

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.06.015

唐鑫, 邹佳岐, 祝诗平, 等. 基于太赫兹成像技术的茶叶基质表面多菌灵农残分布与检测分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(6): 176-185.

基于太赫兹成像技术的茶叶基质表面多菌灵农残分布与检测分析

唐鑫, 邹佳岐, 祝诗平, 周胜灵

西南大学 工程技术学院, 重庆 400715

摘要: 采用太赫兹(THz)成像技术实现茶叶复杂基质上多菌灵定位及质量浓度分析. 首先提取多菌灵压片 THz 光谱, 得到位于 1.15 THz 和 1.32 THz 处的特征吸收峰, 证明了太赫兹光谱检测多菌灵成分的有效性. 其次, 对比不同茶叶基质上多菌灵成像效果, 确定最佳样本制备条件; 制备 800, 1 700, 2 300, 3 000, 3 700, 4 500, 5 000 mg/L 7 个不同质量浓度的茶叶农残样本, 采用时域切片法, 选择时间延迟为 13.98 ps 进行成像, 并进行超分辨率重建, 实现多菌灵区域精确定位. 鉴于 THz 叶片图像难以获得参考图像, 采用自然图像质量评价(NIQE)、基于空间和光谱熵的无参考图像评估(SSEQ)和无参考空间域质量评估(BRISQUE)3 种评价方法对重建前后的图像进行质量评估. 结果表明, 重建得到的图像评分更优, 可以有效提高图像分辨率. 最后, 采用图像分割算法提取农残分布区域, 建立光谱透射强度与农药质量浓度的关系方程, 实现多菌灵定量分析.

关键词: 茶叶; 太赫兹; 超分辨率; 农药残留; 多菌灵

中图分类号: TS272

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2024)06-0176-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Localization and Analysis of Carbendazim Pesticide Residues on The Surface of Tea Leaves Based on Terahertz Spectral Imaging Technology

TANG Xin, ZOU Jiaqi, ZHU Shiping, ZHOU Shengling

College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: This paper adopted terahertz (THz) imaging technology to realize the localization and concentration analysis of pesticide residues on such a complex matrix of tea sample. Firstly, the THz spectra of carbendazim compressed tablets were extracted and the characteristic absorption peaks were obtained to be located at 1.15 THz and 1.32 THz, proving that using terahertz spectral for the determination of carbenda-

收稿日期: 2023-05-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(62005227, 31771670); 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0300); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(XDJK2019C081).

作者简介: 唐鑫, 硕士研究生, 主要从事太赫兹光谱检测技术研究.

通信作者: 周胜灵, 博士, 副教授.

zim constituents were effective. Secondly, the imaging effect of pesticide residues on tea substrates with different water contents was compared to determine the optimal sample preparation conditions. Tea samples with different concentrations of pesticide residues were prepared at 800, 1 700, 2 300, 3 000, 3 700, 4 500 and 5 000 mg/L, respectively. The time-domain slicing method was adopted and a time delay of 13.98 ps was chosen to image the samples. The samples were reconstructed with super-resolution to realize the precise localization of the pesticide residue areas. As it is difficult to obtain the reference image of the blade, this paper adopted three reference-free image evaluation methods, NIQE, SSEQ, and BRISQUE, to evaluate the quality of the images before and after reconstruction. The evaluation results showed that the scores of the reconstructed images were even better, indicating that the method was effective in improving the image quality. After extracting the distribution area of pesticide residues by using image segmentation algorithm, the correlation equation between transmittance intensity and concentration was established, and finally the quantitative analysis of pesticide residues was realized. This research demonstrated that it was feasible to visualize and quantitatively detect the distribution of pesticide residues on the surface of tea matrices based on THz imaging, and the study made a useful exploration for the localization and detection of pesticide residues on the surface of the matrices of complex crop samples.

Key words: tea; Terahertz; super-resolution; pesticide residues; carbendazim

中国是茶叶的原产国,茶产业发展历史悠久,是世界唯一六大茶类生产体系完备的国家,也是世界上最大的茶叶生产国和消费国.2020年,全世界茶叶种植面积820.9万 hm^2 ,茶叶产量626.9万t.其中,中国种植面积509.8万 hm^2 ,年产量424.4万t,分别占62.1%和67.7%.然而,茶叶在种植、加工和存储过程中可能会积累农药残留,如果农药残留超过限量,会给人体带来健康风险.多菌灵(Carbendazim)是茶树常用的广谱杀菌剂^[1],对多种由真菌(如半知菌、多子囊菌等)引起的病害有较好的防治效果,具有广谱、高效、化学性质稳定、半衰期长等特点.但其残留一般很难自然消解,长期摄入会导致人体急性、慢性中毒,甚至有致畸、致癌和致突变的风险.随着经济的快速发展,人们对茶叶的质量安全提出了更高的要求,对茶叶农残检测技术的研究更为关注.

近年来,国内外研究人员对茶叶农残检测方法进行了多方面的探索.有学者利用基质固相分散法对茶叶中的多种农药残留进行了检测^[2-3].另有学者通过将表面增强拉曼散射(SERS)与超材料相结合,对茶叶中吡虫啉、氯吡磷、多菌灵等农药残留进行了定量检测^[4-7].王书涛等^[8]采用FS920稳态荧光光谱仪采集绿茶和铁观音两种不同茶叶的荧光光谱,结合遗传算法GA进行定量分析,提高了农药残留检测的灵敏度.

上述茶叶农残检测方法多基于化学试剂结合萃取法或光谱技术结合化学计量学方法进行定量分析,试验预处理时间长,成本高,且仅能估算农残浓度值而无法观察农残在叶片上的分布,因而限制了其在农残检测领域的应用.针对上述问题,本文采用太赫兹(THz)光谱成像技术对茶叶农残进行定位和检测. THz光谱对固态分子的排列、振动和转动非常敏感^[9],可以通过振幅和相位信息对材料的成分及其结构的细微变化进行有效分析^[10],是一种重要的分析检测技术^[11]. Lee等^[12]利用THz成像评估了麦穗霜冻的严重程度与发芽活力,为霜冻灾害后是否立即进行麦穗收割提出了准确建议,避免了经济损失. Zhang等^[13]利用太赫兹成像和高光谱成像对水稻抗枯萎病种子进行鉴定,实现了快速分类.目前,THz成像技术已被广泛用于农业^[14]、食品^[15]、生物医学^[16-17]和材料学^[18]等领域的无损检测中,具有广阔的应用前景.

