲线

Fig. 2 Relationship curves of pectral peak time domain and water content and biscuits

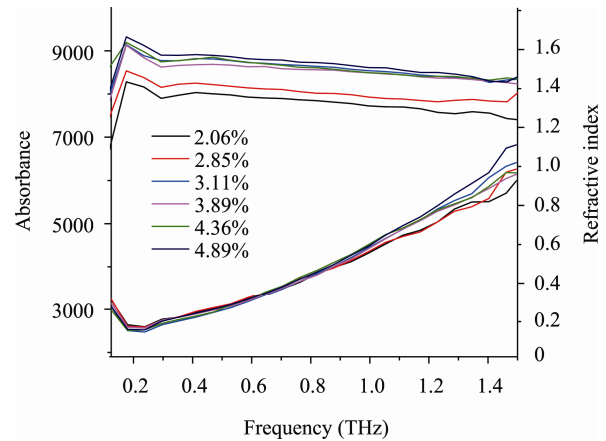


图 4 各不同含水量样品的太赫兹折射率和吸收系数谱图

Fig. 4 Refractive index and absorption coefficient spectrum diagram of samples in different water content of terahertz

3.2 频域、折射率、吸收系数谱图分析及建模

为了更全面的探究太赫兹时域光谱与水分含量的关系, 将时域光谱进行傅里叶变换, 获得频域谱图 (图 3)。傅里叶变换的目的就是把看似杂乱无章的信号考虑成由一定的振幅、相位、频率的基本正弦(余弦)信号组合而成, 从杂乱的信号中找出主要振动频率特点^[11]。然后根据菲涅尔公式, 由样品的厚度求得折射率和吸收系数谱(图 4)。

图 3 和图 4 分别为不同含水量样品在 0.2~1.4 THz 波段的频域谱、吸收谱以及相应的折射率谱线。

在图 3 中, 各样品的频域谱并无明显规律, 从图 4 可以看出, 随频率的增加, 各样品吸收光谱基线均出现了缓慢上升, 这可能是由于光散射或样品宽而无结构吸收所引起的, 谱图中并没有明显吸收峰和异常散射出现, 由于饼干中淀粉含量较多, 一些物质的特征吸收可能被掩盖。

从图 3 和图 4 中很难直接看出各样品谱图与水分含量的关系, 因此考虑将这 3 种谱图与水分含量建立主成分回归分析(PCR)和偏最小二乘法(PLS)模型, 进一步探究其内在关系。

首先从 6 种在空气里暴露不同时间的饼干中各

表1 3种谱图的建模结果
Table 1 Results of three kinds of spectra modeling

参数	建模方法	频率选择(THz)	主因子数	R	RMSEC	RMSEP
频域	PCR	0.2~1.4	1	0.96310	0.00183	0.00340
	PLS		1	0.96348	0.00182	0.00361
折射率	PCR		1	0.73948	0.00487	0.00668
	PLS		1	0.73979	0.00487	0.00668
吸收系数	PCR		3	0.89333	0.00312	0.00745
	PLS		3	0.97518	0.00151	0.00595

取3个样品进行光谱采集及水分测量,共得到18个谱图,将其中的4个样品作为验证集用于模型的检验,其余14个样品作为校正集进行模型建立;其次确定PCR和PLS的回归频段,由于在太赫兹的低频率波段,振幅与水的含量存在直接关系^[11],因此建模的回归频段选择在0.2~1.4 THz。模型预测能力和稳定性由相关系数(R)、校正均方根误差(RMSEC)和预测均方根误差(RMSEP)3个参数进行评价。好的模型应当具备相关系数高和校正均方根误差(RMSEC)、预测均方根误差(RMSEP)低的特点。

建模前先对谱图进行Savitzky-Golay平滑(25, 3),建模结果见表1。

从表1可得出,频域谱的PCR和PLS模型和吸收系数谱的PLS模型均取得了良好的建模效果,相关系数均高于3.1中的时域谱光谱的相关系数。其中吸收系数谱的PLS模型R值可达0.97518,可以最为准确的描述饼干中的水分含量。

