

太赫兹光谱和成像技术在食品安全检测中的应用

沈 飞, 应义斌*

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘 要 随着超快激光技术的快速发展以及人们对太赫兹辐射与物质作用机理的进一步认识, 太赫兹辐射作为一项新的、快速发展的技术在很多领域受到广泛关注, 在安全检测、医学诊断、无线通信和制药等诸多领域预示着广泛的应用前景。由于食品安全问题的重要性, 食品安全的检测技术面临着巨大的机遇与挑战。太赫兹光谱与成像技术提供了一种新型的食品安全检测手段。相比于其他技术, THz 技术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 THz 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, 在食品安全检测领域具有独特的优势。文章简要介绍了太赫兹波的概念、特点和技术手段, 太赫兹辐射技术在食品安全领域的最新应用进展, 并讨论了 THz 技术应用的限制因素, 展望了 THz 技术的应用前景。

关键词 THz 光谱; THz 成像; 食品安全; 生物检测

中图分类号: O434.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1445-05

引 言

太赫兹辐射位于远红外与微波之间, 频率范围涵盖 0.1 ~ 10 THz (1 THz 相当于 33.3 cm^{-1} , 4.14 meV, 波长 300 μm)。太赫兹 (THz) 辐射频率对应着物质分子间的弱相互作用, 如氢键、范德华力和偶极子的振转跃迁, 晶体中晶格的低频振动等。大多数极性分子对 THz 辐射吸收强烈, 分析其特征光谱可以研究物质的内部组成。许多有机分子在 THz 波段呈现出强烈的吸收和色散特性, 利于 THz 光谱进行物质分子结构的研究。氨基酸和短肽链分子在 THz 波段具有许多特征吸收峰^[1], 这些特征反映了分子内部的低频振动模式信息, 可以用做“指纹特征”进行探测和识别。

相比于其他光谱技术, THz 光谱与成像技术具有很多独特的优势, 能够获得其他技术所不能得到的信息, 有望在危险物质探测、无线通信和医学诊断领域首先获得应用, 并在农用化学物质的残留、工业生产过程中的在线质量控制、环境检测等领域有巨大的应用前景。

食品安全问题日益引起人们的关注, 而常规的分析技术往往具有费时、繁琐、污染环境等缺点, 因此用于食品安全检测的新型技术无疑成为了当前人们研究的热点。THz 辐射作为一种新的技术, 在爆炸物探测^[2]、无标记基因检测^[3]、

化学物质识别^[4]、制药^[5]等领域已经展现出了独特的优势, 在食品安全领域也有巨大的发展潜力。

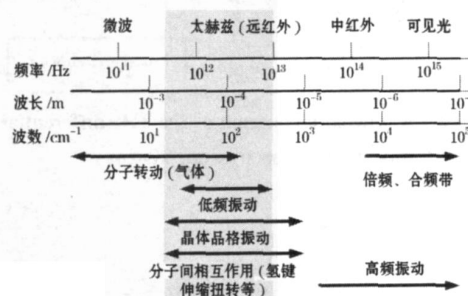


Fig 1 THz region and molecular transitions in the electromagnetic spectrum

1 THz 光谱技术

太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 是目前应用太赫兹辐射研究物质的主要技术之一。它主要由超快脉冲激光器、THz 发射与探测装置和时间延迟系统组成。由于其采用相干光源, 能够同时获得被测样品的振幅以及相位信息, 通过对时间波形的傅里叶变换可以直接得到样品的吸收系数和折射率等信息, 而不需要进行克拉默斯-克勒尼希变换得到折射

收稿日期: 2008-03-26, 修订日期: 2008-06-28

基金项目: 国家“863”计划项目 (2006AA10Z257) 和国家博士点基金项目 (20070335027) 资助

作者简介: 沈 飞, 1984 年生, 浙江大学生物系统工程与食品科学学院博士研究生 e-mail: shenfei0808@163.com

*通讯联系人 e-mail: ybying@zju.edu.cn

率信息^[6]。THz 辐射对应着分子间弱的相互作用,如氢键和范德华力等,因此对一些利用氢键等保持结构稳定的生物分子,如蛋白质、多肽、DNA 和氨基酸等,都可以利用 THz-TDS 进行研究^[7,8],可以获得分子构象和物质组成等信息。THz-TDS 包括透射式、反射式^[9]和 ATR^[10](衰减全反射)等多种形式,以适用于各种形态样品的分析。如 THz-ATR 光谱技术在对较厚的样品,以及处于极性溶液中的样品的透射分析具有优势^[11]。