本研究基于团队前期搭建的THz图像超分辨率重建及评价完整机制^[19],对制备的茶叶多菌灵农残样本进行成像、重建、分析和评价,采用图像分割算法对茶叶超分辨率重建图像中的多菌灵区域进行定位,提取多菌灵分布区域,进一步加强THz图像可视化能力,并根据图像强度变化分析多菌灵残留的质量浓度.

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

试验采用Advanced Photonix公司生产的T-Ray 5000太赫兹时域光谱系统进行检测.该光谱系统利用

近红外飞秒激光脉冲和 LT-InGaAs 光导天线产生相干探测 THz 超短脉冲. 如图 1 所示, 在透射模式下将待测茶叶样本固定在 X-Y 二维(2-D)移动工作台. 样本固定夹片由在 THz 频段具有低吸收性的聚乙烯制成, 以保证茶叶样本平整、无卷曲变形. 光栅扫描步长为 0.2 mm, 扫描速度为 50 mm/s, 测试环境温度(22 ± 0.1) °C, 湿度为 $50\% \pm 2\%$, 以空白聚乙烯固定夹片 THz 透射信号为参考信号进行参数计算.

1.2 材料与试剂

聚乙烯(Polyethylene, PE)购于 Signa-aldrich 公司, 样本呈固态粉末状, 纯度大于 98%, 使用时未进一步提纯处理. 多菌灵购于网络平台, 由天津施普乐农药技术发展有限公司生产, 性状为可湿性粉剂, 有效成分为 80%, 使用时未进一步提纯处理. 试验所用茶叶均采摘于西南大学茶园.

1.3 样本制备

制样过程中, 分别将 PE 和多菌灵样本固体粉末置于红外烤灯下干燥 3 h, 取出冷却至室温, 然后放入研钵中研磨, 过 100 目筛后备用, 反复 3 次, 以减少颗粒引起的散射效应. 将研磨后的多菌灵粉末与 PE 粉末按 65 : 35 的质量比混合均匀后, 取适量粉末置于压片机中, 加压 30 MPa 持续压制 3 min, 压制成直径约为 13 mm, 厚度 1.0 mm, 表面光滑无裂痕、上下面平行的圆形压片. 将压片置于 T-Ray 5000 太赫兹时域光谱系统中, 改变固定样片的二维平移台与 THz 波汇聚点的相对位置, 每隔 0.2 mm 采集一个样本点的光谱数据, 共采集到 363 条有效光谱数据, 得到的吸收谱如图 2 所示.

将多菌灵可湿性粉剂溶于纯净水中, 混合充分, 得到 800, 1 200, 1 700, 2 000, 2 300, 3 000, 3 700, 4 500, 5 000 mg/L 共 9 个质量浓度的多菌灵溶液. 选用表面光滑无污染、无凹陷或缺损, 左半叶和右半叶面积差异小, 易展平的叶片. 试验制作了 2 个批次的样本, 为了减少干扰并保护叶片表面生态, 制作前均使用生理盐水进行清洗, 制备完成后自然干燥. 太赫兹光谱对样品水分非常敏感, 为了确定最佳样本检测状态, 本文在第一批中制备 4 个样本, 分别是裁剪为茶叶状的 A4 纸张、新鲜叶片、压制干燥叶片(压制 4 d 后部分水分自然流失的茶叶)、烘干叶片(经烘箱 35 °C 干燥 3 至 4 d 后的茶叶). 在 4 份样本表面左右两侧分别喷涂 2 000 mg/L 和 1 200 mg/L 的多菌灵溶液各 300 μ L. 为了探讨茶叶基质上多菌灵质量浓度变化造成的成像差异, 实现复杂基质表面多菌灵区域定位, 制作第二批次 7 个样本, 在 7 片干燥茶叶样本表面, 分别喷涂质量浓度为 800, 1 700, 2 300, 3 000, 3 700, 4 500, 5 000 mg/L 的多菌灵溶液各 300 μ L.

1.4 数据预处理

多菌灵压片样本在 0.2~1.5 THz 波段的吸收谱如图 2 所示. 由图 2 可知, 多菌灵 THz 光谱在此波段有两个明显的波峰, 处于 1.15 THz 到 1.32 THz 之间, 与文献所述一致^[20]. 该试验结果表明多菌灵在 0.2~1.5 THz 波段存在指纹谱, 验证了基于 THz 光谱技术实现多菌灵农残定位、定量检测的技术可行性.

