食品添加剂特丁基对苯二酚的太赫兹光谱及其检测分析

张 曼,蔡 禾,沈京玲*

首都师范大学物理系,北京市太赫兹波谱与成像重点实验室,太赫兹光电子学教育部重点实验室,北京 100048

摘 要 太赫茲时域光谱(TH≠TDS) 技术对物质进行无损检测是太赫兹应用领域的一个研究热点。针对近 日报道检查出部分麦当劳的"麦乐鸡"添加剂中含有的一种化学成分 ──特丁基对苯二酚(TBHQ) 含量超标, 应用太赫兹无损检测技术对其作定性识别。测得该种化学成分在0 2~2 2 THz 的吸收谱和折射率曲线,并 将其以不同比例与面粉均匀混合,测得混和物和面粉在0 2~2 2 THz 的吸收谱。同时对TBHQ 进行理论 模拟作为对比。结果表明,通过太赫兹波段吸收曲线的特征差异检测TBHQ 是可行的,为无损食品添加剂 的检测提供一种新型的方法。

关键词 太赫兹时域光谱;特丁基对苯二酚(TBHQ);面粉;频谱;吸收谱 中图分类号:0433 5 文献标识码:A **DOI**:10 3964/j issn 1000-0593(2011)07-1809-05

引 言

太赫茲(terahertz, THz)电磁波通常指频率范围在01 ~10太赫茲(波长在30^µm~3 mm)范围内的电磁辐射 (1 THz=10¹² Hz)。从频率上看,该波段位于毫米波和红外 线之间,属于远红外波段;太赫兹波具有许多优良特性,如 低辐射和宽频谱。经过十几年的发展,太赫兹技术已逐渐向 无损检测、安全检查、通信、雷达、天文学、医学等应用领域 发展^[1-7]。

近几年食品安全问题已经越来越引起人们的关注, 食品 质量在近几年不断出现问题。从含有瘦肉精的猪肉到奶粉的 质量问题, 使得人们开始重视检测这些食品的技术手段。而 太赫兹作为无损检测的手段无疑为这个问题开辟了一条新途 经。曾有报道, 利用太赫兹时域光谱系统(TDS) 检测三鹿奶 粉中所含的三聚氰胺, 表明三聚氰胺在太赫兹波段有特征吸 收峰可以通过太赫兹波检测出来⁽⁸⁾。近日报道检查出部分麦 当劳的'麦乐鸡''添加剂中含有的一种化学成分——特丁基对 苯二酚(TBHQ) 含量超标。该化学成分在 THz 波段的光谱 特性以及能否使用太赫兹技术对其进行无损检测, 是很有意 义的研究课题。

特丁基对苯二酚(TBHQ)是一种白色至灰白色结晶性粉 末,有轻微的特殊气味。几乎不溶于水(约为5%),但溶于乙 醇、乙酸、乙酯、异丙醇、乙醚及植物油、猪油等。按中国食品添加剂使用卫生标准 GB2760 规定,TBHQ 可用于烘炒坚果制品、脂肪等油制品、方便面及饼干、鱼肉制品及油炸食品中,其最大使用量 0 2 g• kg⁻¹。分子式为 C₁₀H₁₄ O₂,分子量为 166 22。图 1 是 TBHQ 单分子结构。



Fig 1 Molecular structure of TBHQ

在过去几十年间,对食品添加剂进行检测的方法主要有 液相色谱、气相色谱、拉曼光谱、ATP 荧光仪、生物芯片、 环介导等温扩增(LAM P)等技术。不同的检测方法有各自的 适用范围^[9]。

本文利用太赫兹时域光谱技术对食品添加剂特丁基对苯 二酚(TBHQ)进行检测,发现其在太赫兹波段存在几个吸收 峰。进而将TBHQ与面粉按不同比例混合得到混和物在太 赫兹波段的吸收谱,从而检测混合物中TBHQ的存在。并利 用高斯03软件对这种物质进行分子建模,对其进行理论模 拟。通过对研究结果的理论和实验分析,我们证明了宽带太 赫兹时域光谱可以用来对化学物质TBHQ进行无损检测和 有效的识别。

收稿日期: 2010-10-25, 修订日期: 2011-02-20

基金项目:北京市自然科学基金项目(4102016),北京市教育委员会科技发展计划项目(KM200910028005)和国家(973计划)项目 (2007CB310408和2006CB302901)资助