一般情况下,如果被测样品为薄膜或痕量物质,对于 THz 波的调制很小,样品信号容易被太赫兹脉冲自身携带的噪声湮没,锁相放大器无法对有用信息进行接收与放大。而太赫兹差分光谱系统(THz-DTDS)可以直接测量参考脉冲和信号脉冲之间的差异以获得样品的光谱。在 THz-DTDS 系统中,样品并非是固定的,而是与参考物共同连接在摆动器的悬臂上,以固定频率交替通过太赫兹波束,锁相放大器可以直接测量样品和参考样品的差异以得到样品的 THz 特征光谱。原理图如图 2 所示^[12]。

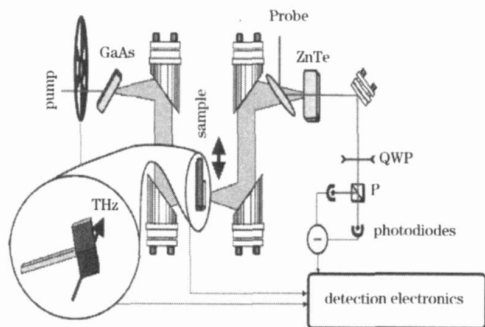


Fig 2 A schematic diagram of the THz differential time-domain spectroscopy system

2 THz 成像技术

利用 THz 成像系统把成像样品的透射谱和反射谱所记录的信息(包括振幅和相位的二维信息)进行处理和分析,以获得样品的 THz 图像。在 THz 时域光谱的系统的基础上,增加图像处理以及扫描控制装置,可以用来对被测样品进行透射或反射成像。THz 成像包括 THz 脉冲成像、连续波成像、飞行时间成像、近场成像和计算机辅助层析成像技术等^[13-16]。

自从 Hu 在 1995 运用 THz 脉冲成像技术首次对树叶等成像以来^[17],THz 成像技术得到了迅猛的发展,广泛用于材料的无损检测、生物医学成像分析和毒品等危险物质的探测识别的研究等^[18-20]。与红外成像技术相比,THz 成像的优点在于,样品对 THz 辐射的散射较小,能够得到更清晰的图像;THz 图像包含物质的 THz 光谱信息;THz 辐射具有透视性,能够对被包装的物品进行无损检测。因而,太赫兹成像技术不仅能够分辨物体的形状,还能够结合数据处理方法,如小波变换、支持向量机等进行图像分辨识别^[21,22],还能获得内部成分含量及其分布信息^[23]。

3 THz 技术在食品安全检测领域的应用研究

3.1 THz 技术在食品中杂质检测和质量控制中的应用研究

食品生产和售前进行食品异物,如金属、石头和塑料等的检测,是确保食品安全的有效措施。Jordens 等^[24](论文集)对巧克力中掺入的直径 1 mm 金属螺丝钉、小石子和玻璃碎片等杂质进行 THz 光谱和成像分析。实验得到的时域波形如图 3 所示,由于折射率的差异,在含有杂质的 THz 脉冲波形中可以发现双脉冲的存在。随后他们进行更深入的研究^[25],在对坚果类巧克力的实验中,通过对时域波形的分析,将坚果一类的物质同其他杂质区分,并通过对 THz 图像的处理分析,成功地检测出榛子巧克力中混入的玻璃碎片。

