

不同贮存年限陈皮的太赫兹光谱和成像的差异分析

杨少壮¹, 李灿¹, 李辰¹, 王志琪¹, 黄略略², 丁庆¹

(1. 深圳市太赫兹科技创新研究院, 广东深圳 518102)

(2. 深圳职业技术学院应用化学与生物技术学院, 广东深圳 518055)

摘要: 本研究利用太赫兹光谱与成像技术及统计分析方法对 5 种不同贮存年限 (3、5、10、15 和 20 年) 的陈皮进行了差异性表征和年限鉴别。结果表明, 不同贮存年限陈皮样品的太赫兹光谱信息参数 (包括吸收系数、折射率、复介电常数虚部和介质损耗角正切值) 和太赫兹频域图像对比度均存在明显的差异和较为一致的变化趋势, 3~15 年陈皮的各参数值随贮存年限的增加而递减, 15~20 年陈皮的各参数值随年限增加而递增; 对 0.6~1.8 THz 范围内的各光谱参数进行统计学分析及独立样本 *t* 检验, 提取变化规律具有一致性且差异显著 ($p < 0.05$) 的光谱参数数据, 建立了基于主成分分析-支持向量机 (PCA-SVM) 的高效陈皮贮存年限预测模型, 其年限预测准确度可达 94% 以上。该结果表明了太赫兹技术在表征不同陈皮差异及鉴定贮存年限上的可行性和优越性。

关键词: 陈皮; 贮存; 太赫兹光谱; 统计分析; 支持向量机

文章编号: 1673-9078(2019)12-258-266

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.12.033

The Differences in the Dried Tangerine Peels Stored for Different Years Revealed by Terahertz Spectroscopy and Imaging

YANG Shao-zhuang¹, LI Can¹, LI Chen¹, WANG Zhi-qi¹, HUANG Lue-lue², DING Qing¹

(1. Shenzhen Institute of Terahertz Technology and Innovation, Shenzhen 518102, China)

(2. School of Applied Chemistry and Biological Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In the study, five kinds of dried tangerine peels stored for different years (3, 5, 10, 15 and 20 years) were subjected to differential characterization and identification of storage years by terahertz spectroscopy and imaging technique and statistical analysis method. The results showed that significant differences and consistent changing trends were found in the terahertz spectral parameters (including the absorption coefficient, refractive index, complex dielectric constant imaginary part and dielectric loss tangent value) as well as the contrast of terahertz frequency-domain images among the different dried tangerine peel samples: decreasing gradually with an increase of storage year for those stored for 3~15 years, whilst increasing gradually with an increase of storage year for those stored for 15~20 years. Moreover, statistical analysis and independent sample *t*-test were carried out for each of the terahertz spectral parameters in the range of 0.6~1.8 THz, and the spectral parameter data with high consistency and significant difference ($p < 0.05$) were extracted to establish a highly efficient prediction model for storage years of dried tangerine peels based on the principal component analysis-support vector machine (PCA-SVM). The accuracy of the model reached over 94%. This result indicates the feasibility and superiority of the terahertz technology in the characterization of the differences between tangerine peels and in the identification of storage years for dried tangerine peels.

Key words: dried tangerine peels; storage; terahertz spectroscopy; statistical analysis; support vector machine

陈皮为芸香科柑橘属, 含有橙皮苷、川陈皮素和橘皮素等黄酮类化合物及其他挥发油, 其成品或提取物在化妆品、食品和药材中的应用非常广泛^[1,2]。陈皮

收稿日期: 2019-06-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31201399); 深圳市基础研究计划资助项目 (JCYJ20170818114655536)

作者简介: 杨少壮 (1992-), 男, 工程师, 研究方向: 太赫兹物质检测、生物成像与应用

通讯作者: 李辰 (1988-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 太赫兹成分识别、无损检测技术与应用

久置醇香, 其内含成分随贮存年限的增加会发生相应的变化, 贮存年限越长, 其药效越好, 价格也越高, 故有“陈久者良”之说^[3]。由于高年份的陈皮价格高昂, 导致不法商人以次充好, 利用新陈皮做旧冒充老陈皮, 给陈皮市场造成了混乱。因此, 对陈皮的贮存年限进行判别和鉴定, 具有重要的实际应用价值和意义。目前, 针对陈皮贮存年限进行区别鉴定的技术手段包括外观气味检测^[4]、化学成分分析^[5,6]以及拉曼^[7]、红外^[8,9]光谱分析技术等, 这些检测手段在一定程度上能实现不同陈皮在贮存年限上的鉴定, 但仍存在检测

精度较差、样品前处理繁杂、检测性能受环境影响较大等不足之处,无法完全满足精准、高效、灵敏、快速等实际检测应用需求。

太赫兹波(Terahertz, THz)是指频率在 0.1~10 THz,波长为 0.03~3.00 mm 的电磁辐射,其波段介于微波与红外之间。相比于其他频段的电磁波,THz 波光子能量低,穿透深度大;且由于其所涵盖频率段与许多大分子的振动频率相吻合,因此可直接进行物质特征识别和微小结构差异检测。近年来,基于 THz 波的光谱分析和成像检测技术受到广泛关注,在大分子检测分析^[10]、生物医学诊断^[11]、农业食品安全^[12]及中药检测^[13,14]等诸多领域展现出巨大的应用潜力和 market 价值。

基于 THz 技术在物质检测与分析方面的优越性,本文利用太赫兹时域光谱仪(THz time-domain spectroscopy, THz-TDS)对不同贮存年限的陈皮进行测试,从整体上研究不同陈皮样品之间在 THz 光谱和成像等方面的信息差异。一方面通过获取不同陈皮在 0.6~1.8 THz 上的 THz 光谱特征参数信息,从光谱曲线变化趋势、统计学分析以及主成分分析-支持向量机(principal component analysis-support vector machine, PCA-SVM)分类方法等方面对不同陈皮进行定性定量分析和鉴定;另一方面针对不同陈皮的 THz 频域图像信号强度和对比度等方面的差异,进行比较分析。通过在 THz 光谱和成像两个方面的对比解析,获取了不同贮存年限陈皮的 THz 信号差异和变化规律,从而表明了 THz 技术在不同陈皮的差异表征及贮存年限鉴定上的可行性和优越性,为进一步拓展 THz 技术在陈皮领域的应用研究起到积极的推动作用。