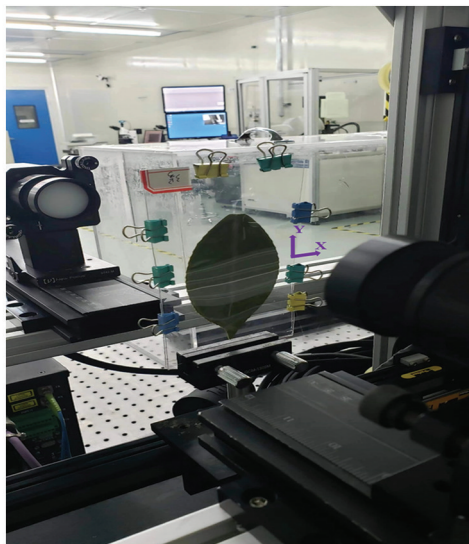


图 1 样本在 X-Y 二维移动台上逐点成像

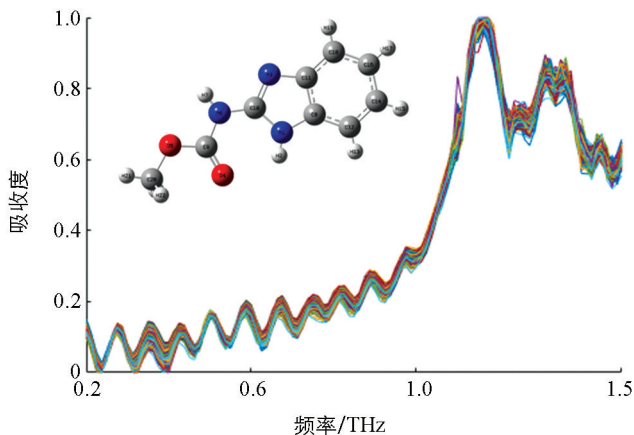


图 2 质量分数 65% 的多菌灵吸收谱

采用时域数据,利用时域切片法对茶叶基质表面多菌灵农残进行成像分析.对时域信息取 8 个点进行切片成像,成像效果如图 3 所示.从 11.88 ps 至 15.68 ps,随着时间延迟的增加,茶叶内部信息发生了明显变化.当时间延迟为 11.88 ps 时,图像中叶片轮廓信息缺失,仅能观察到部分边缘,主脉信息部分呈现,未见叶肉和叶脉信息.时间延迟为 12.18 ps 时,叶肉、叶脉及叶片边缘有明显的表现,但对茶叶基质及茶叶基质表面多菌灵农残透射强度分布的表现不准确.相较于时间延迟为 12.68 ps 的信息成像,时间延迟为 13.98 ps 时的图像边缘更加清晰,具有更高的对比度,叶脉与叶肉的细节更加饱满,噪声更低,对叶片基质表面多菌灵农残的透射强度分布有更好的表现.时间延迟为 14.38, 14.78, 15.08 和 15.68 ps 时,图像信息逐渐模糊,细节信息缺失,严重影响了对叶片组织的观测和分析.因此,对比后选择时间延迟为 13.98 ps 的时域信息成像,在此基础上进行后续定位、定量分析.

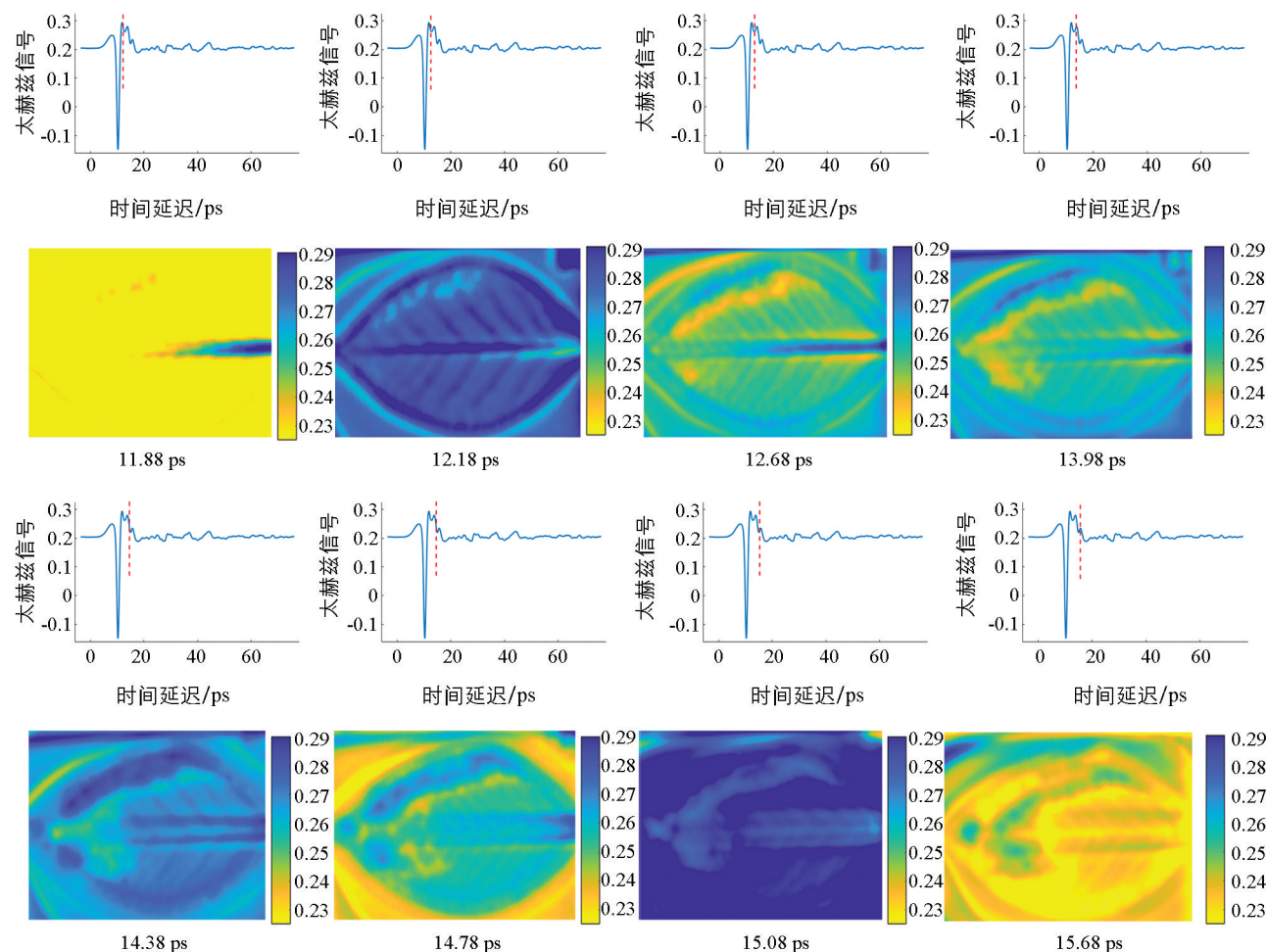


图 3 茶叶基质表面多菌灵农残时域信息成像图

2 结果与分析

2.1 不同干燥状态的茶叶样本可视化分析

为了明确太赫兹光谱对多菌灵农残成像检测的可行性,以裁剪为茶叶状的 A4 纸作为纯净背景,对比 A4 纸喷涂多菌灵前、后太赫兹成像效果,结果如图 4 所示.由图 4 可知,未喷涂多菌灵的纸张有较高的透射强度,成像图中仅对纸张边缘有表现.而喷涂有多菌灵的纸张,成像图中呈现了不同的透射强度分布,喷涂有多菌灵的区域 THz 辐射部分被农残吸收,透射强度较低,表现为蓝色,与未喷涂纸张有较大差异,证明了多菌灵样本的有效性,及利用 THz 成像技术对多菌灵农残进行可视化分析的可行性.