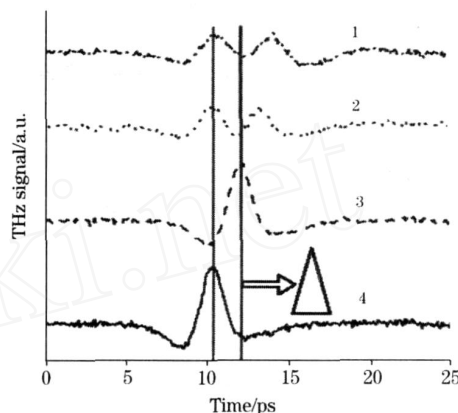


Fig 3 THz pulses through contaminated and uncontaminated chocolate bars

1: Chocolate with stone; 2: Chocolate with glass splinter;
3: Thick chocolate; 4: Thin chocolate

水分对 THz 辐射吸收强烈,可以通过测量食物的水分含量来检测食物腐败情况。Chua 等^[26]利用 THz 波对水分的敏感性测量了小麦粉中的水分。对于碾碎的小麦粉,在 0.1~2.0 THz 范围内,运用不同含水量(干燥、12%,14%,18%)的小麦粉引起的 THz 波的衰减建立预测模型,可以测量样品的水分含量。由于散射和样品取向的影响,THz 光谱无法预测整个麦粒的水分含量。

植物油的掺假问题由来已久。Zhao 等^[27]利用 THz 光谱以透射或反射方式测量植物油样品的太赫兹脉冲时域波形,结合数据处理方法提取物体参数,建立模型,能够有效地鉴别不同油品的掺假。

3.2 THz 技术在农药等环境污染物检测中的应用研究

食品、土壤以及公共环境中可能存在的各类有毒化学物质,对人类健康造成了威胁。这些化学物质在 THz 波段光谱库的建立,是在环境中识别的前提条件。

颜志刚等^[28]采用 THz-TDS 技术在室温下测量了吡虫啉和代森锰锌这两种农药在 0.2~2.0 THz 的高分辨率吸收谱和折射率谱。结果表明,这两种农药在此波段内均存在明显特征吸收峰,折射率也存在显著差异。Zhang 等^[29]利用

THz-TDS 研究了乙酰甲胺磷有机磷农药的光谱特征, 采用基于单分子模型以及固态周期模型两种方法对实验结果进行了计算, 同 FTIR 技术所得到的结果进行了比较。表明第二种理论计算方法同实验结果相吻合, 表明乙酰甲胺磷在低频段吸收主要由分子内与分子间的运动模式的耦合引起。由于受非谐性影响, 温度影响不能忽略。朱莉等^[30]也得到了苏丹红 Ⅱ 号在太赫兹波段范围内的特征光谱。

萘酚应用于多个行业, 对人体具有致癌性。Alex Quema^[31]研究了萘酚在 THz 波段的光谱特性。随后, Quema 等^[32]运用 THz 光谱技术在不同温度下 (4 ~ 300 K) 测量了固态 1,4-萘酚的相位跃迁, 并得到了其在不同温度下的特征吸收。

3.3 THz 技术在生物分子检测中的应用研究

各种生物分子 THz 光谱图库的建立能够为各种有害微生物, 如细菌和病毒等的探测和识别打下基础, 在食品安全领域有潜在的应用前景。

在 10 ~ 300 GHz 范围内, Choi 等^[33]分别运用透射以及反射的测量方式得到糖、淀粉、面粉、滑石粉末和一种类似炭疽的芽胞杆菌粉末的反射系数和折射率信息。实验表明, 反射或透射的测量方式均可以区分不同的物质。Globus^[34]对几种不同的生物细菌进行了识别研究。实验采用一台商业化的傅里叶红外光谱仪, 配置有硅测辐射热仪, 对处于两层聚乙烯滤膜间 (厚度 18 μm) 的样品进行了透射分析, 在 3 ~ 10 cm^{-1} 的 THz 辐射范围内得到了几种细菌的特征吸收。Alexei^[35]测量了大肠杆菌、芽胞杆菌和它们的 DNA 分子共振光谱, 发现芽胞杆菌孢子的共振光谱与其 DNA 分子的共振光谱存在很大相关性。