4 结论与展望

THz-TDS系统可分为透射式、反射式、差分式、椭圆式等,其中最常见的是透射式和反射式。典型的THz-TDS系统主要由飞秒激光器、太赫兹辐射产生装置及相应的探测装置,以及时间延迟控制系统组成。飞秒激光脉冲经过分束镜后被分为泵浦脉冲和探测脉冲,前者经过时间延迟系统后入射到太赫兹辐射产生装置上激发产生太赫兹脉冲,后者和太赫兹脉冲一同共线入射到太赫兹探测装置上,以此来驱动太赫兹探测装置。而后通过控制时间延迟系统来调节泵浦脉冲和探测脉冲之间的时间延迟,最终可以探测出太赫兹脉冲的整个时域波形^[7]。

本研究探讨了一种基于太赫兹无损测量饼干中

水分含量的方法,利用样品对THz波的选择性吸收与质量差量法测得的水分含量进行建模,初步取得良好结果,并且具有应用于快速、精准的在线设备研发的潜力。

太赫兹检测技术是一门新型技术,近年来多数应用在军事、生物医学、安全检查等方面,但其在食品领域的应用较少且不太成熟,本研究是利用太赫兹技术在食品无损检测方面的一种尝试,虽然对于同一种饼干样品建模结果良好,但是对于其他不同种类或是原料配比相差较多的样品的模型预测结果较差,说明模型不能够通用,接下来的研究可以通过更多的实验以及更完善的数据处理来提高模型的通用性。

致 谢

感谢天津大学精密仪器与光电子工程学院为本研究提供太赫兹时域光谱系统

参考文献

- [1] 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, 2010, 29(6): 1445-1449.
Shen F. Applications of terahertz spectroscopy and imaging techniques in food safety inspection[J]. Spectrosc Spectr Anal, 2009, 29(6): 1445-1449.
- [2] Lee YS. 太赫兹科学与技术原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
Lee YS. Principle of terahertz science and technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [3] 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.
Yan ZK, Zhang HJ, Ying YB. Research progress of Terahertz wave technology in quality measurement of food and agricultural

- products[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2007, 27(11): 2228–2234.
- [4] 高荣强, 范世福. 现代近红外光谱分析技术的原理及应用[J]. *分析仪器*, 2002, 3(9): 12.
Gao RQ, Fan SF. Principles and applications of modern near infrared spectroscopic techniques[J]. *Anal Instrum*, 2002, 3(9): 12.
- [5] 谢维信, 裴继红. THz 信号处理与分析的研究现状和发展展望[J]. *电子学报* 2007, 35(10): 1973–1979.
Xie WX, Pei JH. Review of terahertz signal processing and analysis[J]. *ACTA Electr Sin*, 2007, 35(10): 1973–1979.
- [6] 逯美红, 沈京玲. 太赫兹时域光谱技术对化学混合物的成分分析研究[J]. *光学技术*, 2010, 36(3): 445–448.
Lu MH, Shen JL. Component analysis to chemical mixture with terahertz technology[J]. *Optic Tech*, 2010, 36(3): 445–448.
- [7] Qin J, Ying Y, Xie L. The detection of agricultural products and food using terahertz spectroscopy: A review[J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2013, 48(6): 439–457.
- [8] 王花丽. 基于 THz 检测技术的除草剂光谱分析研究[D]. 北京: 中国计量学院, 2012.
Wang LH. Spectral analysis of herbicides based on the terahertz detection technology[D]. Beijing: China Jiliang University, 2012.
- [9] Dorney TD, Baraniuk RG, Mittleman DM. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. *JOSA A*, 2001, 18(7): 1562–1571.
- [10] 戚淑叶, 张振伟, 赵昆. 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 SY, Zhang ZW, ZHAO K. Evaluation of walnut by terahertz nondestructive technology[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2012, 32(12): 3390–3393.
- [11] Chua HS, Obradovic J, Haigh AD, *et al*. Terahertz time-domain spectroscopy of crushed wheat grain[C]. *Inst Elec Electron Eng*, 2005, 4: 2103–2106.

(责任编辑: 邓伟)

作者简介



刘欢, 博士研究生, 主要研究方向为食品无损检测。
E-mail: mcgrady830@sina.com



韩东海, 教授, 主要研究方向为食品无损检测。
E-mail: handh@cau.edu.cn