相较于表面增强拉曼散射(SERS)和荧光光谱,THz 对样本水分有极高的敏感性,成像质量受此影响较大^[21],因此本研究制备了不同干燥状态的样品进行成像对比,以确定最佳样本制备方法.分别制备新鲜

叶片、压制干燥叶片(压制 4 d 后部分水分自然流失的茶叶)、烘干叶片(经烘箱 35 ℃ 干燥 3 至 4 d 后的茶叶)共 3 种样本. 图 5 为不同方法制备茶叶样本的 THz 成像图. 由图 5a—图 5c 可知, 随着叶片水分减少, 叶片边缘和叶肉部分对 THz 波的吸收减少, 透射强度逐渐增加, 图像由深蓝色逐渐转为较浅的绿色和黄色. 其中, 图 5a 和图 5d 透射强度低, 叶脉和叶肉信息对比度小, 细节信息模糊, 掩盖了农残信息, 难以用于农残的可视化分析. 图 5b 和图 5e 显示了室温下压制 4 d, 水分自然流失后的茶叶图像, 相较于新鲜叶片成像, 压制 4 d 后的叶片透射强度明显增加, 虽然受含水量的影响难以辨别农残信息, 但叶片主脉信息较为明显. 图 5c 和图 5f 是烘干叶片图像, 对 THz 辐射表现出良好的透过性, 叶片主脉和边缘较为清晰, 可以观察到侧脉信息. 叶片表面左侧透射强度低于右侧, 图像上表现为颜色的深浅差异, 这也与叶片左侧和右侧喷涂多菌灵的质量浓度差异相符. 因此, 基于成像效果, 选择烘干叶片进行后续研究.

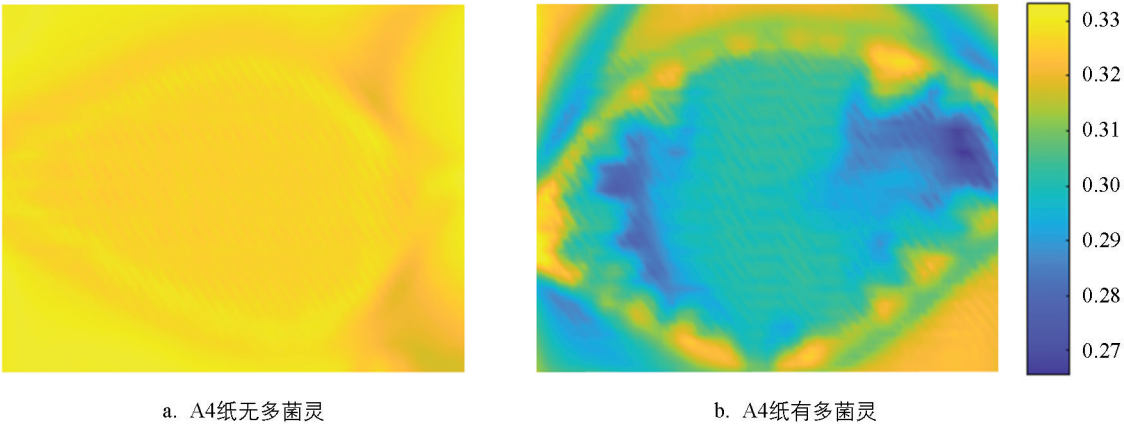


图 4 A4 纸张基质多菌灵农残成像图

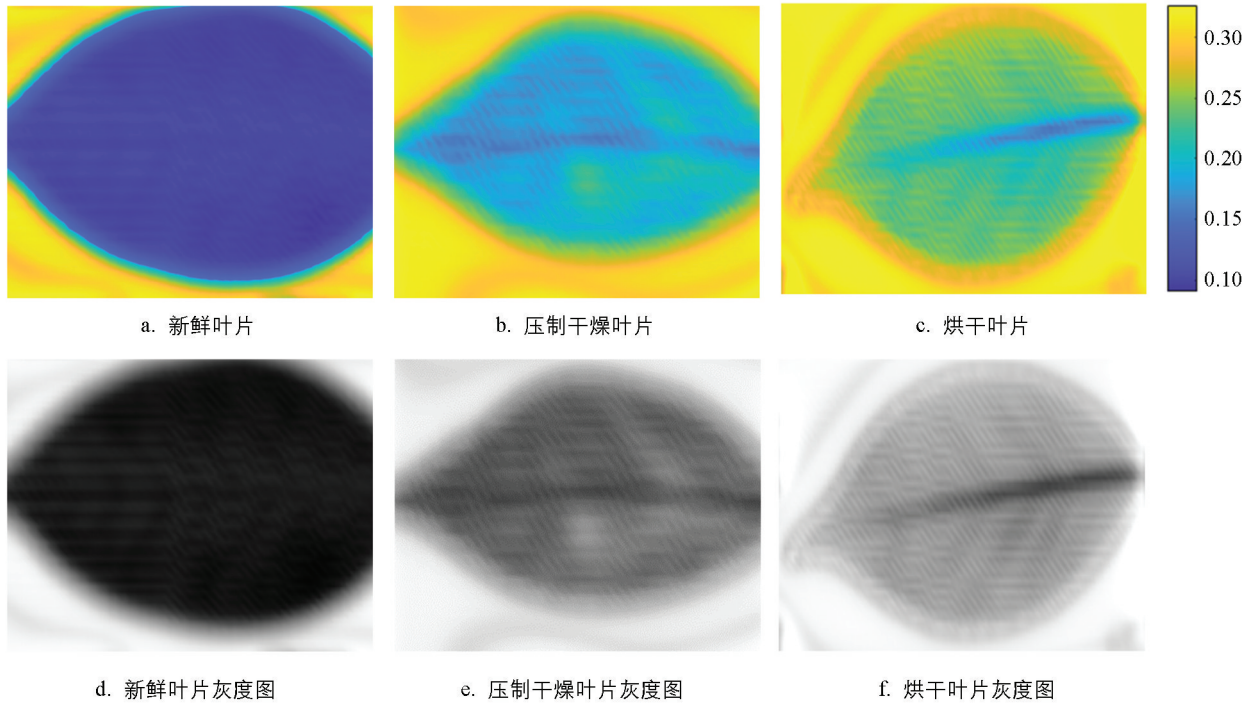


图 5 不同干燥状态的茶叶样本成像图

2.2 不同多菌灵浓度的叶片样本可视化分析

采用时域切片法选择 13.98 ps 时域信息点对 7 个不同质量浓度的烘干茶叶农残样本进行成像, 成像效果如图 6 所示. 烘干叶片的 THz 成像图中, 主脉和侧脉细节丰富, 边缘清晰, 有较好的成像效果. 叶片边缘呈现的环状痕迹是由聚乙烯膜上下层固定夹取叶片时, 叶片边缘厚度与周围材料厚度差异导致的, 对茶

