

太赫兹光谱技术快速识别与检测大米中沙蚕毒素类农药残留

张 瑛¹, 吴静珠², 刘慧琳^{1*}

(¹北京工商大学食品与健康学院 北京 100048

²北京工商大学计算机与信息工程学院 食品安全大数据技术北京市重点实验室 北京 100048)

摘要 建立透射式太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术结合主成分分析(PCA)对大米中 3 种沙蚕毒素类农药(杀螟丹、杀虫磺和杀虫单)残留进行快速识别和检测。基于聚乙烯为基质获取杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的 THz 特征吸收峰,进行物质识别和定量分析。以大米为基质,分别添加杀螟丹、杀虫磺和杀虫单,借助 PCA 分析进行检测和识别。结果表明,杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的 THz 吸收谱图中存在特征吸收峰(1.95, 1.19, 1.70 THz),为物质识别提供了依据。在 0.002%~16.667%范围, 1.95, 1.19, 1.70 THz 处特征峰吸收值与质量分数具有良好的线性关系,相关系数均高于 0.9599。以大米粉为基质,PCA 分析实现了对 0.002%~16.667%添加范围 THz 吸收谱的完全区分以及 0.002%低质量分数添加下 3 种沙蚕毒素类农药的识别。透射式 THz-TDS 技术可实现农产品中沙蚕毒素类农药残留的快速识别与检测,试验结果为该技术在农产品中农药残留的检测提供了试验依据。

关键词 大米; 太赫兹光谱技术; 沙蚕毒素类农药残留; 食品安全; 主成分分析

文章编号 1009-7848(2022)09-0217-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.09.023

当前饥饿问题和粮食供应仍是全世界面临的问题之一。为了提高并保障农业生产力,农药被广泛地施用于农业种植,极大地促进了农业生产,然而,由此也引发了众多与环境 and 食品相关的问题^[1]。沙蚕毒素类农药具有低毒性和高杀虫活性的特点,作为一种广谱杀虫剂迅速推广应用于多种作物的害虫防治^[2],然而,过度及错误使用导致的农药残留所带来的食品安全问题已引起越来越多的关注^[3]。我国对沙蚕毒素类农药在食品中的最大残留量(Maximum residue limits, MRLs)做了限定,如杀螟丹和杀虫单在谷物、蔬菜、水果和糖料中的 MRLs 分别为 0.1, 3, 3, 0.1 mg/kg 和 0.5, 2, 1, 0.1 mg/kg^[4]。欧盟规定茶叶中杀螟丹 MRLs 为 0.1 mg/kg^[5]。建立对沙蚕毒素类农药残留快速、准确、便捷的检测方法对保障食品安全具有重要的意义。目前沙蚕毒素类农药残留检测的方法有大型仪器分析,如高效液相色谱^[6]、液-质谱联用^[7-8]和气-质谱联用^[9-10]等,因其高灵敏度、高精确性和可批量检测而广泛用于食品农残监测过程中的定量分析,然而,其检测技术成本高,需依托大型仪器

和复杂的样品前处理,涉及对仪器的定期维护,技术人员的熟练操作,对有机溶剂的需求大以及检测周期较长。新兴的分析法,如光谱分析^[11-12]、电化学分析^[13]等应运而生,实现了新旧技术的优势互补,有效完善了食品安全领域中对农残的分析方法。

太赫兹(Terahertz, THz)波是位于 0.1~10 THz 之间的电磁波,含有丰富的分子间作用力,包括氢键作用以及范德华力等在内的振动吸收(分子内和分子间)^[14-15],具有穿透性强、光子能量低、散射程度低以及指纹性的特点^[16-18],能够克服红外光谱和拉曼光谱只对振幅敏感、散射信号弱、易受荧光干扰等不足,因而 THz 光谱技术在分析领域具有显著的优势。作为光谱分析的重要分支,太赫兹时域光谱(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)技术结合简单成熟的压片预处理,作为新兴的快速检测手段而出现,对许多分子内或分子间振动吸收位于 THz 波段的物质实现了快速检测,包括爆炸物^[19]、氨基酸^[20]、单糖^[21]、添加剂^[22-23]、农药^[24]、抗生素^[25-26]等。目前国内外已有研究报道了利用 THz 光谱对农残进行检测。Qu 等^[27]采用透射式 THz-TDS 系统对 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)在茭白、大米和玉米 3 种食品基质中 0.1~4 THz 范围的吸收特性

收稿日期: 2021-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(32072335)

作者简介: 张瑛(1994—),女,博士生

通信作者: 刘慧琳 E-mail: liuhuilin@btbu.edu.cn

进行研究,利用 1.35 THz 处特征峰对 2,4-D 进行定性与定量分析,通过基线校正其检出限降至 1%。Cao 等^[24]在 0.2~1.4 THz 内建立了对面粉中吡虫啉和多菌灵添加量为 0~50% 的检测模型,通过多元光谱基线校正减少散射,提高 THz 光谱信噪比。Qin 等^[28]利用透射式 THz-TDS 技术结合基于密度快速聚类分析,对番茄粉中多菌灵添加量为 0~70% 进行判别分析。由于不同结构及振动模式的农药分子在不同 THz 波段有特征吸收,因此为应用 THz-TDS 技术鉴别和检测农药提供了理论基础。