1 材料与方法

1.1 样品准备

为使测试结果更具可靠性,采用控制变量法进行实验和结果分析,确保陈皮贮存年限与其 THz 信号的单一对应关系。实验中所用样品均采购于深圳市中药材有限公司,其原料来源于广东省江门市新会区,且在相同的制备工艺和贮存环境下制作而成,从而排除样品在品种、制备工艺和贮存环境上的差异对其 THz 信号的影响。按照贮存年限的不同,将陈皮分为 3 年,5 年,10 年,15 年和 20 年共 5 种,其实物图如图 1 所示,可以发现,随着贮存年限的增加,陈皮整

体颜色逐渐加深,由浅褐色转变为深褐色,同时质感更加薄脆,依据外观上的区别可以对陈皮贮存年限进行大致的预估和判断,与文献报导结果相符合^[4]。

取适量样品置于烘箱中进行低温烘烤排除水分,之后通过粉碎和研磨获取细微粉末状陈皮样品并在相同条件下制成压片,如图 1 中右上角红色虚线矩形框中所示。可以看出,其陈皮样品粉末压片的颜色与整体实物保持一致。实验中每个相同年限的陈皮样品均制备 10 个压片,获得光谱数据并处理后作为该样品的最终测试结果,减少个体差异干扰,提高测试结果可靠性。(本研究中,透射光谱采用的是陈皮粉末样品的压片形式,反射成像则采用陈皮实物整体。)

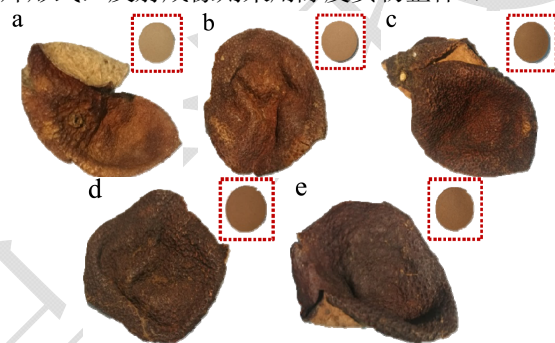


图 1 不同贮存年限陈皮的实物图

Fig.1 Photograph of dried tangerine peels stored for different years

注:(a) 3, (b) 5, (c) 10, (d) 15 和 (e) 20 年(右上角红色虚线框中为对应陈皮样品粉末的压片)。

1.2 实验设备

研究中采用的仪器为深圳市太赫兹科技创新研究院研制的 CCT-1800 型 THz-TDS, 其系统结构如图 2 所示,包括透射光谱模块和反射成像模块。系统采用 780 nm 的光纤飞秒激光器作为激发光源,其发射和探测天线均为光控光电半导体器件,可稳定辐射出 0.06~4.00 THz 的 THz 波,其光谱分辨率和信噪比分别可达 20 GHz 和 80 dB,图 3 (a) 与 (b) 所示的分别为该系统(透射式)在空载条件下的时域信号和频域光谱曲线。

利用该 THz-TDS 反射成像模块可获得 500 μm 的横向成像分辨率。图 4 为 USAF-1951 分辨率靶的 THz 成像,靶上群组 1 元素 1 的两对各三条纵横线对可清晰分辨,该线对理论线宽为 250 μm ,即系统的成像分辨率可达 500 μm 。反射成像模块采用的扫描频率和步长分别为 15 Hz 和 0.08 mm。

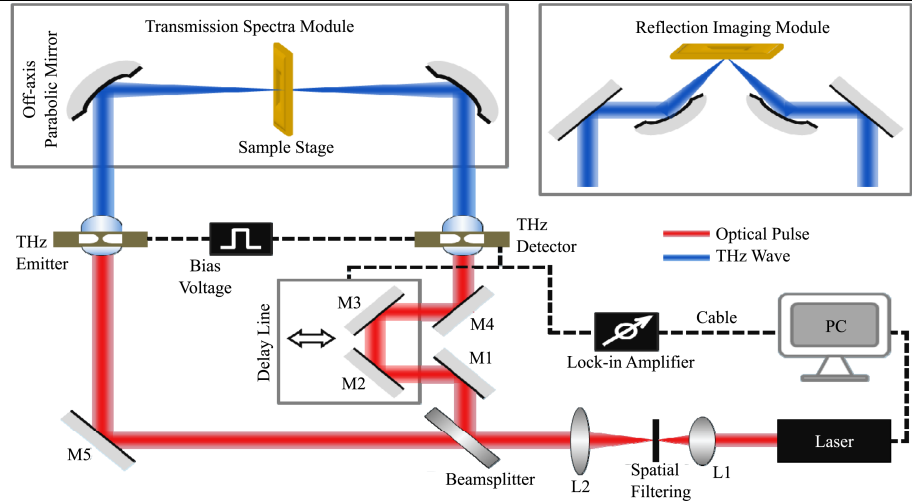


图 2 THz-TDS 的系统原理图 (L1, L2: 光学透镜; M1, M2, M3, M4, M5: 反射镜)

Fig.2 Schematic diagram of the THz-TDS (L1, L2: optical lens; M1, M2, M3, M4, M5: reflective mirrors)

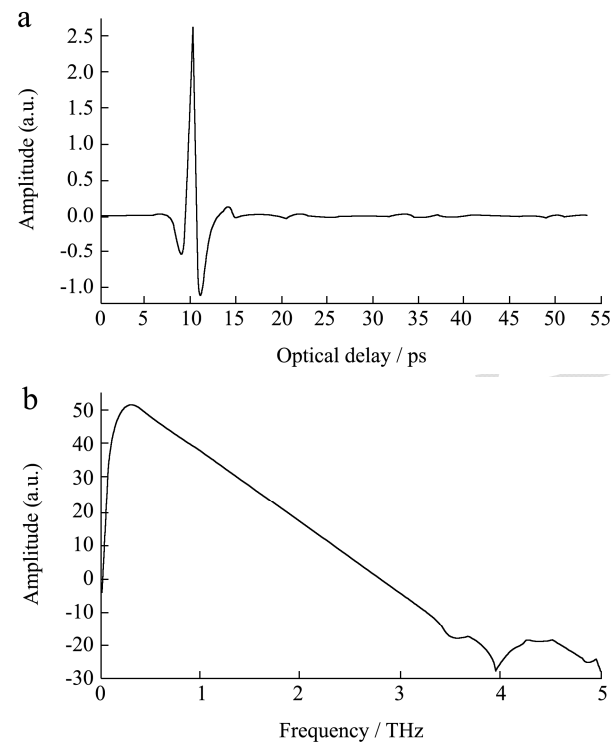


图 3 (a) THz 时域信号和 (b) 频域光谱曲线

Fig.3 Curves of (a) terahertz time-domain signal and (b) frequency-domain spectrum