Lu 等^[36]首先将 THz 技术与生物芯片技术结合起来探测生物分子的 THz 光谱, 并以此指纹特征进行鉴定。实验将末端耦合光子辐射器引入薄玻璃基质, 再结合以聚乙烯为基底的生物芯片通道, 建立了近场 THz 生物探测系统。随后对安非他命和古柯碱两种非法药品进行了测量, 在样品量仅为数个纳克时, 也能得到其特征光谱。实验表明, 这项技术可以实时检测 DNA、病毒和有毒物质等, 在生化试剂检测方面有巨大的应用潜力。

Nishizawa 等^[37]发明了一种能够用于食品安全检测的装置, 能够发射和探测频率在 0.1 ~ 10 THz 范围内的电磁波, 并直接作用在预制形状的样品上, 通过探测透过样品或反射后的光强, 进行分析。这套装置能够检测物质成分的 DNA 结构、蛋白质的变性、细菌和病毒的存在情况等。

THz 辐射可以用来探测生物大分子的变异, 却无法提供其光谱特征进行识别, 但如果能够结合抗体抗原技术, 就可以实现。Markelz 等^[38]建立起一套基于 THz 差异光谱技术的生物传感器系统, 探测维生素 H 与抗生素蛋白之间的耦合情况, 检测限达到 $10 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$, 优于传统的椭圆光度法和反射光度计方法。实验首先利用十八烷醇结合将维生素 H 绑定在石英衬底上, 然后将含有维生素 H 的石英片的一半与抗生素蛋白充分接触, 静置待溶液挥发完毕。实验得到了有、无抗原物质时在太赫兹波差异光谱中所记录的太赫兹脉冲的时域波形, 如图 4 所示。实验发现当待测样品中含有抗

生素蛋白时, 可以观测到差异时间波形, 反之则没有差异波形存在。为了提高太赫兹差异光谱的实验响应, 先将抗生素蛋白与琼脂糖颗粒混合, 再与维生素 H 抗体进行耦合, 通过结合宏观颗粒来增强对太赫兹辐射透过强度的改变。实验指出利用抗体抗原结合的原理方法, 结合折射率高的基质, THz-DTDS 系统能够用于痕量生物物质的探测识别。由于抗体可以是很多种物质, 如蛋白、多糖、核酸、花粉、传染性试剂、病毒和组织细胞等, 因此 THz 生物传感器在食品安全领域有广阔的发展前景。

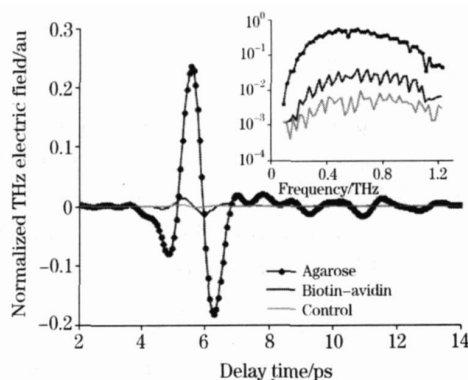


Fig 4 Time-domain THz pulses obtained by measuring the difference signal between (a) biotin and biotin-avidin conjugated agarose; (b) biotin and biotin-avidin complexes without beads; and (c) biotin and biotin-DGG (control sample). The THz pulses are smoothed numerically using a 0.1-1 THz band pass filter. The inset shows the waveforms in the fast fourier transform domain (FFT)

3.4 THz 技术在 DNA、蛋白质等生物大分子中的应用研究

生物大分子蛋白质和 DNA 等一直引起人们的研究兴趣。生物大分子一般在 THz 区段的吸收较弱, 往往无法分辨出特征光谱结构来进行识别, 但仍然可以利用其对 THz 辐射的吸收差异和相位的改变情况检测生物分子的变异情况^[38]。