叶表面观察分析没有影响。

图 6 为喷涂不同质量浓度多菌灵的茶叶样本 THz 成像图, 可以看出, 随着多菌灵质量浓度的逐渐增加, 叶片表面的多菌灵对 THz 辐射的吸收越强, 农残区域透射强度降低, 表现为叶片黄色区域(农残分布区域)色度加深, 与附近区域的色差进一步加大, 这也体现在了对应的灰度图中。受 THz 信号强度的影响, 原始图像分辨率较低, 难以用于分析, 通过图像增强的方式重建叶片 THz 图像, 丰富细节信息, 有助于进一步提取多菌灵农残分布区域, 观察分析其质量浓度变化。

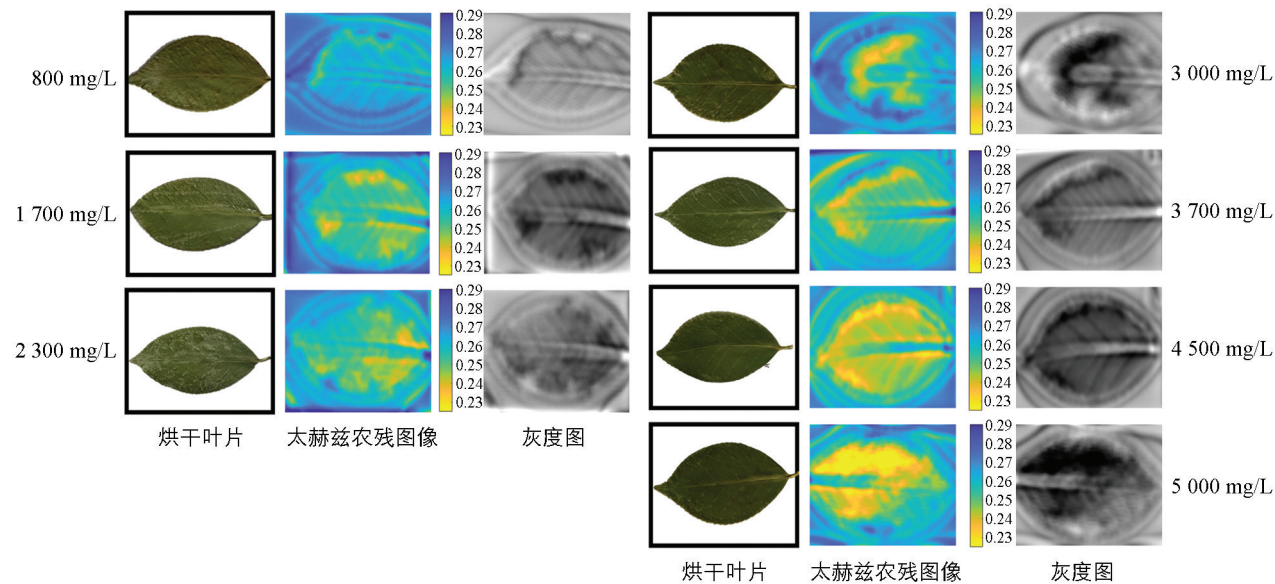


图 6 喷涂不同质量浓度多菌灵的茶叶样本 THz 成像图

将喷涂不同质量浓度多菌灵的茶叶样本的 7 张 THz 图像纳入搭建的超分辨率成像机制中, 得到超分辨率重建后的图像。图 7a 为原始图像, 像素为 90 px×70 px; 图 7b 为图 7a 红色方框区域经超分辨率重建后的局部放大对比图。图 7a 中亮黄色区域为多菌灵残留区域, 颜色越黄则表明多菌灵质量浓度越高。但受到 THz 信号的限制, 图像较为模糊, 细节信息较少, 边缘仍不够清晰。图 7c 为超分辨率重建图像, 对比图 7b 可以看出, 超分辨率重建后的图像细节信息更加丰富, 颜色对比度明显提升, 原始图像对多菌灵分布区域“粗糙”的大范围呈现得到有效抑制, 农残分布区域边缘更加清晰, 体现出更多的细节信息。

对于 THz 图像呈现样本内部信息, 难以获得参考图像的问题, 采用自然图像质量评价(NIQE)^[22]、基于空间和光谱熵的无参考图像评估(SSEQ)^[23]和无参考空间域质量评估(BRISQUE)^[24]3 种评价方法对茶叶多菌灵农残的原始 THz 图像和重建后的图像效果进行客观的评估, 多种评价方式的综合使用可以有效避免单一评价方式可能导致的误差, 为后续图像分割法提取多菌灵分布区域的有效性提供依据。3 种筛选方法对图像的评估结果如表 1 所示。对于喷涂不同质量浓度的多菌灵茶叶样本成像, NIQE 和 SSEQ 对重建后的图像评估分数均低于原始图像, 而 BRISQUE 对重建图像的评分则均高于原始图像, 相较 NIQE 和 SSEQ 呈现出不同的趋势。这是由于 BRISQUE 对自然图像有较大的偏向性, 而重建后的图像进一步凸显了多菌灵分布区域的边缘信息, 增强了亮度对比, 有利于图像的分割提取研究, 但加大了对自然图像的偏离程度。评分结果表明, 重建后的图像质量更优, 虽然加大了失真程度, 但更有效呈现了叶片基质上多菌灵的图像细节信息和多菌灵分布区域的边缘信息, 有助于对茶叶基质上多菌灵农残的观察和分析。

