

基于太赫兹光谱的奶粉中葡萄糖及蔗糖定性定量检测方法

吴建, 刘燕德*, 李斌, 胡军

华东交通大学机电与车辆工程学院, 光机电技术及应用研究所, 江西 南昌 330013

摘 要 奶粉富含人体所需的五大营养物质, 是婴幼儿主要的营养来源之一, 奶粉中的营养成分对婴幼儿的生长发育具有重要影响, 除乳糖外的糖类含量超标可能对婴幼儿健康产生不良影响。由于奶粉成分复杂, 目前的色谱法和近红外光谱法检测技术都难以满足奶粉糖分快速无损检测的要求, 因此亟须探索一种奶粉中葡萄糖、蔗糖含量快速无损检测方法。太赫兹波对不同大分子物质的吸收峰具有“指纹”特性, 可利用该特性对不同的物质进行识别。应用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)并结合化学计量学方法对奶粉中葡萄糖、蔗糖两种糖分的定性定量检测方法进行了研究。实验装置采用 TAS7500TS 太赫兹光谱系统, 实验样品为不含糖的婴幼儿奶粉和纯度大于 99% 的葡萄糖、蔗糖晶体及不同梯度浓度的奶粉-葡萄糖、奶粉-蔗糖混合物, 实验分别采集了 3 种纯品样品及 15 种不同梯度浓度的奶粉-葡萄糖、奶粉-蔗糖混合物样品的太赫兹时域信号, 每个样品采集三次并取平均值作为其时域光谱信号, 经快速傅里叶变换(FFT)得到各样品的太赫兹频域信号, 再根据 Dorney 提出的光学参数提取公式计算得到各样品的吸收系数谱和折射率谱。最后分别基于两组混合物样品的吸收系数谱和折射率谱数据, 采用偏最小二乘法(PLS)建立相应的定量分析模型, 校正集和预测集样品比例为 2:1。实验结果表明, 奶粉在太赫兹波段无明显特征吸收峰, 葡萄糖和蔗糖分别在 1.45, 1.8, 1.98, 2.7 THz 和 1.5, 1.9, 2.6 THz 频率处有较强的特征吸收峰, 可根据两种物质的太赫兹指纹特征峰进行定性分析。不同梯度浓度的两组混合物的整体吸收峰位置与葡萄糖、蔗糖纯品太赫兹吸收峰位置基本一致, 具有稳定的吸收特性。基于吸收系数谱和折射率谱数据建立偏最小二乘法模型, 均可实现奶粉中葡萄糖和蔗糖的定量分析, 且由折射率谱建立的葡萄糖、蔗糖定量回归模型效果均优于由吸收系数谱建立的模型效果, 其中, 奶粉-葡萄糖混合物中葡萄糖含量 PLS 模型的校正集相关系数(R_c)及均方根误差(RMSEC)分别为 0.99 和 0.18%, 预测集 R_p 及 RMSEP 分别为 0.96 和 0.66%, 奶粉-蔗糖混合物中蔗糖含量 PLS 模型的校正集 R_c 及 RMSEC 分别为 0.96 和 0.55%, 预测集 R_p 及 RMSEP 分别为 0.99 和 0.25%, 葡萄糖和蔗糖定量模型的预测效果均较为理想。研究结果表明 THz-TDS 技术可有效用于奶粉中葡萄糖和蔗糖定性定量分析, 为运用 THz-TDS 技术开展奶粉掺假及品质快速检测方法研究提供参考。

关键词 太赫兹时域光谱; 奶粉; 糖分检测; 折射率谱; 偏最小二乘法

中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2568-06

引 言

奶粉是将牛奶水分去除后并添加适量营养元素后加工而成的一种乳制品, 富含蛋白质、维生素、碳水化合物、脂肪酸及矿物质等五大人体所需营养物质, 是婴幼儿除母乳外的主要营养来源, 奶粉的品质对婴幼儿生长发育至关重要。国内不少乳制品厂家为了改善婴幼儿奶粉口感、降低奶粉生产成本, 使用葡萄糖、蔗糖等糖类对婴幼儿奶粉进行掺假^[1]。