本文以大米为基质,采用透射式 THz-TDS 技术,利用主成分判别分析对经压片处理的 3 种沙蚕毒素类农药(杀螟丹、杀虫磺和杀虫单)在 0.1~4 THz 范围进行快速识别与检测,旨在为农产品、食品中该类农药残留的安全监测提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

聚乙烯粉(Polyethylene, PE),英国剑桥 TeraView 公司;杀螟丹(纯度 99.0%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;杀虫单(纯度 99.8%),中国计量科学研究院;杀虫磺(纯度 98.1%),德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;大米,购于北京当地超市。

1.2 仪器与设备

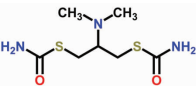
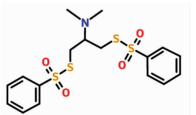
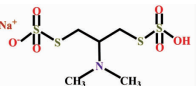
TeraPulse Lx 太赫兹脉冲光谱仪,英国剑桥 TeraView 公司;ME104 精密天平,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;DZF-6012 型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;MX-F 型涡旋振荡器,大龙兴创实验仪器有限公司;PC-15 型压片机,天津品创科技发展有限公司;可脱模压片模具(直径 13 mm),天津品创科技发展有限公司;YB-800B 多功能粉碎机,永康市速峰工贸有限公司;玛瑙研钵,上海力辰仪器科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品的制备 为了减少样品颗粒直径大于太赫兹波长时产生的散射影响,将采购的大米充分研磨后过 150 目筛网以保证样品颗粒直径低于 100 μm ,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h 除去水分以减少水分对太赫兹波长的吸收,并置于干燥器中保存备用。综合考虑试验材料杀螟丹、杀虫单和杀虫

磺的理化特性(表 1),将其置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 4 h 除去水分并研磨过筛(150 目)。于 10 mL 离心管中称取一定量的基质样品(PE 粉或者大米粉)并添加不同量农药标品,涡旋振荡 2 min 使二者均匀混合,配置质量分数为 0.002%~16.667% 的 96 份样品,每个质量浓度做 3 个压片重复。准确称取 150 mg 混合物置于可脱模压片模具中,于 16 MPa 压力下保持 90 s 制备得到质地均匀、两面光滑且平行、厚度为 1 mm 的压片样品(直径 13 mm)。

表 1 3 种沙蚕毒素类农药的结构和性质
Table 1 The structure and property of three nereistoxin-related pesticides

名称	结构式	分子量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
杀螟丹		237.34	179~181
杀虫磺		431.61	82~83
杀虫单		333.40	142~143

1.3.2 太赫兹光谱采集 采用太赫兹脉冲光谱仪配备的透射模块完成光谱采集,透射式 THz-TDS 系统具有信号响应最大的优点,能够最大化实现对沙蚕毒素类农药的识别与检测。透射式 THz-TDS 系统的工作原理如图 1 所示,太赫兹光源为单台超短飞秒光纤激光器,光电导天线式探测器采样。飞秒激光脉冲经分束器分成泵浦光和探测光,泵浦光激发太赫兹光源(砷化镓)后,THz 脉冲经离轴抛物面镜聚焦,垂直入射压片样品,透过压片样品后与探测波共同被探测器接收,得到了携有压片样品信息的 THz 脉冲电场的大小及变化信号并将经锁相放大器放大。光谱分辨率 0.953 cm^{-1} ,信噪比高达 95 dB,信号延迟 35 ps,测试波长为 0.1~4 THz。

太赫兹光谱测试环境的温度和湿度对结果具有非常大的影响,将室内温度维持在 23.5 $^{\circ}\text{C}$ 以减少温度对结果产生的影响,并且通过向腔室内持

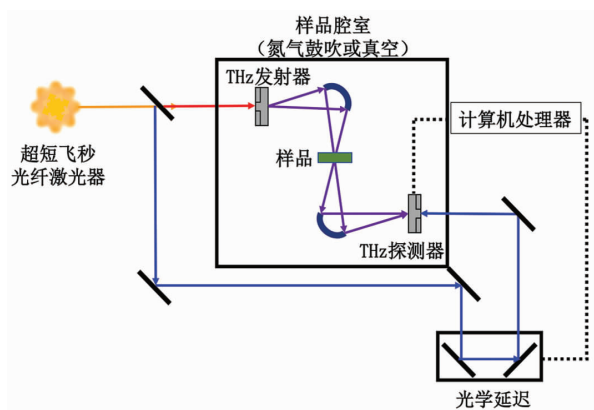


图 1 透射式 THz-TDS 工作原理简图

Fig.1 A schematic diagram of the THz-TDS setup with transmission mode

续鼓吹高纯氮气以减少环境中水分对太赫兹波的吸收。在氮气持续吹扫的条件下,以氮气环境为参考获取参考信号后相同条件下放入压片样品获取样品信号。光谱采集过程中全程要求佩戴手套,避免直接接触导致压片样品受潮。压片样本放置时要保证与太赫兹入射波方向的垂直。此外,在更换压片样本后需高纯氮气充分鼓吹,从软件界面观察实时谱线以确保腔室内环境与获取参考样品时保持一致。