作者简介:张 曼,女, 1987 年生, 首都师范大学物理系硕士研究生 * 通讯联系人 email: jinglingshen@gmail com © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验系统

TH # T DS 测量系统装置如图 2 所示,激光器为光谱物 理公司生产的 M aiT ai,中心波长是 800 nm,重复频率是 82 MHz,脉宽是 120 fs。飞秒激光经过分束镜(PBS)后分成两 束光,一束为强的泵浦光,另一束为弱的探测光。泵浦光经 过时间延迟系统入射到光导天线上产生 THz 波,THz 波经 过四个抛物面镜 PM 1—PM4,最后聚焦到探测晶体 ZnTe 上;探测光经过一系列反射镜 M9—M11 和偏振片 P 后,由 硅片反射到 ZnTe 晶体上。根据电光效应,THz 波调制探测 晶体的折射率椭球,探测光经过探测晶体后偏振态会发生改 变。通过偏振检测并扫描激发和探测脉冲的相对时间延迟, 利用差分探测技术,即可得到 THz 波的时域波形。

系统的动态范围是 1 500: 1,频谱分辨率约为 50 GHz。 实验中为避免空气中水蒸汽对太赫兹波的吸收,将图中虚线





框部分密封并冲入高纯氮气,保证密封部分湿度保持在 37%左右,实验温度为(293±05)K。

2 实验及结果分析

本实验中样品是广东省食品工业研究所生产的特丁基对 苯二酚, 纯度 ≥99%。使用压片机对粉末状样品进行压片处 理, 在压片前对样品进行充分研磨, 将研磨好的粉末放入直 径为13mm的压片磨具中, 使用8吨的压力进行压片。

实验时, TBHQ 样品置于图 2 中 PM2 焦点处的样品架 上。不放样品时的太赫兹时域信号作为参考信号。当 THz 通 过样品时便会携带样品的信息, 扫描出的时域信号作为样品 信号。数据处理采用 Dorney 和 Duvillaret 等提出的 THz 时 域光波技术提取物质光谱信息的模型^[10-12]。分别对参考信号 和样品 信号波 形进行傅 里叶变 换得到 参考频 谱 $R(\omega) \cdot e^{-j\Phi_{1}(\omega)}$ 和信号频谱 $S(\omega) e^{-j\Phi_{2}(\omega)}$ 。由

$$\frac{S(\omega)}{R(\omega)} = T(\omega) \cdot e^{-j^{\phi(\omega)}}$$
(1)

得到 T(ω) 和 Φ(ω); 再根据

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

$$n(\omega) = 1 + \phi(\omega) \cdot \frac{c}{\omega d}$$
(3)

计算出样品在 THz 波段中的吸收系数和折射率。其中 d 是 样品厚度。

在实验中首先对 TBHQ 纯品进行了测量。检测结果如 图 3 所示。



Fig 3 Experimental result of TBHQ

 $(a): \ Reference \ and \ transmission \ THz \ spectra \ of \ TBHQ; (b): \ Absolute \ absorption \ spectrum \ of \ TBHQ$

图 3(a) 为快速傅里叶变换后的频域曲线。本图中的纵坐标是无量纲的,只代表相对强度,用au 表示,后文均用此符号表示。由图中可以看出,TBHQ 的有效谱宽是 0 2~2 2 THz。图 3(b) 为 TBHQ 的绝对吸收谱,TBHQ 样品的厚度为 0 6 mm。由图中可以看出,TBHQ 分别在 0 879, 1.069, 1.45, 1 641, 1 846, 1 992 THz 有明显的吸收峰。在 0 6 THz 之前出现的微小抖动是由于系统噪声引起的, 分析中不去考虑。

由于 TBHQ 在食品制作中用量很小,在实验中为了验证太赫兹技术对低含量样品的检测,又进一步对面粉与 TB-HQ 按不同比例混合后的混合物进行了测量。实验结果如 图 4所示。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net





首先对纯面粉进行了压片测量,样品厚度是05mm。 图 4(a) 是经过快速傅里叶变换得到的面粉的频谱,可以看出 面粉的有效谱宽是02~20THz。图 4(b) 是面粉的绝对吸 收谱,由图中可以看出面粉在1436,1772,1963THz有 三个小的吸收峰,在06THz之前的两个小峰也是由于系统 噪声引起的。比较图 4(a) 与图 3(a)可知面粉对太赫兹波的 吸收比TBHQ 对太赫兹波的吸收要强。