葡萄糖、蔗糖虽对成年人健康无害, 但婴幼儿长期摄入易导致肥胖症、食欲不振、免疫力下降、龋齿等健康问题。在三鹿奶粉“三聚氰胺”等食品安全问题层出不穷的环境下, 婴幼儿奶粉品质问题成为人们尤其关注的重点。因此探索奶粉中葡萄糖、蔗糖含量的快速无损检测方法对规范奶粉市场, 指导消费者购买可靠产品具有重要意义。

太赫兹波(Terahertz, THz)是频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁辐射(波长范围为 3 mm~30 μ m), 具有透视性、安全性、指纹性等独特的性质, 可对大分子物质进行识别, 太

收稿日期: 2018-07-06, 修订日期: 2018-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(31760344), 江西省 2011 协同创新专项资金项目(赣财教指[2014]156 号)资助

作者简介: 吴建, 1992 年生, 华东交通大学机电与车辆工程学院助理实验师 e-mail: wujian_cjtu@163.com

* 通讯联系人 e-mail: jxliuyd@163.com

赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 在食品安全检测领域得到了广泛应用^[2-4]。目前检测奶粉中添加物的方法主要有高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、离子色谱法等色谱类法, 以及傅里叶变换近红外光谱法、表面拉曼增强法等光谱检测法。色谱类法检测精度高, 但操作过程复杂, 无法实现快速在线检测。光谱检测法样品制备简单, 检测时间短, 可进行快速无损检测, 但上述光谱检测法受奶粉中其他成分光谱干扰较大, 检测精度不高。近年来, 对太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 在奶粉品质检测中的应用有了很多探索, 黎重^[5]利用 THz-TDS 技术初步探索了奶粉中三聚氰胺定性分析研究, 通过对比分析正常奶粉和三聚氰胺的特征吸收峰, 可以判断奶粉样本中是否含有三聚氰胺。肖春阳等^[6]测量了奶粉、山梨酸钾及其混合物的 THz 光谱, 得到样品的吸收谱和折射率谱, 并对奶粉中山梨酸钾含量进行了定量分析。目前, 王文爱等^[7]采用 THz-TDS 技术与 Gaussian 软件模拟方法研究了无水葡萄糖的太赫兹时域光谱特性, 李斌等^[8]基于 THz 光谱技术对 D-无水葡萄糖单一物质的定性定量分析进行了初步研究, 而基于太赫兹时域光谱技术的奶粉中葡萄糖和蔗糖定性定量检测方法研究的相关文献尚未见报道。

本文主要针对奶粉中葡萄糖和蔗糖定性判别和定量检测方法进行了研究, 应用太赫兹时域光谱系统采集样品的太赫兹时域光谱信号, 获取不同梯度浓度的奶粉-葡萄糖和奶粉-蔗糖混合物样品的吸收系数和折射率。分别基于两种混合物的吸收系数谱和折射率谱, 采用偏最小二乘法 (PLS) 建立葡萄糖和蔗糖定量分析模型, 得出较优的建模方法, 为奶粉中葡萄糖和蔗糖含量的快速检测提供一种新方法, 同时为进一步探索 THz-TDS 技术在食品安全检测领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 装置及原理

实验装置采用日本 Advantest 公司的 TAS7500TS 太赫兹光谱系统, 该系统采集的频率范围为 0.1~4 THz, 光谱分辨率为 7.6 GHz, 采用的飞秒激光器脉冲宽度为 50 fs, 脉冲中心波长为 1 550 nm。该太赫兹光谱系统的工作原理如图 1

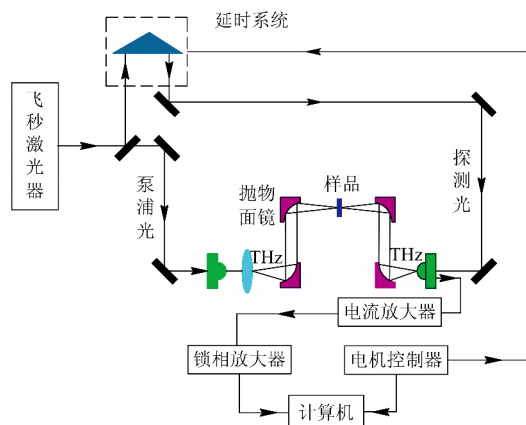


图 1 THz-TDS 系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of THz-TDS system