1.3.3 数据分析方法 THz-TDS 首先获取参考与压片样品的时域光谱信号,利用 TeraView 公司自带数据处理软件,经过快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)后得到频域光谱信号,根据频域光谱中幅值和相位信息提取所需的光学常数,利用光学常数对含有沙蚕毒素类农药压片样品的特性进行研究^[29]。选择切趾函数模型 Happ Genzel 处理数据,以减少时域光谱头尾不连续造成信号截断引起的误差^[30],经软件处理直接得到压片样品的吸光度和折射率。每一压片样品 THz 光谱获取时取 300 次测量平均为单点值以减少仪器测量误差,并做 3 次重复测量后取其平均值。采用 Origin 软件绘制 THz 光谱并对质量分数与吸光度值做线性拟合分析。将 THz 吸收谱图原始数据导入 R 语言后,采用经典数据降维的主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)在 95%置信区间对所得 THz 光谱进行判别分析,判断不同类别样品的置信区间是否有重叠。

2 结果与分析

2.1 大米粉与沙蚕毒素类农药的 THz-TDS

在室温高纯氮气环境下,以对 THz 波吸收低、干扰小的 PE 为基质,对大米粉、杀螟丹、杀虫磺和杀虫单进行 THz-TDS 系统测试,结果如图 2 所示。图 2a 为参考信号和样品信号的时域图,可以看到由于对 THz 波有不同程度的吸收、折射和反射,和参考信号相比,4 种样品的时域信号发生不同程度的衰减和延迟,幅值也有所降低。经 FFT 得到频域光谱后提取光学常数,得到了 4 种样品的 THz 折射率谱(图 2b)和吸收谱(图 2c)。

分析图 2b 可知,大米粉、杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的平均折射率分别为 1.58, 1.63, 1.61, 1.61, 整体上来看 4 种不同的样本的平均折射率差别很小,且在 THz 波段内变化趋势基本一致,随频率的增大略降低。图 2c 中,大米粉在 0.1~4 THz 范围呈现出高吸收的斜率背景,但是在整个波段中无明显的特征吸收峰,与 Chen 等^[31]报道结果一致。杀螟丹在该频段内有 3 个特征吸收峰,分别位于 0.95, 1.96, 3.11 THz。杀虫单在该频段内有 4 个特征吸收峰,分别位于 1.36, 1.70, 2.60, 3.19 THz。杀虫磺在该频段内有 3 个特征吸收峰,分别位于 1.19, 2.15, 2.76 THz。这是由于入射的 THz 波与杀螟丹、杀虫磺和杀虫单分子的振动能级或转动能级发生不同程度的共振,3 种沙蚕毒素类农药的 THz 特征吸收峰均为首次报道,为其常规定性分析提供了理论可行性。

为了进一步探究 3 种沙蚕毒素类农药混合后对 THz 波的吸收,试验中将杀螟丹、杀虫磺和杀虫单充分混匀后以 PE 为基质压片,制备得到质量分数为 8.333%杀螟丹/8.333%杀虫磺/8.333%杀虫单三元混合物压片样品,获取 THz 吸收光谱,结果如图 3 所示。与单一农药 THz 吸收谱图相比,三元混合物的 THz 特征吸收峰(红线)呈现整体趋势符合、局部保留差异的特征。在 1.0~3.5 THz 范围内,由于杀螟丹和杀虫单均有明显的吸收峰,杀虫磺特征吸收峰强度相对降低,三元混合物的 THz 特征吸收峰并不能完全将其一一对应,而是将相邻位置的峰合并,以更频宽的峰呈现出来,对于杀虫磺强度较低的吸收峰则无法完全识别。

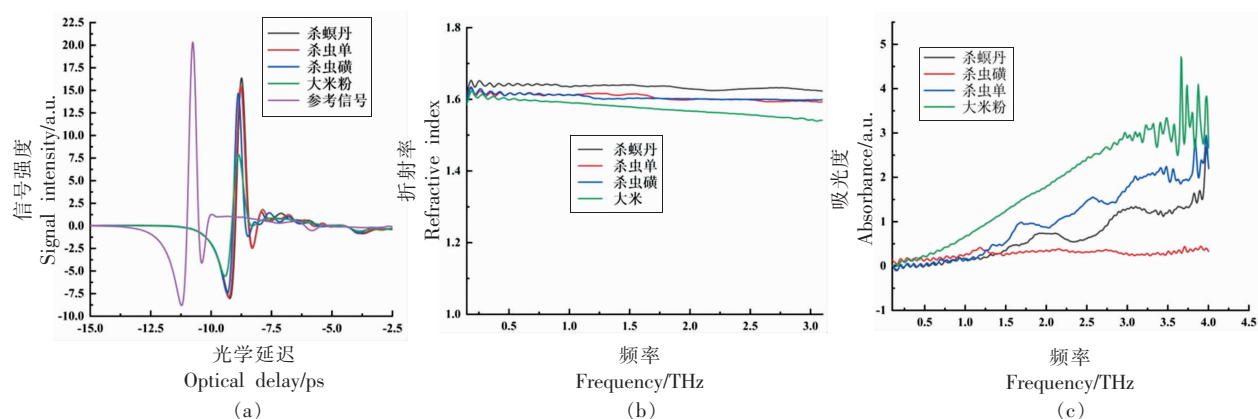


图2 大米粉、杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的时间域谱图(a)、折射率谱图(b)和吸收谱图(c)