DNA 分子在 THz 区段由于分子间集体振动、转动和扭转运动模式, 存在多个吸收峰。Globus 等^[39]对处于水溶液和凝胶溶液中的鲑鱼精和鲑鱼精 DNA 分子进行了透射研究, 得到了与固体状态相一致的特征吸收峰 (除了在 18.6 cm^{-1} 处水分吸收的影响), 实验发现处于液态的生物分子的振动光谱并没有被水分和背景的吸收所掩盖, 反而具有更高的灵敏性和更尖锐的吸收峰, 同时 DNA 分子的取向对实验结果影响显著。这项研究表明 THz 技术可以用来区分天然的和变性的 DNA 分子。Fischer 等^[40]利用 THz-TDS 测量了两种单链人造 RNA 的介电常数, 实验尽管没有观察到特殊的共振吸收峰的存在, 但两者的吸收系数存在显著的差异, 并在此基础上利用 THz 像技术成功区分了两种微量 (200 μg) 的人造 RNA。Yoshida^[41]运用一种薄金属网的传感技术对一种酶蛋白进行了探测, 探测限达到了 $500 \text{ pg} \cdot \text{mm}^{-2}$, 低于一般的 THz 光谱技术, 这也为运用抗体抗原反应对蛋

白分子无标记选择性的鉴定打下了基础。

4 总结与展望

THz 技术在最近几年经历了迅猛的发展,在食品安全检测领域,也取得了可喜的进展,但仍迫切需要大量的基础研究。目前 THz 技术的发展面临着一些亟待解决的问题:首先,THz 辐射与生物分子内部和相互间的作用的理论解析还不很明确,THz 光谱的理论解析技术还不成熟,对实验操作

的要求也较高^[40];其次,THz 辐射的可控性和仪器的软硬件系统还有待提高,更高功率、稳定的发射源和更灵敏的检测器将大大扩宽 THz 波的动态范围和信噪比,使 THz 辐射在探测和分析物质分子的能力上取得巨大的进步,而更低的成本能够促进 THz 技术在食品以及农业中的更广泛应用。尽管存在这些限制因素,但是随着仪器软硬件水平的发展,各种物质在 THz 波段光谱图库的建立,以及人们对 THz 辐射与各种物质的独特作用模式的逐步解析,在不远的将来,THz 技术一定会在食品安全领域获得成功的应用。