利用 Matlab 2021b 自带图像工具箱对茶叶多菌灵农残图像进行分割处理, 提取多菌灵农残分布区域, 结果如图 8 所示。提取区域覆盖在原始图像上, 用亮黄色表示, 二值图用黑白表示, 白色为提取区域。由图 8 可以看出, 基于原始图像进行多菌灵农残分布区域提取, 提取区域与茶叶基质上多菌灵农残分布区域不符且外延至茶叶以外区域, 难以体现正确的农残区域信息。相较于原始图像, 对超分辨率重建图像进行图像分割提取, 提取区域与实际分布区域基本相符, 可以清晰地观察到多菌灵农残分布。

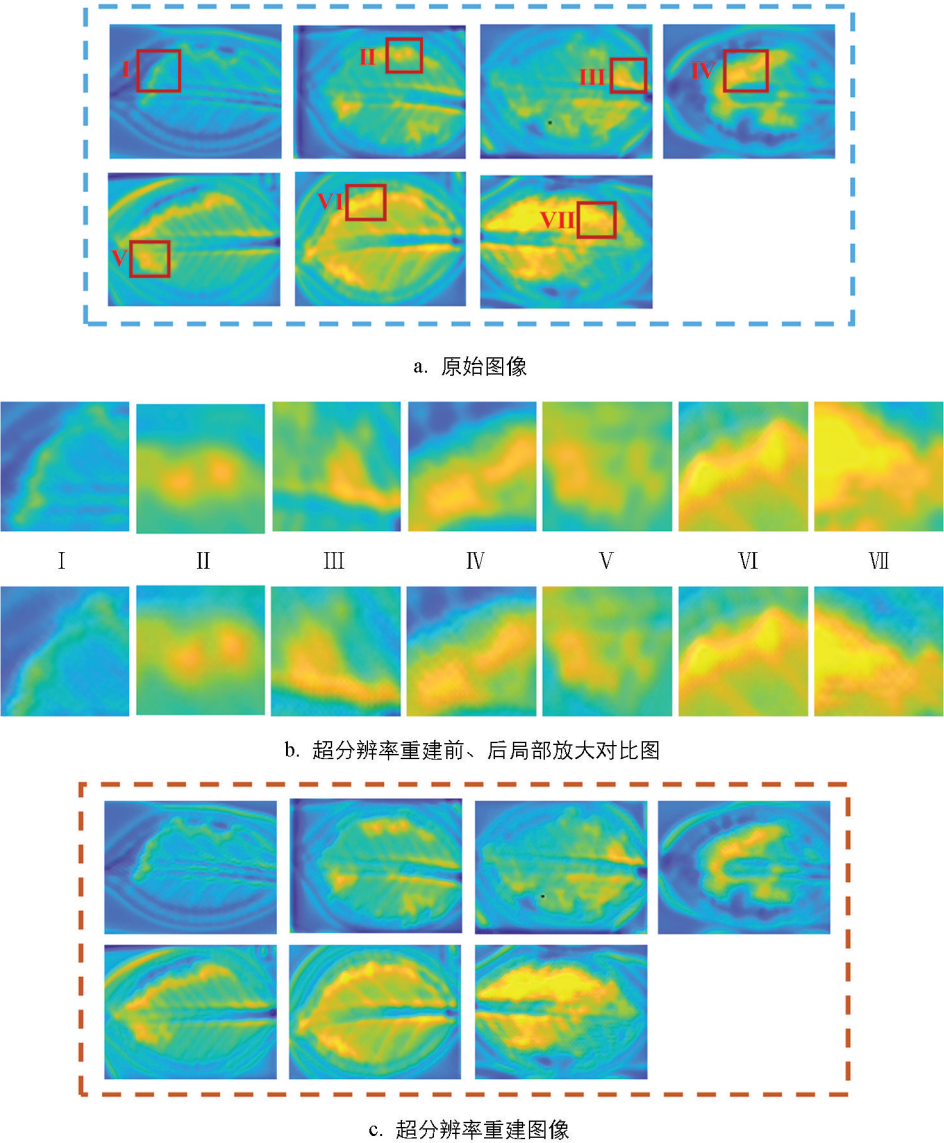
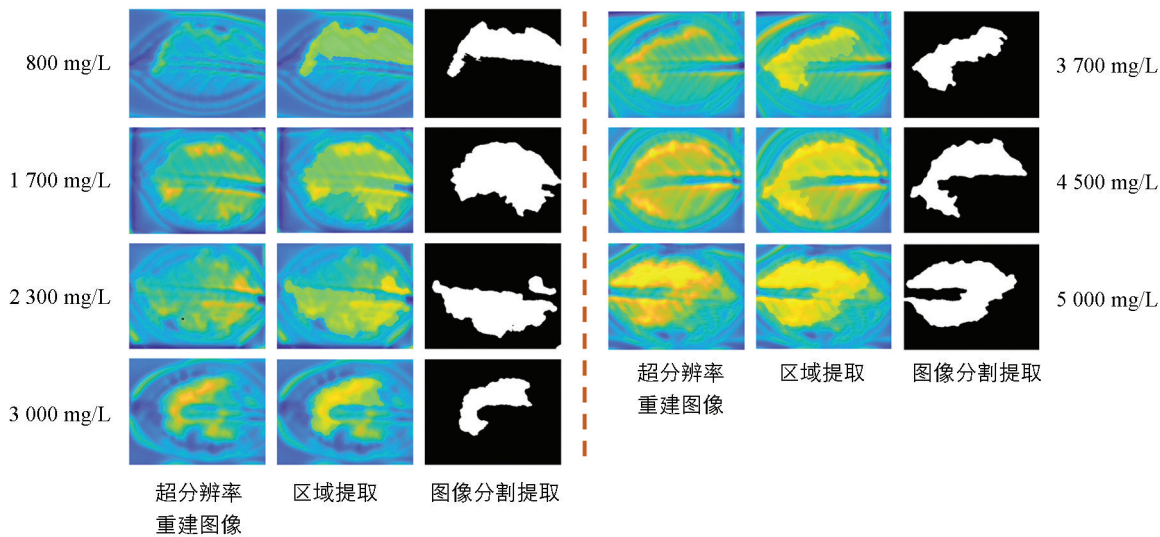