图 4(c) 是面粉与 TBHQ 两种粉末进行不同比例充分混 合后的样品的绝对吸收谱。从图中可以看出,5 条不同含量 TBHQ 混合物的吸收谱依含量顺序排开,这是由于纯面粉的 吸收明显大于纯 TBHQ 的吸收,面粉含量越大吸收越强。自 下而上顺序依次是纯 TBHQ 的吸收谱,第二条曲线 TBHQ 占 40% 得到混和物的吸收谱,其样品厚度为 0 6 mm;第三 条曲线 TBHQ 占 20% 得到混和物的吸收谱,样品厚度为 0 5 mm;第四条曲线 T BHQ 占 0 49% 得到混和物的吸收谱,样 品厚度为 0 5 mm,最上面一条曲线是纯面粉的吸收谱。由 图中可看出在 0 2~ 2 0 THz 内,三种混合物的吸收峰的位 置基本是一致的,且与 T BHQ 的吸收峰较好对应,与面粉的 峰位能分开。随着添加剂在混合物中所占比例的减小、吸收 峰位置向面粉的峰位移动。但即使添加剂只占049%时,也 有一个明显的吸收峰在1611THz处能与纯品对应,从而可 以检测出混合物中有该种添加剂的存在。具体峰位对应表格 见表1。

Table 1 Absorption peaks of mixtures

TBH Q/%	峰位/ TH z							
100	0 879	1.069	1.45	1. 641	1.846	1. 992		
40	0 908	1. 084	1. 318	1. 626	1.86			
20	0 850	1.04		1. 597		1. 963		
0 49			1.45	1. 611	1.816	1. 992		

由表中数据可以看出混和物的吸收谱中存在的吸收峰有 些能与 TBHQ 的吸收峰位完全对应,有些发生了偏移,同时 随着面粉所占比例的增加, TBHQ 中的一些小的吸收峰 (0 879 和 1 069 THz) 在混合物吸收曲线中被淹没了,但 TBHQ 中一些强吸收峰在混合物吸收曲线中还是存在的,只 是峰值强度随面粉所占比例的增加而减小。通过上述分析能 够鉴别出混合物中含有 TBHQ 这种添加剂。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 理论模拟

使用高斯 03 软件包,应用密度泛函理论(DFT)对特丁 基对苯二酚分子进行空间建模和空间结构优化,然后计算绝 对零度下分子的振动频率。理论建模后的 T BH Q 分子空间 结构如图 5(a) 所示。模型中为每一个原子标了号,分别代表 氧原子,碳原子和氢原子。

计算结果如图 5(b) 所示。



Fig 5 (a) Molecular structure of TBHQ after the optimization of geometry structure; (b) Theoretical simulation of absorption feature of TBHQ

图 5(b) 中实线和虚线分别代表对单分子进行两次建模优化的结果。可以看出,两次建模结果分子吸收峰位基本对应,证明理论建模优化的可靠性。理论模拟计算了02~9THz范围内TBHQ单分子振动的吸收频率,主要的吸收峰分别是2121,3333,4848,7879THz。这些吸收峰主要是由于分子内的氢键、分子骨架的振动或转动产生的。

实验中对纯 TBHQ 样品测量的吸收谱与理论模拟的吸收谱形状基本相似。与实验吸收峰位相比,理论模拟吸收峰向高频方向移动,微小移动是由于理论模拟中的吸收曲线是单分子的吸收谱,且模拟环境是绝对零度。而实验中是对片状样品进行的测量,其中包含很多分子,分子间的振动和声

子模式会使振动峰位发生移动,同时实验中的环境温度是 294 K。这两种因素共同决定了实验结果与理论模拟的微小 差别。而且,理论模拟的吸收峰要比实验结果的吸收峰高很 多,这是由于理论模拟的温度与实验温度不同造成的。曾有 研究表明生物分子的太赫兹吸收光谱在低温下表现更明显, 且峰位随温度的降低向高频方向移动^[13,14]。因此,TBHQ 实验吸收峰的对应频率不仅是由分子内振动引起,同时也源 于分子间振动和声子模式。