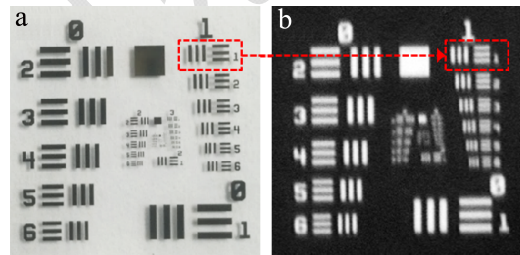


图 4 分辨率靶的 (a) 实物图和 (b) 在 2.49 THz 处的频域成像

Fig.4 (a) The photo and (b) terahertz frequency-domain image at 2.49 THz of the resolution test target

1.3 实验方法

1.3.1 THz 透射光谱采集

利用 THz-TDS 的透射光谱模块，对不同陈皮样品的压片进行 THz 光谱采集。测试过程中，持续向样品仓中吹扫高纯度 N₂，以减少样品仓中水汽对实验造成的干扰，测试环境温度保持在 20℃ 左右。样品方面，每个相同贮存年限的陈皮样品均制备 10 个压片，每个压片进行 4 次光谱采集并进行算术平均，以“平均值±标准差”的形式作为每个陈皮样品的最终光谱数据，从而降低系统和样品个体差异等因素带来的干扰，使结果更加精准可靠。根据 THz 光学参数理论计算模型^[15]，以未放置样品时的光谱为参考信号 $E_{ref}(\omega)$ ，通过厚度为 d 的样品时获得的样品信号为 $E_{sam}(\omega)$ ，则样品光谱响应函数 $H(\omega)$ 为：

$$H(\omega) = \frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{4\tilde{n}(\omega)}{(1 + \tilde{n})^2} e^{-\alpha(\omega)d/2 + i\pi\omega[\tilde{n}(\omega) - 1]d/c} = A(\omega)e^{-i\varphi(\omega)} \tag{1}$$

注：这里 $\tilde{n}(\omega)$ 为样品的复折射率， d 为样品厚度， c 为光速； $A(\omega)$ 与 $\varphi(\omega)$ 分别为样品信号与参考信号振幅比和相位差。

因此，样品的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、消光系数 $\kappa(\omega)$ 和复折射率 $\tilde{n}(\omega)$ 可表达为：

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left\{ \frac{4\tilde{n}(\omega)}{A(\omega)[\tilde{n}(\omega) + 1]^2} \right\} \tag{2}$$

$$\kappa(\omega) = \frac{c}{\omega d} \ln \left\{ \frac{4\tilde{n}(\omega)}{A(\omega)(\tilde{n}(\omega) + 1)^2} \right\} \tag{3}$$

$$\tilde{n}(\omega) = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega d} + 1 = n(\omega) + i\kappa(\omega) \tag{4}$$

随着电场频率的变化，物质的复介电常数 $\epsilon^*(\omega)$ 发生变化形成的谱线称为介电谱，反映了物质与电磁波之间的相互作用。其中，虚部 ϵ'' 通常与物质在电场

中的弛豫现象有关,而介质损耗角正切值 $\tan \delta$ 则反映了电磁能量转化时的能量损耗^[16,17], 这些参数可以很好地表征样品与 THz 波之间的相互作用关系。根据上述公式, 样品的 $\varepsilon^*(\omega)$ 和 $\tan \delta$ 可表达为:

$$\varepsilon^*(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (5)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{2n(\omega)\kappa(\omega)}{n^2(\omega) - \kappa^2(\omega)} \quad (6)$$

1.3.2 THz 反射成像采集

利用 THz-TDS 的反射成像模块, 对不同陈皮样品整体进行 THz 成像采集, 以研究不同贮存年限陈皮的成像信息差异。实验中, 截取直径约为 16 mm 且表面较为平整的圆状陈皮样品置于样品台上, 以步长 0.08 mm, 频率 15 Hz 对其进行逐点扫描成像, 通过对每个像素点获取的时域信号进行解析和重构, 可提取出样品的频域成像信息, 该信息包含了样品的振幅、折射率、反射系数以及相位等特征参数, 反映出陈皮与 THz 波之间的作用性质, 对进一步分析不同陈皮之间的差异, 鉴定其贮存年限具有重要意义。

1.3.3 数据处理与分析

利用上述公式(1)~(6), 获取不同贮存年限陈皮随频率变化的 THz 光谱参数(α 、 n 、 ε'' 和 $\tan \delta$)。一方面, 定性分析不同陈皮样品的各光谱参数曲线趋势差异; 另一方面, 对各光谱参数进行统计分析及独立样本 t 检验^[18], 获取变化规律具有一致性并且显著性差异 ($p < 0.05$), 具有统计学意义的特征数据进行标定和提取, 用于进一步分析和建立陈皮的年限测试模型。

PCA-SVM 是光谱分析中常用的分析算法和测试模型, 该方法直接高效, 在物质检测和分类等领域得到广泛应用^[19,20]。利用 PCA 对上述陈皮 THz 光谱信息进行数据降维处理, 并结合 SVM 建立陈皮年限预测模型, 实现对陈皮贮存年限高效精准地判别和鉴定。

最后, 比较不同贮存年限陈皮样品之间的 THz 频域成像信号差异, 并选取具有代表性的感兴趣区域 (Region of interest, ROI), 结合公式 (7) 计算出图像对比度^[21], 从而进一步分析陈皮样品的 THz 成像与贮存年限之间的关系。

$$CR(dB) = 10 \lg \frac{API \text{ of ROI(sample)}}{API \text{ of ROI(background)}} \quad (7)$$