所示, 飞秒激光器发射的脉冲进入系统后经分束镜分为一束较强的泵浦光和一束较弱的探测光。其中泵浦光入射到碲化镓 (GaAs) 光导天线上激发出 THz 脉冲, 该脉冲通过抛物面镜和透镜后聚焦到待测样品上, 由于 THz 脉冲经过样品会被产生吸收和色散效应, 从而引起幅值和相位的变化, 携带被测样品信息的 THz 脉冲将与探测光一起聚焦到电光晶体碲化锌 (ZnTe) 上。与经过延迟系统的 THz 脉冲共线后通过并触发探测器, 由光电二极管探测光偏振方向, 产生的调制信号经过锁相放大器后输入计算机处理得到样品的 THz 时域信号, 再通过快速傅里叶变换 (FFT) 得到频域信号。

1.2 样品

实验所用的奶粉样品为某国产品牌婴幼儿奶粉 (不含葡萄糖、蔗糖), 葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 和蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 样品购于 Sigma 公司, 其纯度均大于 99%, 使用前未做进一步的纯化处理。由于葡萄糖和蔗糖晶体颗粒较大, 在压片之前先用玛瑙研钵进行研磨, 并过 200 目细筛进一步细化, 以减少散射对光谱测量结果的影响。使用高精度电子秤 (AUX120, 日本) 分别配置不同质量比例 (浓度范围 0.5%~10%) 的奶粉-葡萄糖、奶粉-蔗糖混合物样品及三种纯品样品装入塑料管中, 并通过混匀器 (XK80-A, 中国) 反复振动直至混合均匀后取少部分倒入压片机 (BJ-15, 中国) 模具中, 在一定压力 (5 MPa) 下压制 2 min, 得到直径为 13 mm、厚度为 0.6~1 mm 的结构均匀、两平面平行的薄片, 两种混合物压片数量各为 15 个, 并记录下压片实际厚度, 压片信息如表 1 所示。

表 1 混合物样品的压片信息

Table 1 The pressed-slice of mixture samples

编号	葡萄糖-奶粉		蔗糖-奶粉	
	质量比/%	压片厚度/mm	质量比/%	压片厚度/mm
1	0.5	0.67	0.5	0.83
2	1.0	0.74	1.0	0.87
3	1.5	0.64	1.5	0.86
4	2.0	0.69	2.0	0.82
5	2.5	0.75	2.5	0.88
6	3.0	0.75	3.0	0.89
7	3.5	0.84	3.5	0.78
8	4.0	0.76	4.0	0.85
9	4.5	0.74	4.5	0.74
10	5.0	0.66	5.0	0.53
11	6.0	0.71	6.0	0.81
12	7.0	0.75	7.0	0.65
13	8.0	0.73	8.0	0.54
14	9.0	0.72	9.0	0.69
15	10.0	0.74	10.0	0.78

1.3 数据采集

由于水分子在太赫兹波段具有很强的吸收特性, 为减少水分对样品 THz 光谱吸收的影响, 提高光谱信噪比, 实验前预先将制备好的样品放置在恒温干燥机中干燥 2~3 h。实验过程中使用空气压缩机对样品测量空间环境进行干燥, 同时采用抽湿机降低室内的空气相对湿度, 室温保持在 22~24

℃。采集样品数据前将 TAS7500TS 系统开机预热半小时以上,待系统稳定后分别测量参考信号(钢制样品板)及样品的 THz 时域信号。为减小测量误差,在样品不同位置测量三次,取平均值作为样品时域光谱信号。在获取参考信号及样品信号后,对其进行傅里叶变换(FFT),将时域谱的参考信号和样品信号转换为频域谱,再根据 Dorney 等提出的光学参数提取模型^[9],得到折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 等主要光学参数, $n(\omega)$ 和 $\alpha(\omega)$ 计算公式如式(1)和式(2)

$$n(\omega) = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (1)$$

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

式中, $n(\omega)$ 表示样品折射率, $\alpha(\omega)$ 为样品吸收系数; d 为样品厚度, mm; $\varphi(\omega)$ 为样品信号和参考信号的相位差, $\rho(\omega)$ 为两者振幅比。