理论模拟中,在 0 2~ 9 THz 范围内出现的四个吸收峰 对应的原子振动、转动方式见表 2。

样品	理论模拟频谱宽度	密度泛函理论峰位/THz	振动方式
TBH Q	0 2~ 9 T H z	2 121	C5-C7分子整体摆动
		3 333	C5-C7分子整体摆动
		4 848	9,10C-O 键振动; 8, 11, 12C-C 键振动
		7.879	9,100-H 键振动; 8,11,12C-H 键摆动

Table 2	Assignments of	f simulated	vi bra tion	frequencies for	r TBHQ
---------	----------------	-------------	-------------	-----------------	--------

4 结 论

添加剂特丁基对苯二酚(TBHQ)在02~22THz范围 内分别在0879,1069,145,1641,1846,1992THz处 存在特征吸收峰,理论模拟在该范围内分别在1515和 2121THz存在两个峰。实验吸收谱与理论模拟的基本趋势 能对应。同时通过实验证明了利用太赫兹光谱系统能够识别 混合物中该种添加剂的存在,但由于混合不均匀等原因,太 赫兹时域光谱技术对百分含量极低的粉末状食品添加剂识别 有一定困难,还需进一步改进样品混合手段或使用频谱宽度 更宽的太赫兹源对添加剂进行高频率太赫兹波段的检测。本 文较好地说明了太赫兹光谱技术在食品安全检测方面具有应 用前景。

References

- [1] Ashworth Philip C, Pickwell-MacPherson Emma, Provenzano Elena, et al. Optics Express, 2009, 17: 12444.
- [2] Walther Markus, Fischer Bernd M, Ortner Alex, et al. Anal. Bioanal. Chem., 2010, 397: 1009.
- [3] Abraham E, Younus A, Delagnes J C, et al. Appl. Phys. A, 2010, 71: 1007.
- [4] LIANG Mei-yan, SHEN Jing-ling, WANG Guang-qin(梁美彦, 沈京玲, 王光琴). J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41: 135306.
- [5] LI Ning, SHEN Jing-ling, SUN Jin-hai, et al(李 宁, 沈京玲, 孙金海, 等). Optics Express, 2005, 13: 6750.
- [6] Wu Q, Zhang X C. Optics & Quantum Electronics, 1996, 28: 945.
- [7] Nagashima Takeshi, Hangyo Masanori. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 3917.
- [8] LI Jian rui, LI Jiu sh eng, ZH AO Xiao li(李建蕊,李九生,赵晓丽). Journal of China Jiliang University(中国计量学院学报), 2009, 20 (2): 131.
- [9] HUANG Fang, HUANG Xiao-lan, WU Hui-qin, et al(黄 芳, 黄晓兰, 吴惠勤, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2008, 27(3): 313.
- [10] Lionel Duvillaret, Frederric Garet, Jean-Louis Coutaz. IEEE J. Selected Topic in Quantum Electronics, 1996, 2: 793.
- [11] Lionel Duvillaret, Frederric Garet, Jean-Louis Coutaz. Appl. Opti., 1998, 38: 409.
- [12] Dorney Timothy D, Baraniuk Richard G, Mittleman Daniel M. J. Opt. Soc. Am. A, 2001, 18: 1562.
- [13] Shen Y C, Upadhya P C, Linfield E H, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 2350.
- [14] Zhao Guozhong, Yu Bin, Zhang Cunlin. J. Appl. Phys., 2009, 106: 104702.

Terahertz Spectroscopic Testing of Food Additive Tert-Butylhydroquinone

ZHANG Man, CAIHe, SHEN Jing-ling*

Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China

Abstract T erahertz time domain spectroscopy (TH \pm TDS) technique has a wide range of applications in nondestructive testing. After many years study, people have found that many materials have characteristic absorptions in terahertz range. This letter studies the THz spectra of tert-butylhydroquinone (TBHQ), a food additive that was reported excessively in Mak chicken of McDonald. The authors applied terahertz nondestructive testing technique in identifying this material, testing the absorption and refractive index. The absorption spectra of TBHQ and flour mixture in 0 2~ 2.2 THz were also investigated. The simulation of vibration for single molecular was undertaken. The results represent that this method is possible by comparing the difference in absorption lines and this method paves the way for detecting food additives.

Keywords Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS); Ter+butylhydroquinone(TBHQ); Flour; THz spectra; Absolute absorption spectrum

(Received Oct. 25, 2010; accepted Feb. 20, 2011)

* Corresponding author