注: CR (Contrast ratio) 为对比度, API (Average pixel intensity) 为平均像素强度。

2 结果与讨论

2.1 THz 透射光谱

2.1.1 光谱曲线趋势分析

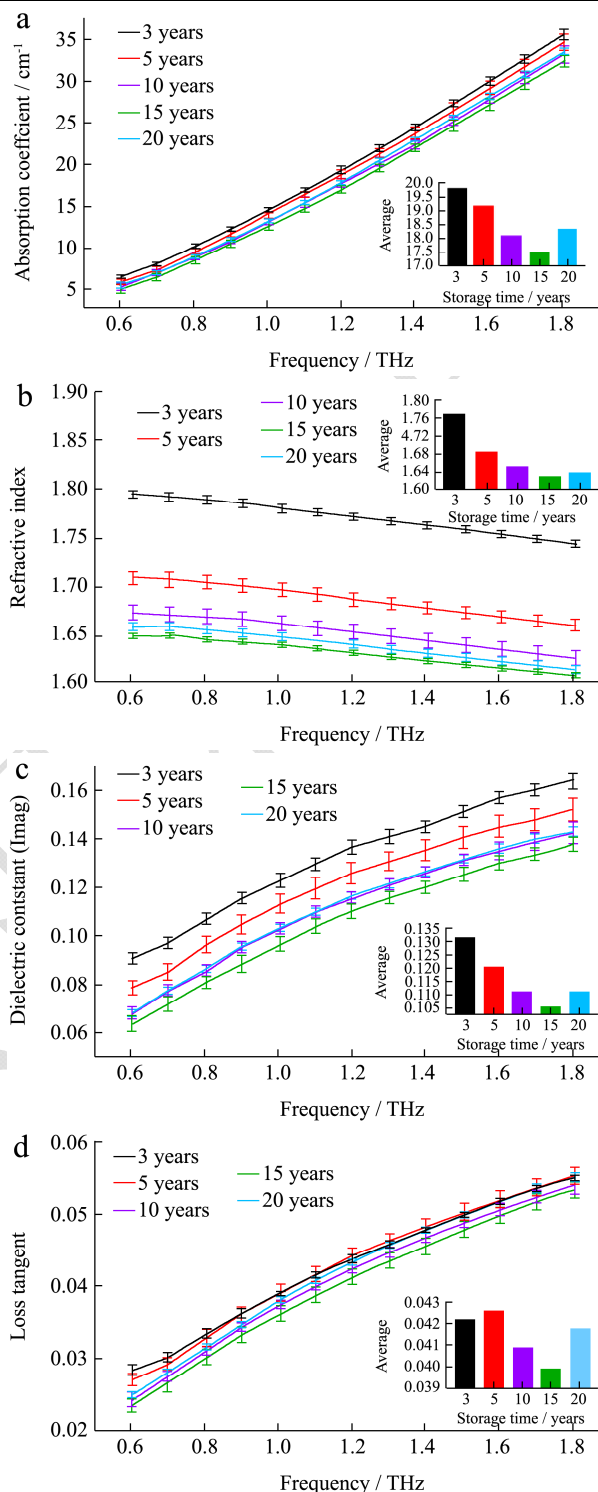


图5 不同贮存年限陈皮在 0.6~1.8 THz 范围内的 THz 光谱信息, (a) α , (b) n , (c) ε'' , (d) $\tan \delta$; 其中插图分别为对应光谱参数的平均值

Fig.5 The THz spectrums of dried tangerine peels stored for different years at 0.6~1.8 THz, (a) α , (b) n , (c) ε'' , (d) $\tan \delta$; The inset showed the average of the corresponding THz spectrum

为使图表更清晰明了及在后续的分析中更好地呈现, 以 0.1 THz 为间隔, 在具有代表性的频段范围内(0.6~1.8 THz)提取陈皮的 THz 光谱数据进行

图,同时计算在该频段内所获各光谱参数的平均值,结果分别如图5及其中插图所示。可以看出,随着贮存年限的增加,陈皮的 α 、 n 、 ε'' 和 $\tan\delta$ 均发生具有一定规律性的变化。在3~15年,其参数值随着贮存年限的增加而减小,到15年处降至最低,之后有所增加,由此可说明陈皮在贮存过程中,其内含物质成分、含量及其整体结构发生了规律性变化,从而导致THz信号的变化,于15年处出现拐点,该结果与陈皮中挥发性成分的变化研究具有较好的一致性^[5]。通过分析比较不同陈皮的THz光谱参数变化趋势,可以发现3~15年陈皮的特征参数差异规律显著,具有很好的区分度,为陈皮贮存年限的鉴定提供了一种简单高效的检测方法;而20年陈皮的特征参数易与其他年份产生混淆,区分度较低。为了准确区分所有陈皮的年限,接下来利用统计学分析方法对其光谱参数进一步分析检验,提取具有统计学意义的数据,建立高效的预测模型进行年限鉴定。(特别说明的是,实验中获得的不同陈皮之间的THz光谱差异是包括物质、结构、气味等多方面整体作用的结果,而不仅仅局限于其中个别成分。)

2.1.2 光谱数据统计分析及 t 检验

按贮存年限递增排序,将3、5、10、15和20年5个陈皮样品分为4组,即3~5、5~10、10~15和15~20,利用公式(8)可计算出每组之间的光谱参数百分比差异值 A_{x-y} ,以此来比较分析不同样品之间的差异性规律^[22]。若获得的 A_{x-y} 为正值,则说明样品的光谱信号随贮存年限的增加而降低,若为负数,则相反。

$$A_{x-y} = \frac{A_x - A_y}{A_y} \times 100 \quad (8)$$

表1 不同贮存年限陈皮在0.6~1.8 THz范围内的 α_{x-y} 百分比差异

Table 1 The α_{x-y} of dried tangerine peels stored for different years at 0.6~1.8 THz