Fig.2 The time domain (a), refractive indices (b) and absorption (c) spectra of rice, cartap, bensultap and monosultap

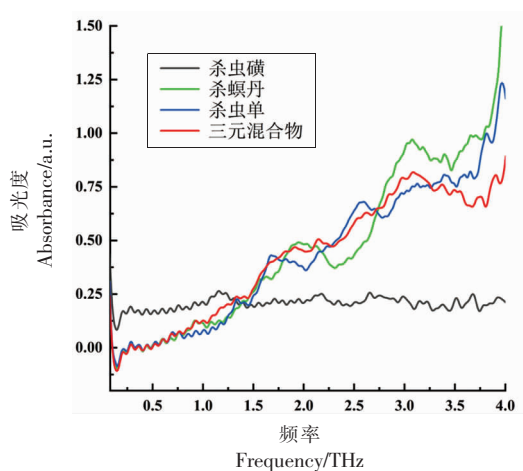


图3 杀螟丹、杀虫磺和杀虫单三元混合物的THz吸收光谱图

Fig.3 THz absorbance spectra of the ternary mixtures containing cartap, bensultap and monosultap

2.2 沙蚕毒素类农药定量分析

由图2c可知,杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的PE压片在0.1~4 THz范围内吸收谱图均表现出特征指纹峰,可以用于其在THz波的定量分析。THz-TDS系统对农药添加量范围为0.002%~16.667%的PE片($n=3$)进行了光谱测试,取平均后结果如图4a所示,图中横坐标为频率,单位为THz,纵坐标为吸光度值,单位为a.u.。图4a中,随着杀螟丹、杀虫磺和杀虫单添加量的降低,其吸收谱图中对应的特征吸收峰强度逐渐减弱。当添加量降低至0.002%时,3种农药的特征吸收峰基本消失,肉眼不可分辨。为了进一步判断不同农药添加量尤其

是低添加量的PE片在THz波段中的不同吸收行为,将杀螟丹、杀虫磺和杀虫单不同添加量PE片的吸收光谱进行PCA分析,结果如图4b所示。从图4b中可以看到,杀螟丹、杀虫磺和杀虫单3种农药不同量添加后,各质量分数间的置信区间完全分离,彼此不重合,表明其对应PE片对THz波具有可区分的吸收行为。

综合考虑样品在高频区对噪声更为敏感,受水分干扰更大,会导致信噪比降低以及特征峰强度的因素,分别选取不同添加量杀螟丹、杀虫磺和杀虫单位于1.95,1.19,1.70 THz处的特征峰吸收值与其对应质量分数作线性回归分析,结果如图4c所示。在3种农药添加0.002%~16.667%的范围内,其线性关系分别为 $y=0.045x+0.030$ 、 $y=0.022x+0.079$ 和 $y=0.040x+0.038$,相关系数 R^2 最低为0.9599,表明特定频率下沙蚕毒素类农药的吸收值与质量分数具有良好的线性相关性,进而说明了利用吸收谱图中特征峰对农药定量分析的可行性。

2.3 大米粉中沙蚕毒素类农药残留THz光谱分析

通过图4结果可知,结合PCA判别分析,利用THz吸收谱图中特征峰处吸收值可以实现对以PE为基质的3种沙蚕毒素类农药定性及定量分析。为了进一步探究沙蚕毒素类农药与实际样品在THz波段中对辐射波的吸收行为,以大米粉为基质,分别添加不同量的杀螟丹、杀虫磺和杀虫单,均匀混合后压片,得到了农药添加量范围为