图 7 喷涂不同质量浓度多菌灵的茶叶样本 THz 图像与超分辨率重建图像对比

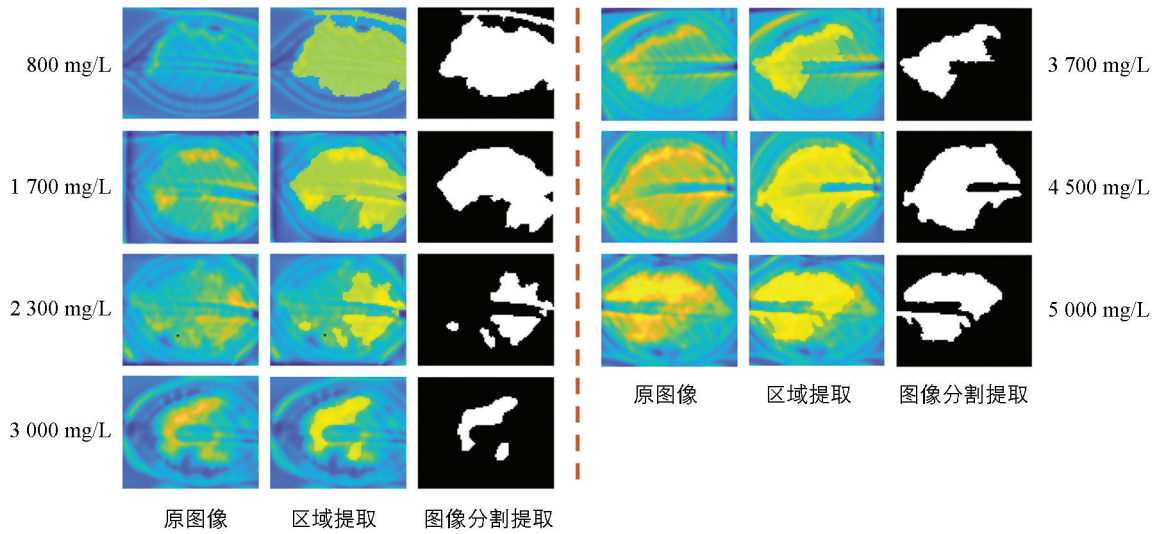
表 1 不同评价方法对茶叶基质多菌灵 THz 图像评估结果对比

IMAG	NIQE	SSEQ	BRISQUE
R800	18.873 7	51.678 4	46.113 8
R1700	18.873 0	46.532 6	37.384 3
R2300	18.873 6	46.508 2	34.258 3
R3000	18.872 5	58.275 6	44.688 1
R3700	18.873 4	47.269 2	41.889 0
R4500	18.873 0	44.164 9	31.212 8
R5000	18.875 3	38.718 7	37.963 6
SR800	4.408 7	38.007 1	47.534 5
SR1700	4.360 9	37.719 3	43.004 3
SR2300	5.991 3	37.468 8	40.672 4
SR3000	4.798 0	36.533 2	42.446 2
SR3700	4.255 1	42.471 6	45.923 6
SR4500	5.288 6	38.605 6	39.551 1
SR5000	4.768 4	42.222 7	42.942 7

注：R 代表原始图像，SR 代表超分辨率重建图像，数字代表对应的质量浓度。



a. 原始图像分割



b. 超分辨率重建图像分割

图 8 喷涂不同质量浓度多菌灵的茶叶样本多菌灵分布区域分割

茶叶叶片有天然的凹凸脉络, 叶片表面不平整, 农药残留易积聚, 可能造成局部点位透射强度的不正确反馈. 因此, 为了对茶叶多菌灵农残质量浓度进行准确分析和预测, 计算 800, 1 700, 3 000, 3 700, 5 000 mg/L 5 个样本的多菌灵农残区域透射强度均值, 如图 9 所示. 由图可见透射强度与多菌灵质量浓度呈负相关, 随多菌灵农残浓度降低, 透射强度增加. 计算得到多菌灵质量浓度拟合方程

$$c = p_1 x + p_2$$

式中: $p_1 = -1.721 \times 10^5$, $p_2 = 4.502 \times 10^4$, x 为平均透射强度, c 为多菌灵质量浓度(mg/L).

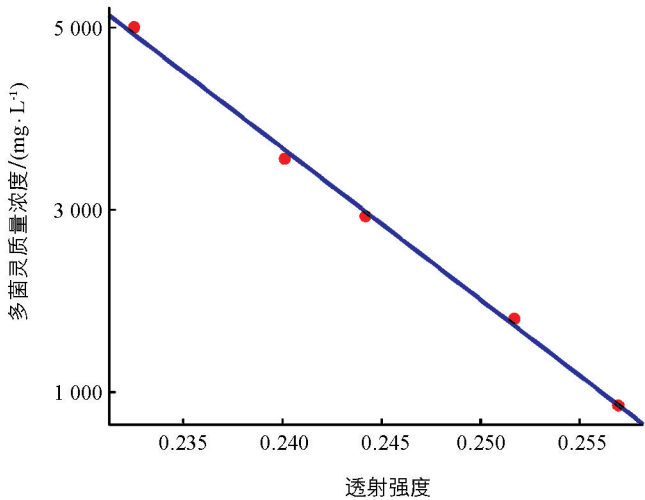


图 9 叶片多菌灵质量浓度与透射强度关系拟合图

将 2 300 mg/L 和 4 500 mg/L 对应的透射强度均值 0.247 9 和 0.235 2 代入计算得到多菌灵质量浓度预测值为 2 364 mg/L 和 4 542 mg/L, 误差分别为 2.78% 和 1.16%.

相较于传统化学和光谱检测法对微量农残的定量检测, 本文基于 THz 成像结合 THz 超分辨率重建机制对多菌灵农残的分布进行了可视化定位, 并进行了定量分析. 需要特别说明的是, 虽然本研究所用多菌灵质量浓度与实际农药使用的质量浓度尚有一定差距, 但基于本文提出的茶叶 THz 图像超分辨率重建机制, 可以有效观察农作物农残分布, 并进行较为精确的质量浓度预测, 为农作物样本基质表面农残检测、定位做出了有益的探索.