Group	Frequency/THz												
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
3~5	9.68	8.41	6.40	5.16	3.68	2.24*	3.40	2.73*	2.09*	2.22*	2.91*	2.86*	2.64*
5~10	13.93	7.30	9.01	7.35	6.99	7.51	6.07	5.84	5.63	5.39	4.92	4.48	4.75
10~15	5.32	6.30	4.99	5.11	4.50	4.52	4.01	3.71	3.28	3.10	2.95	2.63	2.25
15~20	-7.34	-5.60	-6.10	-5.34	-5.17	-5.22	-4.95	-4.81	-4.61	-4.51	-4.27	-4.25	-3.55

注: *除了标有星号的组合外,所有组合均在统计学上有显著性差异,即 $p < 0.05$ 。下表同。

表2 不同贮存年限陈皮在0.6~1.8 THz范围内的 n_{x-y} 百分比差异

Table 2 The n_{x-y} of dried tangerine peels stored for different years at 0.6~1.8 THz

Group	Frequency/THz												
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
3~5	4.97	4.89	4.88	4.85	4.87	4.90	4.90	4.91	4.93	4.98	5.00	4.98	4.97
5~10	2.10	2.15	2.14	2.12	2.11	2.10	2.10	2.08	2.08	2.07	2.05	2.06	2.09
10~15	1.48	1.36	1.40	1.34	1.32	1.28	1.25	1.23	1.23	1.20	1.19	1.16	1.15
15~20	-0.54	-0.56	-0.54	-0.51	-0.50	-0.47	-0.45	-0.43	-0.43	-0.40	-0.38	-0.35	-0.33

其中: A 表示陈皮样品的光谱参数信息(α 、 n 、 ε'' 和 $\tan\delta$), x 和 y 表示陈皮样品的贮存年限。

表1给出了0.6~1.8 THz范围内不同陈皮的 α 百分比差异,其中组3~5、5~10和10~15的差异值均为正数,表示在15年以内的陈皮,贮存年限越大,对THz波的吸收强度越小;而组15~20的差异值为负数,说明20年陈皮吸收性比15年的强,呈现一个反向增长的趋势。同时,在0.6~1.8 THz的频率范围内,每组的百分比差异值符号均相同,说明两个独立样本在整个频率范围内的差异性保持一致。

在数据统计分析中,独立样本 t 检验常用于检验所获数据之间是否具有显著性差异,以此衡量数据的差异有效性及其统计学意义^[23,24]。当 $p < 0.05$,可视为具有显著性差异,否则,则差异不明显(表中标记有*则为差异性不显著的数据,其余均为差异显著数据)。分析可知,除了组3~5中在1.1~1.8 THz之间的数据之外,其他数据均具有显著性差异($p < 0.05$),初步判断是由于该组陈皮的贮存年限过于接近(3年和5年),其THz吸收系数相差不大所导致。该结果表明了在实际应用中可利用0.6~1.0 THz频率范围内的 α 差异性来鉴定陈皮的贮存年限。

同样的,表2、3和4分别给出不同组之间 n 、 ε'' 和 $\tan\delta$ 的百分比差异值。分析可知,不同组之间 n 和 ε'' 的百分比差异与 α 具有相同的差异规律和一致性,而 $\tan\delta$ 百分比差异值在部分频率范围规律性较差,组3~5中的 $\tan\delta$ 百分比差异值在1.0~1.8 THz为负数,说明 $\tan\delta$ 百分比数据仅在0.6~0.9 THz频率范围内具有统计学差异。

表 3 不同贮存年限陈皮在 0.6~1.8 THz 范围内的 ε''_{x-y} 百分比差异

Table 3 The ε''_{x-y} of dried tangerine stored for different years at 0.6~1.8 THz

Group	Frequency/THz												
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
3~5	15.09	13.67	11.55	10.23	8.69	8.42	8.44	7.74	7.10	7.28	8.03	7.95	7.71
5~10	16.36	9.66	11.38	9.67	9.29	8.59	8.34	8.08	7.86	7.61	7.11	6.67	6.98
10~15	6.89	7.76	6.47	6.53	5.89	5.87	5.32	5.00	4.56	4.35	4.18	3.83	3.43
15~20	-7.84	-6.14	-6.61	-5.84	-5.65	-5.67	-5.38	-5.22	-5.02	-4.90	-4.64	-4.60	-3.88

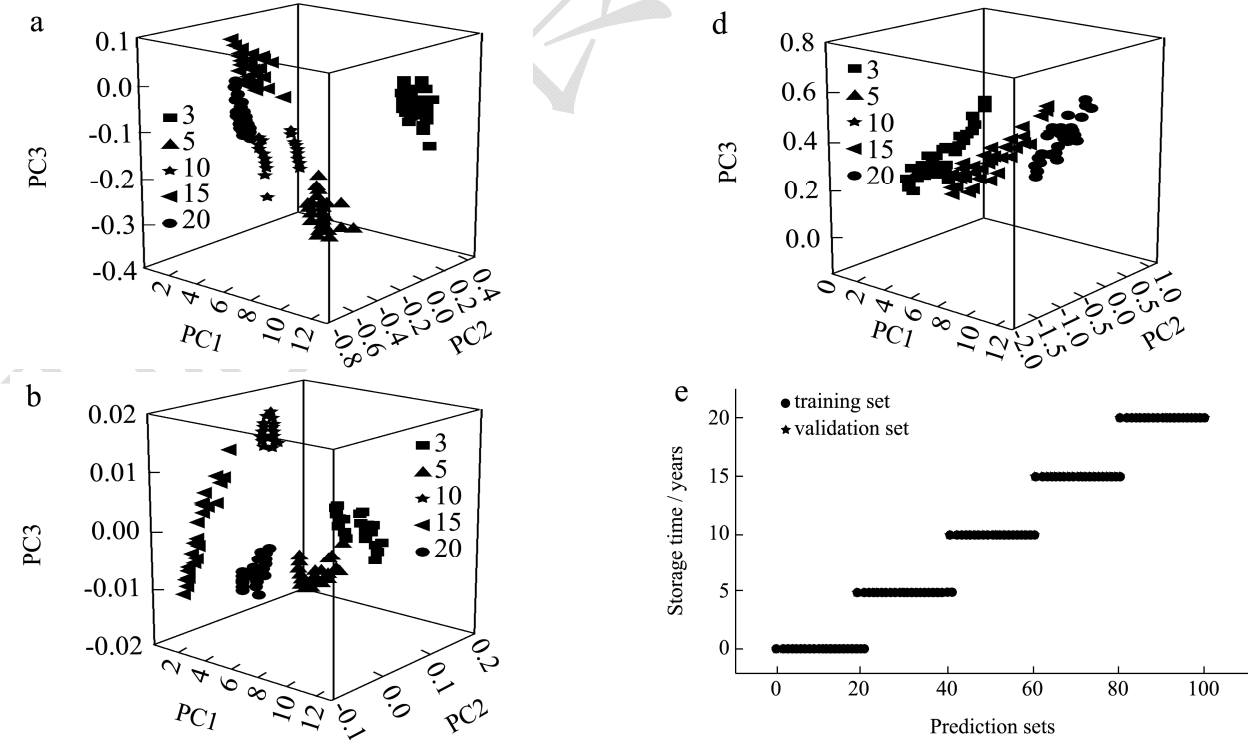
表 4 不同贮存年限陈皮在 0.6~1.8 THz 范围内的 $(\tan\delta)_{x-y}$ 百分比差异