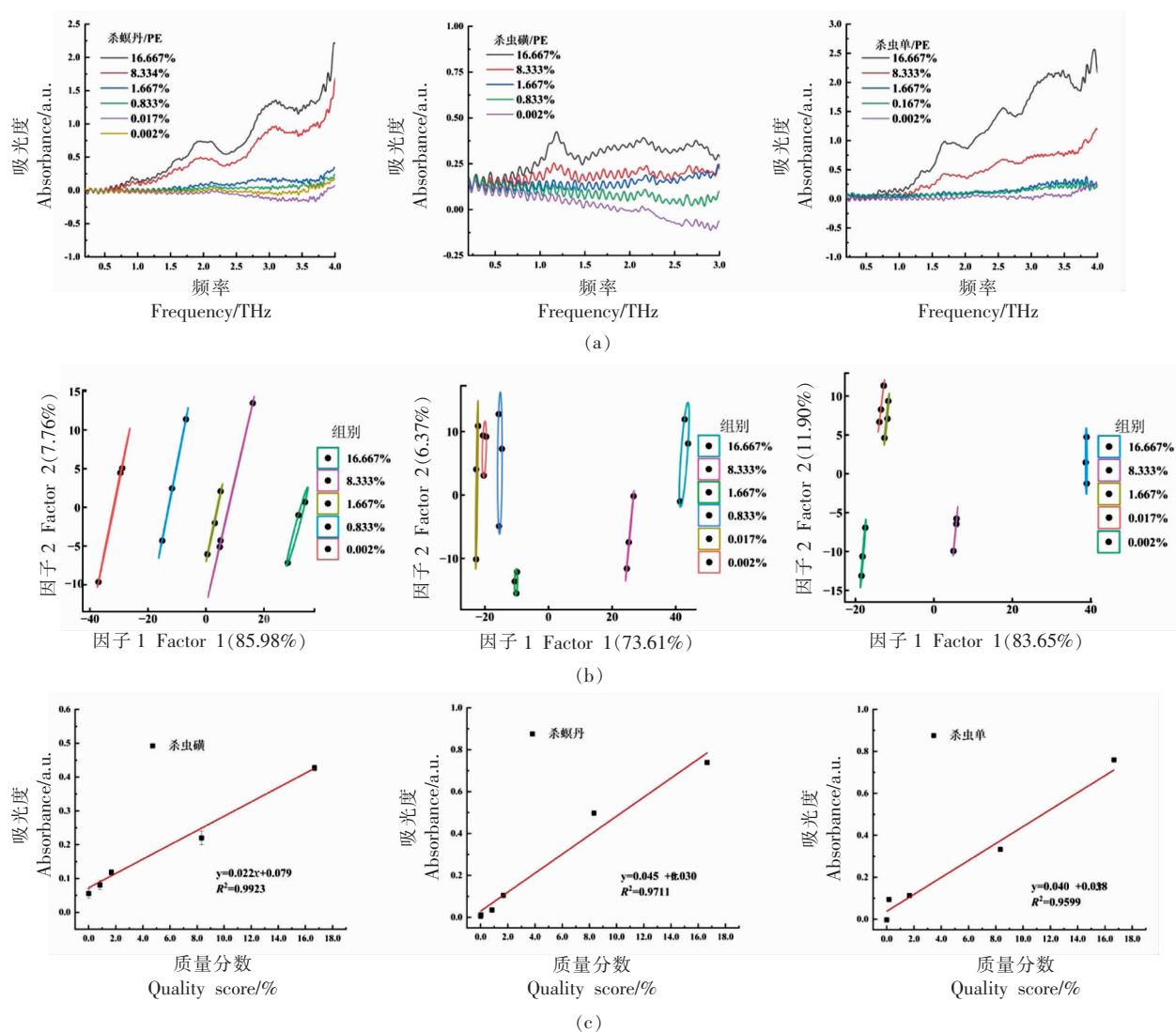


图 4 PE 中添加不同量杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的吸收谱图 (a)、PCA 分析 (b) 和吸光度与质量分数的线性关系 (c)
 Fig.4 The absorption spectra (a), PCA plots (b) and linear relationships between the absorbance versus quality score (c) of cartap, bensultap and monosultap with different quality score in PE matrix

0.002%~16.667%的大米基质压片样品, 获取 THz 吸收光谱, 结果如图 5A(a-c)所示。由图 5A(a-c)可知, 不同于在对 THz 波无吸收的 PE 基质中, 3 种沙蚕毒素类农药与大米粉混合后, 其 THz 吸收特征峰均发生不同程度的偏移、合并, 且由于大米粉对 THz 的强吸收(图 2c), 其斜率背景使得压片样品吸收强度整体增高。杀螟丹/大米粉样品中的 THz 特征吸收峰由在 PE 基质中的 3 处, 转变为在 0.1~3 THz 波段内无明显特征吸收峰, 杀虫磺/大米粉样品表现出与杀螟丹/大米粉样品相似的特征。但可以看到, 尽管杀螟丹/大米粉样品和杀虫

磺/大米粉样品均无明显特征吸收峰, 随着农药添加量的增加, 农药/大米粉样品在 0.1~3 THz 波段的吸收强度也呈现出递增的趋势, 借助 PCA 判别分析, 从图 5B 可以看到, 不同添加量杀螟丹/大米粉样品和杀虫磺/大米粉样品的置信区间均无重叠, 表明不同量农药添加的压片对 THz 波具有可区别程度的吸收。而杀虫单/大米粉样品在 0.1~3 THz 波段中仍保留有 1.42, 1.72 THz 处的特征吸收峰, 同样呈现出随杀虫单添加量增加吸收强度增强的趋势, PCA 判别分析可知农药不同添加量的大米粉压片样品对 THz 波具有可区别程度的吸