参 考 文 献

- [1] Kutteruf M R, Brown C M, Iwaki L K, et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 375: 337.
- [2] Shende C, Inscore F, Gift A, et al. Proc. of SPIE, 2004, 5587: 170.
- [3] Bolivar P H, Brucherseifer M, Nagel M, et al. Phys. in Medicine and Biology, 2002, 47: 3815.
- [4] Fischer B M, Helm H, Jepsen P U. Proc. of the IEEE, 2007, 95: 1592.
- [5] LI Ning, SHEN Jing-ling, JIA Yan, et al(李 宁, 沈京玲, 贾 燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1692.
- [6] Drischkowsky Grischkowsky. Opt. Photonics News, 1992, 3(5): 22.
- [7] Yuko Ueno, Katsuhiko Ajito. Anal. Science, 2008, 24: 185.
- [8] Ueno Y, Rungsawang R, Tomita I, et al. Anal. Chem., 2006, 78: 5424.
- [9] Thrane L, Jacobsen R H, Uhd P Jepsen, et al. Chem. Phys. Lett., 1995, 240: 330.
- [10] Hirori H, Yamashita K, Nagai M, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2004, 43(10A): L1287.
- [11] Nagai M, Yada H, Arikawa T, et al. Int. J. Infrared Millim. Waves, 2006, 27: 505.
- [12] Abdellah M, Samuel P M, et al. Biosens and Bioelectronios, 2004, 20: 658.
- [13] Wu Q, Hewitt T D, Zhang X C. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(8): 1026.
- [14] Johnson J L, Dorney T D, Mittleman D M. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(6): 835.
- [15] Hunsche S, Koch M, Brener I, et al. Opt. Commun., 1998, 150: 22.
- [16] Ferguson B, Wang S H, Gray D, et al. Opt. Lett., 2002, 27(15): 1312.
- [17] Hu B B, Nuss M C. Opt. Lett., 1995, 20(16): 1716.
- [18] Chiou Chien-ping, Bruce R Thompson, et al. AIP Conf. Proc., 2006, 820: 484.
- [19] Nakajima S, Hoshina H, Yamashita M, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90, 041102: 1.
- [20] Zhang Zhengwei, Zhang Yan, et al. Optik, 2007, 118: 325.
- [21] Yin Xiaoxia, Brian W H Ng, Bernd M Fischer. IEEE Sensors Journal, 2007, 7(12): 1597, 1608.
- [22] Ferguson B, Wang S, Gray D, et al. Microelectronic J., 2002, 33: 1043.
- [23] Palermo R, Cogdill R P, Short S M, et al. J. Pharmaceut. Biomedical Analysis, 2008, 46: 36.
- [24] Joedens C, Rutz F, Hasek T, et al. Infrared Millimeter-Waves and 14th International Conference on THz Electronics(IRMMW), 2006, 332.
- [25] Jordens C, Koch M. Optical Engineering, 2008, 47(3): 037003: 1.
- [26] Chua H S, Upadhyay P C, et al. 12th Int. Conf. Terahertz Electronics, 2004, 399.
- [27] ZHAO Ziran, CHEN Zhiqiang, et al. CN Patent, 201000429 Y, 2006.
- [28] YAN Zhi-gang, HOU Di-bo, et al(颜志刚, 侯迪波, 等). Chin. J. Sens. Actuators(传感技术学报), 2007, 20(10): 2264.
- [29] Zhang Y, Peng X H, Chen Y, et al. Chem. Phys. Lett., 2008, 452: 59.
- [30] ZHU Li, ZHANG Guang-xin, et al(朱 莉, 张光新, 等). Chin. J. Sens. Actuators(传感技术学报), 2008, 21(1): 83.
- [31] Quema A, Takahashi H, Sakai M, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42: L932.
- [32] Quema A V, Goto M, Sakai M, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(17): 3914.
- [33] Choi M K, Taylor K, Bettermann A, et al. Phys. in Medicine and Biology, 2002, 47: 3777.
- [34] Globus T, Woolard D, Khromova T, et al. Proc. of SPIE, 2004, 5411: 25.
- [35] Alexei B, Li Xiaowei, Tatiana G, et al. Proc. of SPIE, 2005, 5995, 59950N1-10.
- [36] Lu Jia Yu, Chen Li Jin, et al. Proc. of SPIE, 2005, 6013: 1.
- [37] Nishizawa Junichi, Kurabayashi Toru, et al. JP Patent, 2005172775, 2005.
- [38] Markelz A, Whitmire S, et al. Phys. in Medicine and Biology, 2002, 47: 3797.
- [39] Globus T, Woolard D, Crowe T W, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 2006, 39: 3405.

- [40] Fischer B M, Hoffmann M, et al. Opt. Express, 2005, 13(14): 5205.
[41] Yoshida H, Ogawa Y, Kawai Y. Appl. Phys. Lett., 2007, 91, 253901: 1.

Applications of Terahertz Spectroscopy and Imaging Techniques in Food Safety Inspection

SHEN Fei, YING Yi-bin *

College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract With the development of ultra-fast laser technology and the further understanding of the mechanism behind the interaction of terahertz radiation and materials, THz radiation is actively developed as a new-style technology for a wide range of applications. Currently THz spectroscopy and imaging techniques show great promise in security detection, medical diagnosis, wireless communication, pharmaceutical and many other areas. Because of the growing importance of food safety issues, the detection technology of food safety is also faced with great opportunities and challenges, while THz spectroscopy and imaging techniques provide a new solution to the problem. Compared to other technologies, THz radiation with higher signal-to-noise ratio and wide dynamic range can simultaneously obtain both frequency-domain and time-domain information of the sample which relates to the information of physical structure and chemical composition of materials. Above all THz radiation features unique advantages in food safety inspection. In the present paper, the brief concept of terahertz radiation was introduced, while the properties and technical methods of THz wave were also discussed. The most recent progress in THz technology used in food safety inspection was summarized. The prospect and restricted factors of this novel technology in food industry were also discussed.

Keywords THz spectroscopy; THz imaging; Food safety; Biological detection

(Received Mar. 26, 2008; accepted Jun. 28, 2008)

* Corresponding author

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2006 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社