Table 4 The $(\tan\delta)_{x-y}$ of dried tangerine peels stored for different years at 0.6~1.8 THz

Group	Frequency/THz												
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
3~5	4.47	3.34	1.43	0.28	-1.15	-1.46	-1.44	-2.09	-2.73	-2.65	-2.02	-2.04	-2.24
5~10	11.63	5.08	6.76	5.16	4.82	4.17	3.93	3.72	3.52	3.28	2.85	2.42	2.65
10~15	3.78	4.86	3.53	3.72	3.13	3.19	2.71	2.45	2.03	1.86	1.73	1.45	1.08
15~20	-6.84	-5.07	-5.59	-4.86	-4.70	-4.78	-4.52	-4.40	-4.20	-4.14	-3.92	-3.92	-3.24

通过对不同陈皮的 α 、 n 、 ε'' 和 $\tan\delta$ 等 THz 光谱的参数信息进行统计分析和独立样本 t 检验,可以发现在 0.6~0.9 THz 的范围之内,不同年限陈皮的光谱参数的变化趋势和差异比具有较好的一致性,并且其数据之间的差异显著,具有实际的统计学分析意义,表明在这个范围内的数据可以用于进一步的分析和建立测试模型,从而实现陈皮贮存年限的精准区分和鉴定。

2.1.3 光谱数据 PCA-SVM 分析



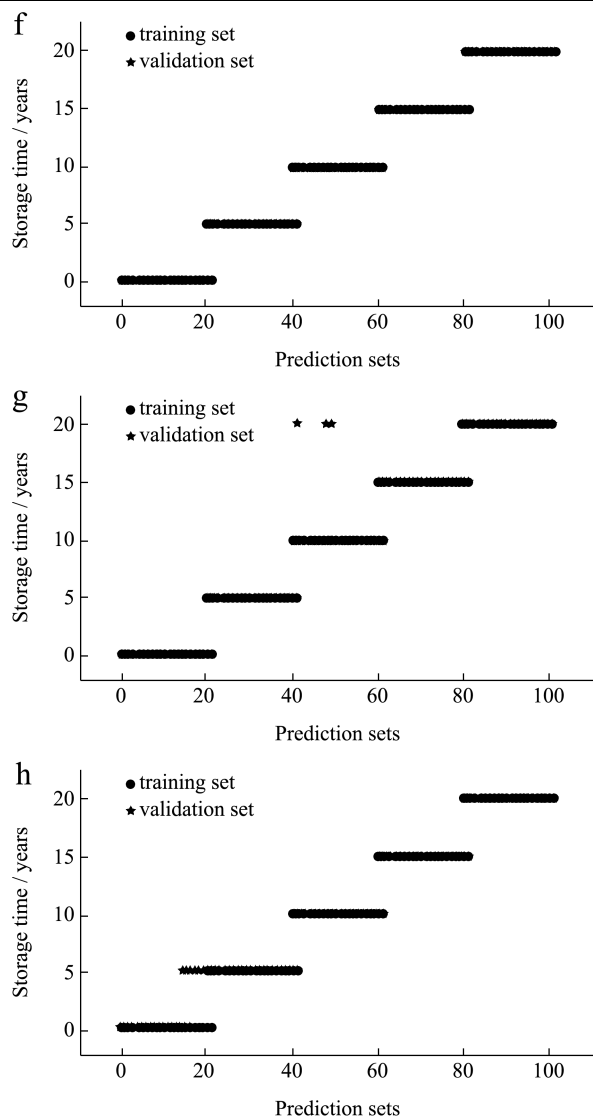


图6 不同贮存年限陈皮在0.6~0.9 THz 范围内 THz 光谱信息的 PCA 得分散点图, (a) α , (b) n , (c) ε'' , (d) $\tan\delta$; PCA-SVM 模型的预测效果, (e) α , (f) n , (g) ε'' , (h) $\tan\delta$

Fig.6 PCA scatter plots of THz spectrums of dried tangerine peels stored for different years at 0.6~0.9 THz, (a) α , (b) n , (c) ε'' , (d) $\tan\delta$; the forecasting effect by PCA-SVM model, (e) α , (f) n , (g) ε'' , (h) $\tan\delta$

利用 2.12 中统计分析方法和独立样本 t 检验标定提取符合差异性变化规律 (3~15 年递减、15~20 年递增) 和具有显著性差异 ($p < 0.05$) 的光谱参数数据, 即频率范围在 0.6~0.9 THz 上的特征数据。利用 PCA 对该范围内的光谱参数 (α 、 n 、 ε'' 和 $\tan\delta$) 进行处理, 对应的前 3 个主成分的累计贡献率分别达到 99.64%、99.99%、99.91% 和 99.36%, 由此说明了前 3 个主成分包含原始光谱的绝大部分信息, 具有代表性, 其 PCA 得分散点图如图 6a~6d 所示。同时, 实验中各以 50% 原始光谱数据作为训练集和预测集, 利用 SVM 建立测试模型, 以预测结果的准确率来评价该模型的预