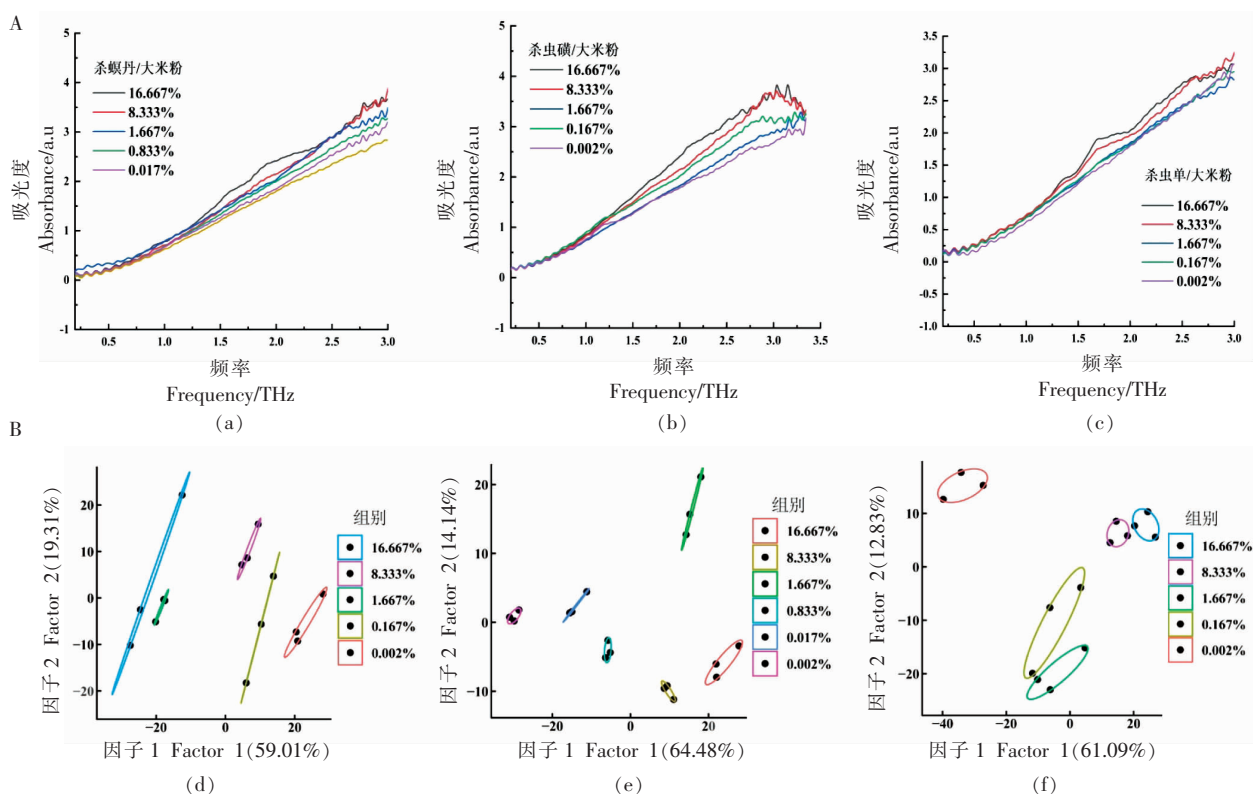


图5 大米粉中添加不同量杀螟丹(a,d)、杀虫磺(b,e)和杀虫单(c,f)的吸收谱图(A)和PCA分析(B)

Fig.5 The absorption spectra (A) and PCA plots (B) of cartap (a, d), bensultap (b, e) and monosultap (c, f) with different quality score in rice powder matrix

收。以上结果表明可以利用 THz-TDS 系统实现对大米粉基质中沙蚕毒素类农药的定量分析,但是3种沙蚕毒素类农药在大米粉基质中都有很强的吸收斜率背景,且特征吸收峰减弱或消失,这是由于大米粉中含有的丰富碳水化合物、蛋白质和少量脂肪也会吸收 THz 辐射,并且与 PE 作为基质不同,大米粉作为基质时对待测成分和背景都会产生干扰。

进一步对添加量相同的杀螟丹/大米粉、杀虫磺/大米粉和杀虫单/大米粉进行 PCA 判别分析,结果如图6所示。在0.002%的添加量下,杀螟丹/大米粉、杀虫磺/大米粉和杀虫单/大米粉的置信区间完全分开,彼此分离,这表明尽管以实际样品大米粉为基质时,待测农药对 THz 波的吸收会受到干扰,导致特征吸收峰减弱或消失,但通过对其在0.1~3 THz 整段波长内吸收光谱的 PCA 判别分析,仍然实现了在低添加量的条件下对杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的区别和识别。通过以上结果分析可知,基于 THz-TDS 系统对3种沙蚕毒素类农药

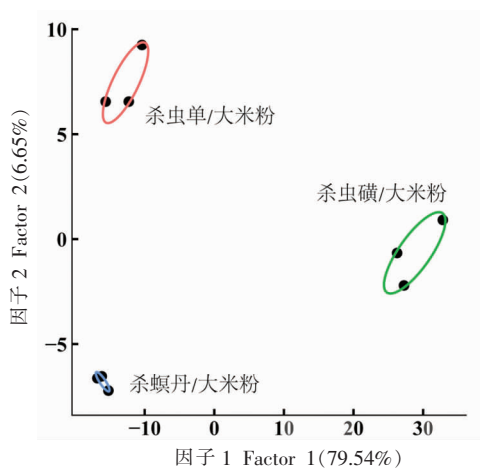


图6 杀螟丹、杀虫磺和杀虫单在大米粉基质中添加0.002%的PCA分析

Fig.6 PCA plots of cartap, bensultap and monosultap with the quality score of 0.002% in the matrix of rice powder