3 结论

农作物农药残留严重影响着人体健康, 现有研究已经证明了光谱检测技术在农作物农残检测方面的潜力, 但这些研究多关注于农残的定量研究, 对于农残在作物表面分布的定位研究尚属空白. 本文利用 THz 成像技术对茶叶基质表面多菌灵残留进行定位、定量研究. 研究基于 THz 扫描成像系统获得了多菌灵“指纹谱”, 确定了茶叶农残样本制备方法及其最佳成像参数; 基于课题组搭建的生物样本 THz 单图像重建机制对茶叶多菌灵农残样本进行重建图像可视化分析. 重建图像较原始图像细节信息丰富, 多菌灵分布区域清晰, 不同质量浓度多菌灵样本的重建图像显示出明显差异, 且透射强度与多菌灵质量浓度呈明显负相关关系, 多菌灵样本预测结果与试验结果误差分别为 2.78% 和 1.16%, 实现了多菌灵区域分布和质量浓度变化的可视化分析. 目前基于 THz 成像的清晰度和可透视的深度还有较大的提升空间, 在后续研究中, 可以考虑结合超材料和自适应模糊核算法提升成像清晰度, 丰富样本信息.

参考文献:

- [1] 乔昕, 余洋, 陈杰, 等. 川渝地区油菜菌核病菌对多菌灵的抗性监测及抗性机理研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(5): 26-30.
- [2] HU Y Y, ZHENG P, HE Y Z, et al. Response Surface Optimization for Determination of Pesticide Multiresidues by Matrix Solid-Phase Dispersion and Gas Chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1098(1-2): 188-193.
- [3] WANG F Q, LI S H, FENG H, et al. An Enhanced Sensitivity and Cleanup Strategy for the Nontargeted Screening and Targeted Determination of Pesticides in Tea Using Modified Dispersive Solid-Phase Extraction and Cold-Induced Acetonitrile Aqueous Two-Phase Systems Coupled with Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry [J]. Food Chemistry, 2019, 275: 530-538.
- [4] CHEN Q S, HASSAN M M, XU J, et al. Fast Sensing of Imidacloprid Residue in Tea Using Surface-Enhanced Raman Scattering by Comparative Multivariate Calibration [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 211: 86-93.
- [5] ZHU X Y, LI W J, WU R M, et al. Rapid Detection of Chlorpyrifos Pesticide Residue in Tea Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Combined with Chemometrics [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 250: 119366.
- [6] CHEN X, LIN M S, SUN L, et al. Detection and Quantification of Carbendazim in Oolong Tea by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Gold Nanoparticle Substrates [J]. Food Chemistry, 2019, 293: 271-277.
- [7] HASSAN M M, CHEN Q S, KUTSANEDZIE F Y H, et al. RGO-NSSERS-Based Coupled Chemometric Prediction of Acetamiprid Residue in Green Tea [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2019, 27(1): 145-153.
- [8] 王书涛, 苑媛媛, 王玉田, 等. 基于三维荧光与 GA-RBF 神经网络对茶叶中氯菊酯农药残留的检测 [J]. 发光学报, 2016, 37(10): 1267-1274.
- [9] 郑转平, 李爱东, 董军, 等. 马来酰肼多形态的太赫兹光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(4): 1104-1108.

- [10] 唐鑫,周胜灵,祝诗平,等. 基于密度泛函理论与自举软缩减法的酒石酸太赫兹光谱特征谱区分析指认 [J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(9): 2740-2745.
- [11] QIN J Y, YING Y B, XIE L J. The Detection of Agricultural Products and Food Using Terahertz Spectroscopy: A Review [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2013, 48(6): 439-457.
- [12] LEE W S L, FERRANTE A, WITHAYACHUMNANKUL W, et al. Assessing Frost Damage in Barley Using Terahertz Imaging [J]. Optics Express, 2020, 28(21): 30644-30655.
- [13] ZHANG J N, YANG Y, FENG X P, et al. Identification of Bacterial Blight Resistant Rice Seeds Using Terahertz Imaging and Hyperspectral Imaging Combined with Convolutional Neural Network [J]. Frontiers in Plant Science, 2020, 11: 821.
- [14] XU W D, WANG S, LI W, et al. Pesticide Detection with Covalent-Organic-Framework Nanofilms at Terahertz Band [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2022, 209: 114274.
- [15] REN A F, ZAHID A, FAN D, et al. State-of-the-Art in Terahertz Sensing for Food and Water Security-A Comprehensive Review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 85: 241-251.
- [16] HOU D B, LI X, CAI J H, et al. Terahertz Spectroscopic Investigation of Human Gastric Normal and Tumor Tissues [J]. Physics in Medicine and Biology, 2014, 59(18): 5423-5440.
- [17] MENG K, CHEN T N, CHEN T, et al. Terahertz Pulsed Spectroscopy of Paraffin-Embedded Brain Glioma [J]. Journal of Biomedical Optics, 2014, 19(7): 077001.
- [18] PITCHAPPA P, KUMAR A, PRAKASH S, et al. Chalcogenide Phase Change Material for Active Terahertz Photonics [J]. Advanced Materials, 2019, 31(12): 1808157.
- [19] TANG X, ZHOU S L, ZHU S P, et al. Development of a Mechanism for Reconstruction of Terahertz Single-Frequency Images of Biological Samples [J]. Applied Optics, 2022, 61(35): 10345-10351.
- [20] HUA Y F, ZHANG H J, ZHOU H L. Quantitative Determination of Cyfluthrin in N-Hexane by Terahertz Time-Domain Spectroscopy with Chemometrics Methods [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2010, 59(5): 1414-1423.
- [21] SONGZ Y, YANS H, ZANGZ Y, et al. Temporal and Spatial Variability of Water Status in Plant Leaves by Terahertz Imaging [J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2018, 8(5): 520-527.
- [22] MITTAL A, SUNDARARAJAN R, BOVIK A C. Making a “Completely Blind”Image Quality Analyzer [J]. IEEE Signal Processing Letters, 2013, 20(3): 209-212.
- [23] LIU L X, LIU B, HUANG H, et al. No-Reference Image Quality Assessment Based on Spatial and Spectral Entropies [J]. Signal Processing: Image Communication, 2014, 29(8): 856-863.
- [24] MITTAL A, MOORTHY A K, BOVIK A C. No-Reference Image Quality Assessment in the Spatial Domain [J]. IEEE Transactions on Image Processing: A Publication of the IEEE Signal Processing Society, 2012, 21(12): 4695-4708.

责任编辑 孙文静
崔玉洁