测性能。利用所建立的 PCA-SVM 模型, 基于不同陈皮的光谱参数 (α 、 n 、 ε'' 和 $\tan\delta$), 对其进行测试, 测试结果分别如图 6e~6h 所示。其中, 训练集的准确率均为 100%, 预测集的准确率分别达到了 98%、100%、97% 和 94%, 由此说明了所建立模型的有效性和准确性。通过 PCA-SVM 建立的测试模型, 很好地解决了 20 年陈皮与其他年份陈皮存在的光谱参数混淆而导致区分度较低的问题, 可用于陈皮的差异表征和贮存年限的高效精准判别与鉴定。

2.2 THz 反射成像分析

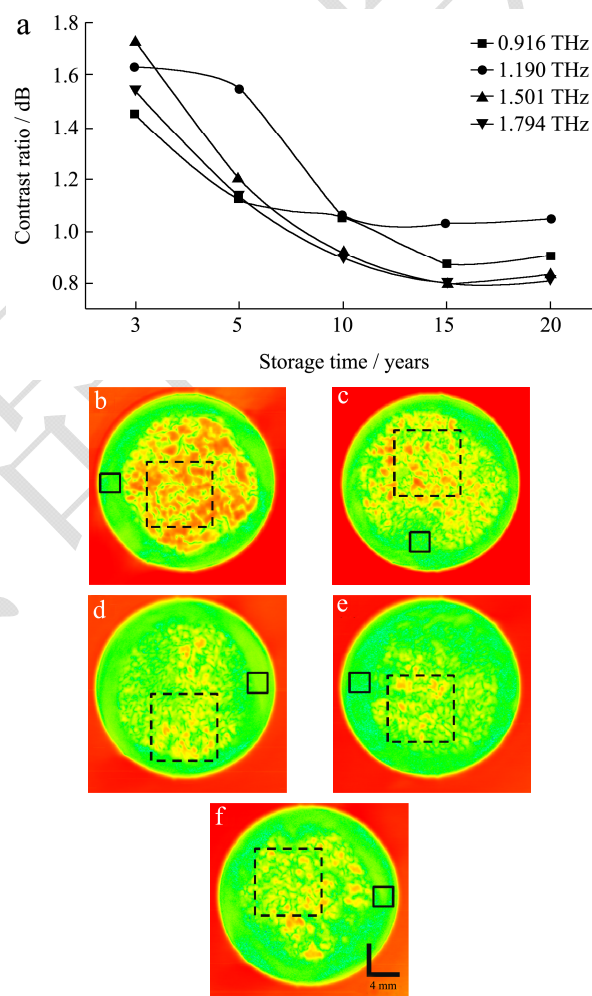


图7 不同贮存年限陈皮的 (a) THz 频域成像对比度变化曲线及 1.190 THz 处的频域成像, (b) 3, (c) 5, (d) 10, (e) 15 和 (f) 20 年;

Fig.7 (a) Curve of Terahertz frequency-domain image contrast of dried tangerine peels stored for different years; Terahertz frequency-domain images at 1.190 THz of dried tangerine peels, (b) 3, (c) 5, (d) 10, (e) 15 and (f) 20 years

注: 黑色虚线和实线矩形标记的 ROI 分别为样品和背景。

THz 频域成像反映了不同样品与 THz 波作用性质的差异, 所获图像信号大小直接体现了样品与 THz

波的作用强度,常以图像对比度作为衡量指标。对采集到不同贮存年限陈皮的 THz 频域图像,分别选取 4 个频率点(0.916 THz、1.190 THz、1.501 THz 和 1.794 THz)的图像,分析其信号强度并计算对比度,如图 7a 所示。可以发现,随机选取的 4 个不同频率点的陈皮图像对比度虽然数值不同,但均具有相同的变化规律,其对比度随贮存年限的增加而减小,在 15 年的时候为最小值,之后逐渐增大;同时,图 7b~7e 分别展示了不同陈皮样品在频率为 1.190 THz 处的频域成像,可以直观发现不同陈皮样品的频域成像差别较大,其信号强度随着贮存年限的增加而逐渐降低,表面了不同年限陈皮的 THz 反射成像信号与相应的透射光谱参数具有一致的变化规律,验证了实验结果的准确性和有效性,在 THz 光谱分析的基础上补充了一种有效的陈皮年限鉴定方法。

3 结论

3.1 本文利用自研的 THz-TDS,对不同贮存年限的陈皮进行 THz 光谱和成像检测分析。试验结果表明了 THz 检测技术能够很好的区分不同贮存年限的陈皮样品,实现定性及定量精确分析;并且,该方法与其他检测方法相比,具有不需要溶剂,前处理简单,测定时间短等非常显著的优点。

3.2 通过试验,发现随着贮存年限的增加,陈皮的 THz 光谱和图像信号逐渐降低,在 15 年的时候达到最小值,之后有上升的趋势;另外,基于不同贮存年限陈皮的 THz 光谱参数,利用 PCA-SVM 所建立的分类测试模式,其精确度可达 94%以上。上述结果表明了 THz 技术在陈皮贮存年限判别和鉴定上的可行性和优越性,具有非常重要的实际意义,以此为参考,可将此方法进行延伸,这将会进一步推动 THz 技术在陈皮以及其他中药产品在品种分析、制作工艺优化、贮存环境调节乃至药用作用等方面的应用研究。