获取的吸收谱图借助 PCA 判别分析可以实现对其的定性分析和定量分析。

3 结论

利用透射式 THz-TDS 技术结合压片预处理对 3 种沙蚕毒素类农药 (杀螟丹、杀虫磺和杀虫单) 及其在大米粉基质中的残留进行了快速识别与检测。获取时域信号和频域信号后,对经切趾函数处理后得到折射率谱图和吸光度谱图进行分析,结果表明杀螟丹、杀虫磺和杀虫单在 THz 波段吸收谱图中存在特征吸收峰,为农药物质识别提供了依据,借助 PCA 判别分析,实现了对杀螟丹、杀虫磺和杀虫单及其与大米粉混合物的定性和定量分析。随测农药添加量的增加,杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的吸收度呈逐渐增加的趋势,且 PCA 判别分析对不同添加量的吸收谱图可完全区分。与杀螟丹、杀虫磺和杀虫单不同,大米粉在整个 THz 波段中无明显的特征吸收峰,呈现出高吸收的斜率背景。向大米粉基质中分别添加不同量的杀螟丹、杀虫磺和杀虫单,大米粉中复杂的基质效应对 3 种沙蚕毒素类农药的检测识别过程产生干扰,使得 3 种农药的特征吸收峰减弱或消失,借助 PCA 判别分析实现了大米粉基质中 0.002% 添加杀螟丹、杀虫磺和杀虫单的认识与区分。以上结果表明透射式 THz-TDS 技术能够实现对沙蚕毒素类农药残留及在农产品中的快速区分和识别,为 THz-TDS 技术应用于农产品中农药残留快速检测提供了理论基础和试验依据。

参 考 文 献

- [1] CARVALHO F P. Pesticides, environment, and food safety[J]. Food & Energy Security, 2017, 6(2): 48-60.
- [2] ZHANG Y, YUAN X Y, JIANG W, et al. Determination of nereistoxin-related insecticide via quantum-dots-doped covalent organic frameworks in a molecularly imprinted network[J]. Microchimica Acta, 2020, 187(8). <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04435-z>.
- [3] TAKAHASHI F, YAMAMOTO N, TODORIKI M, et al. Sonochemical preparation of gold nanoparticles for sensitive colorimetric determination of nereistoxin insecticides in environmental samples[J]. Talanta, 2018, 188: 651-657.
- [4] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763-2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
National Health Commission, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, State Administration of Market Supervision and Administration. National food safety standard -Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763-2019[S]. Beijing: China Standard Press, 2019.
- [5] European Commission. Maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal: No. 396/2005[S]. European Commission, 2018.
- [6] 许来威, 张雪冰, 邢红. 杀虫双水剂的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2001(2): 16-18.
XU L W, ZHANG X B, XING H. Determination of bisultap aqueous solution by high performance liquid chromatography[J]. Agrochemicals, 2001(2): 16-18.
- [7] FERRER C, MEZCUA M, MARTÍNEZ-UROZ M A, et al. Method development and validation for determination of thiosultap sodium, thiocyclam, and nereistoxin in pepper matrix[J]. Analytical and Bio-analytical Chemistry, 2010, 398(5): 2299-2306.
- [8] 唐俗, 袁定帅, 李丽萍, 等. 液相色谱-串联质谱法测定粮谷中沙蚕毒素类农药[J]. 广东化工, 2018, 45(12): 218-220.
TANG S, YUAN D S, LI L P, et al. Determination of nereistoxins in cereals by LC-MS/MS[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(12): 218-220.
- [9] PARK Y, CHOE S, LEE H S, et al. Advanced analytical method of nereistoxin using mixed-mode cationic exchange solid-phase extraction and GC/MS[J]. Forensic Science International, 2015, 252: 143-149.
- [10] TAO C J, HU J Y, LI J Z. Determination of insecticide monosultap residues in tomato and soil by capillary gas chromatography with flame photometric detection[J]. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 2007, 52(5): 295-304.
- [11] RAHIM S, KHALID S, BHANGER M I, et al. Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)-conjugated silver nanoparticles as colorimetric sensor for quantitative determination of cartap in aqueous media and blood plasma[J]. Sensors and Actuators B: Chemi-

- cal, 2018, 259: 878–887.
- [12] MA L, LIU H Y, WU G H, et al. Light-induced self-assembly of bi-color CdTe quantum dots allows the discrimination of multiple proteins[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(29): 5745–5752.
- [13] SHIMADA H S, NOGUCHI S, YAMAMOTO M, et al. Electrochemical sensing of neurotoxic agents based on their electron transfer promotion effect on an Au electrode[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(11): 5742–5747.
- [14] BRADLEY F, ZHANG X C. Materials for terahertz science and technology[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(1): 26–33.
- [15] MARKUS W, BERND M F, ALEX O, et al. Chemical sensing and imaging with pulsed terahertz radiation[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(3): 1009–1017.
- [16] WU Q, ZHANG X C. Ultrafast electro-optic field sensors[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(12): 1604–1606.
- [17] RUDD J V, JOHNSON J L, MITTLEMAN D M. Quadruple radiation from terahertz dipole antennas[J]. *Optics Letters*, 2000, 25(20): 1556–1558.
- [18] PARROTT E P J, SUN Y W, PICKWELL – MACPHERSON E. Terahertz spectroscopy: Its future role in medical diagnoses[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 1006(1/2/3): 66–76.
- [19] TANG Z M, DENG H, LIU Q C, et al. Quantitative analysis of low-concentration α -HMX based on terahertz spectroscopy[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(24): 5684–5690.
- [20] LU S H, LI B Q, ZHAI H L, et al. An effective approach to quantitative analysis of ternary amino acids in foxtail millet substrate based on terahertz spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2017, 246: 220–227.
- [21] DU C M, ZHANG X, ZHANG Z Y. Quantitative analysis of ternary isomer mixtures of saccharide by terahertz time domain spectroscopy combined with chemometrics[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2019, 100: 64–70.
- [22] SUN X D, ZHU K, LIU J B, et al. Terahertz spectroscopy determination of benzoic acid additive in wheat flour by machine learning[J]. *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, 2019, 40(3): 466–475.
- [23] 邹德智, 李丹, 张青, 等. 太赫兹光谱法检测面粉中过氧化苯甲酰含量[J]. *食品科学*, 2017, 38(22): 298–302.
- ZOU D Z, LI D, ZHANG Q, et al. Determination of the content of benzoyl peroxide in flour based on terahertz spectroscopy[J]. *Food Science*, 2017, 38(22): 298–302.
- [24] CAO B H, LI H, FAN M B, et al. Determination of pesticides in a flour substrate by chemometric methods using terahertz spectroscopy[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(42): 5097–5104.
- [25] WANG Y M, WANG Q, ZHAO Z S, et al. Rapid qualitative and quantitative analysis of chlortetracycline hydrochloride and tetracycline hydrochloride in environmental samples based on terahertz frequency-domain spectroscopy[J]. *Talanta*, 2018, 190: 284–291.
- [26] QIN J Y, XIE L J, YING Y B. Feasibility of terahertz time-domain spectroscopy to detect tetracyclines hydrochloride in infant milk powder[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(23): 11750–11757.
- [27] QU F F, LIN L, CAI C Y, et al. Terahertz fingerprint characterization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its enhanced detection in food matrices combined with spectral baseline correction[J]. *Food Chemistry*, 2020, 334: 127474.
- [28] QIN B Y, LI Z, LUO Z H, et al. Terahertz time-domain spectroscopy combined with PCA-CFSFDP applied for pesticide detection[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2017, 49(7). <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1080-x>.
- [29] 张放, 杨霏. 太赫兹时域光谱测量液体光学常数的不确定度分析[J]. *中国测试*, 2017, 43(5): 30–35.
- ZHANG F, YANG F. Analysis of measurement uncertainty in determining liquids' optical constants by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *China Measurement & Test*, 2017, 43(5): 30–35.
- [30] 杨雨菲, 刘翠玲, 吴静珠, 等. 食用油储存期品质变化的太赫兹光谱无损识别[J]. *食品科学*, 2021, 42(12): 248–254.
- YANG Y F, LIU C L, WU J Z, et al. Study on the quality change of edible oil during storage period by terahertz spectroscopy nondestructive identification[J]. *Food Science*, 2021, 42(12): 248–254.
- [31] CHEN Z W, ZHANG Z Y, ZHU R H, et al. Application of terahertz time-domain spectroscopy com-

bined with chemometrics to quantitative analysis of imidacloprid in rice samples[J]. *Journal of Quantita-*

tive Spectroscopy & Radiative Transfer, 2015, 167: 1-9.

Fast Discrimination and Detection of Nereistoxin-related Pesticide Residues in Rice Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Zhang Ying¹, Wu Jingzhu², Liu Huilin^{1*}

(¹School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048

²School of Computer and Information Engineering, Beijing Key Laboratory of Big Data Technology for Food Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract A THz time-domain spectroscopy (THz-TDS) technology with transmission mode combined with principle component analysis (PCA) was established to identify and detect the three nereistoxin-related pesticide (cartap, bensultap and monosultap) residues in rice powder. The characteristic absorption peaks of cartap, bensultap and monosultap were obtained in the matrix of polyethylene and served as the basis for both discrimination and detection, and the THz absorbance of cartap, bensultap and monosultap in the matrix of rice powder was analyzed by PCA. A good linear relationship was observed between the absorbance of cartap, bensultap and monosultap (at the characteristic absorption peaks of 1.95, 1.19 and 1.70 THz, respectively) and corresponding quality score over the range of 0.002%–16.667% with a correlation coefficient over 0.9599. Three nereistoxin-related pesticides at the adding quality score of 0.002% could be successfully discriminated with the help of PCA. The results showed that the proposed method was simple and fast for the discrimination and detection of nereistoxin-related pesticide residues in the matrix of rice, which could provide experimental basis for the application of THz-TDS technology in agricultural products monitoring.

Keywords rice; terahertz time-domain spectroscopy; nereistoxin-related pesticide residues; food safety; principle component analysis