参考文献

- [1] 高明,徐小飞,陈康,等.陈皮炮制前后挥发性成分的比较研究[J].中药材,2012,35(7):1046-1048
GAO Ming, XU Xiao-fei, CHEN Kang, et al. Study on the difference between components in volatile oil of citrus reticulata before and after being processed [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2012, 35(7): 1046-1048
- [2] Cosentino S, Tuberoso C I, B P, Pisano B. *In-vitro* antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian thymus essential oils [J]. Letters in applied microbiology, 2010, 29(2): 130-135
- [3] Shi Q, Liu Z, Yang Y, et al. Identification of anti-asthmatic compounds in pericarpium citri reticulatae and evaluation of their synergistic effects [J]. Acta pharmacologica Sinica, 2009, 30(5): 567-575
- [4] 王光宁,何瑞瑜,陈天娇,等.广陈皮的外观颜色客观量化及其陈化年份判别模型的建立[J].中国实验方剂学,2018,24(22):22-27
WANG Guang-ning, HE Rui-yu, CHEN Tian-jiao, et al. Objective quantification of appearance color and construction of aging year discrimination model of citri reticulatae pericarpium [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(22): 22-27
- [5] 胡继藤,赵志敏,唐铁鑫,等.不同贮藏年份新会陈皮中挥发性成分含量变化[J].中国实验方剂学,2014,20(9):62-65
HU Ji-teng, ZHAO Zhi-min, TANG Tie-xin, et al. Content variation of volatile components in Xinhui citrus reticulate 'Chachi' of different storage time [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(9): 62-65
- [6] 丘芷柔,陈彤,贺丽苹,等.固相微萃取优化/GC-MS 法分析不同年份陈皮的挥发性成分[J].现代食品科技,2017,33(7): 238-244
QIU Zhi-rou, CHEN Tong, HE Li-ping, et al. Analysis of the volatile compounds in dried tangerine peel of different years by optimized solid phase micro-extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(7): 238-244
- [7] 杨方,钟莹,周鸿昆,等.基于表面增强拉曼光谱技术的陈皮年份检测[J].激光与光电子学进展,2017,54(3):302-307
YANG Fang, ZHONG Ying, ZHOU Hong-kun, et al. Detection of years of dried tangerine peels based on surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Laser Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 302-307
- [8] 周欣,孙素琴,黄庆华.陈皮储存年限的分析与鉴定[J].光谱学与光谱分析,2008,28(1):72-74
ZHOU Xin, SUN Su-qin, HUANG Qing-hua. Identification of pericarpium citri reticulatae from different years using FT-IR [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(1): 72-74
- [9] 巩琨.利用药物分析的组合技术研究“广陈皮”的道地性内涵[D].广州:广州中医药大学,2015
GONG Jun. Study on genuineness of citri reticulatae pericarpium with the comprehensive techniques of pharmaceutical analysis [D]. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine, 2015

- [10] 苏同福,王长青,赵国忠,等.L-阿拉伯糖指纹区太赫兹光谱和拉曼光谱的研究[J].光谱学与光谱分析,2018,38(9):2713-2719
SU Tong-fu, WANG Chang-qing, ZHAO Guo-zhong, et al. Investigations on spectra of terahertz and Raman of L-Alabinose at fingerprint region [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(9): 2713-2719
- [11] Chen H, Lee W J, Huang H Y, et al. Performance of THz fiber-scanning near-field microscopy to diagnose breast tumors [J]. Optics Express, 2011, 19(20): 19523-19531
- [12] Xu W D, Xie L J, Ye Z Z, et al. Discrimination of transgenic rice containing the Cry1Ab protein using terahertz spectroscopy and chemometrics [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 11115
- [13] 李辰,魏丞昊,王志琪,等.太赫兹波谱在冬虫夏草检测中的应用[J].深圳大学学报理工版,2019,36(2):213-220
LI Chen, WEI Cheng-hao, WANG Zhi-qi, et al. Authenticity assessment of *Cordyceps sinensis* using terahertz spectroscopy [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2019, 36(2): 213-220
- [14] 杨帅,左剑,刘尚建,等.太赫兹光谱技术在中药大黄炮制品检测中的应用研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(12): 3870-3874
YANG Shuai, ZUO Jian, LIU Shang-jian, et al. Application of terahertz spectroscopy in the detection of Chinese medicine processed drugs of rhubarb [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(12): 3870-3874
- [15] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy [J]. Applied Optics, 1999, 38(2): 409-415
- [16] Zhao Y, Chen C G, Liu H W, et al. Time-resolved photoacoustic measurement for evaluation of viscoelastic properties of biological tissues [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(20): 203702
- [17] Zhao Y, Yang S H, Chen C G, et al. Simultaneous optical absorption and viscoelasticity imaging based on photoacoustic lock-in measurement [J]. Optics letters, 2014, 39(9): 2565
- [18] 申希平,丁建生,李娟生,等.在SPSS中利用均数和标准差做两独立样本 t 检验[J].现代预防医学,2007,34(21):4066-4067
SHEN Xi-ping, DING Jian-sheng, LI Juan-sheng, et al. Two independent sample t -tests using the mean and standard deviation in SPSS [J]. Modern Preventive Medicine, 2007, 34(21): 4066-4067
- [19] 徐瑞煜,朱焯炜,胡扬俊,等.三维荧光光谱结合PCA-SVM对几种浓香型白酒的鉴别[J].光谱学与光谱分析,2016, 36(4):1021-1026
XU Rui-yu, ZHU Zhuo-wei, HU Yang-jun, et al. The discrimination of Chinese strong aroma type liquors with three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with principal component analysis and support vector machine [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(4): 1021-1026
- [20] 魏从师,雷福汉,艾伟霞,等.基于NIRS技术和PCA-SVM算法6种树脂及其他类中药的快速鉴别[J].中国实验方剂学,2017,23(9):17-23
WEI Cong-shi, LEI Fu-han, AI Wei-xia, et al. Rapid identification of 6 kinds of traditional Chinese medicines containing resins and other components based on near infrared reflectance spectroscopy and PCA-SVM algorithm [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2017, 23(9): 17-23
- [21] Yang S Z, Liu L W, Chang Y X, et al. *In vivo* mice brain microcirculation monitoring based on contrast-enhanced SD-OCT [J]. Journal of Innovative Optical Health Sciences, 2019, 12(1)
- [22] Huang S Y, Wang Y X J, Yeung D K W, et al. Tissue characterization using terahertz pulsed imaging in reflection geometry [J]. Physics in Medicine and Biology, 2009, 54(1): 149-160
- [23] 姚清华,林虬,颜孙安,等.基于稀土元素指纹分析判别安溪铁观音和华安铁观音的研究[J].现代食品科技,2017(4): 301-305
YAO Qing-hua, LIN Qiu, YAN Sun-an, et al. Application of heavy rare earth elements as a fingerprint in discriminant analysis of An'xi Tieguanyin tea and Hua'an Tieguanyin tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2017(4): 301-305
- [24] 赵芳,林立,孙翔宇,等.基于稀土元素指纹分析识别葡萄酒原产地[J].现代食品科技,2015,31(2):261-267
ZHAO Fang, LIN Li, SUN Xiang-yu, et al. Identification of wine of origins using rare earth element fingerprinting [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 261-267