2 结果与讨论

2.1 奶粉、葡萄糖和蔗糖太赫兹光谱特性分析

图 2 为参考信号和葡萄糖、蔗糖及奶粉(压片厚度分别为 0.89, 0.72 和 0.83 mm)纯品样品的太赫兹时域信号,从图中可看出,与参考信号相比,经过葡萄糖、蔗糖及奶粉样品压片的太赫兹时域信号在时间和幅值上均呈现出一定的延迟和衰减现象,产生延迟的原因是样品的折射率大于空气折射率,而衰减则是由样品表面的反射及内部的吸收引起的^[10]。

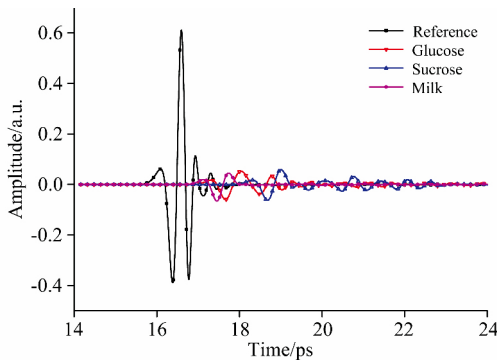


图 2 样品和参考的 THz 时域光谱图

Fig 2 The THz time domain spectrogram of samples and reference

对样品的时域光谱信号进行快速傅里叶变换(FFT)后得到样品的频域信号,再根据式(1)、式(2)分别计算出各样品的折射率谱和吸收系数谱。得到各样品的折射率谱和吸收系数谱如图 3 所示,由折射率谱可知,葡萄糖、蔗糖和奶粉的折射率在 1.0~4.0 THz 范围内变化较小,其中,葡萄糖和蔗糖的折射率谱基本重合,且折射率在 2.0 左右,而奶粉折射率小于前两者,折射率在 1.5 左右,这也解释了时域谱图中葡萄糖和蔗糖时域信号的延迟时间比奶粉长的原因。分析吸收系数谱可知,奶粉在 1.0~4.0 THz 范围内没有明显的吸收峰,葡萄糖和蔗糖则分别在 1.45, 1.8, 1.98, 2.7

THz 和 1.5, 1.9, 2.6 THz 频率处有较强的吸收峰,与文献[7-8]记载基本一致。由于大分子物质的太赫兹吸收峰位置具有唯一性,因此吸收峰值频率可作为葡萄糖和蔗糖在太赫兹波段的“指纹”信息进行定性判别,以此区别葡萄糖和蔗糖。

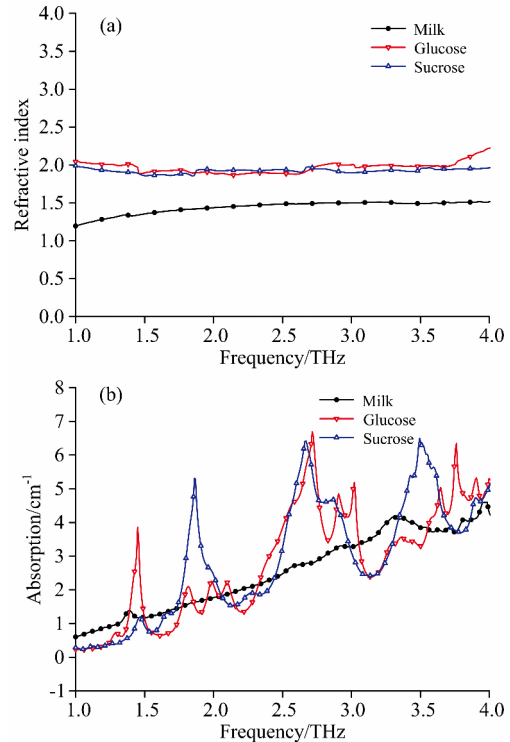


图 3 样品的折射率谱图和吸收系数谱图

(a): 折射率谱; (b): 吸收系数谱

Fig 3 The refractive index spectrum and absorption coefficient spectrum of the samples

(a): The refractive index spectrum;

(b): The absorption coefficient spectrum

2.2 浓度变化的混合物太赫兹光谱测量结果

在相同的实验条件下,分别获取不同浓度的葡萄糖-奶粉混合物、蔗糖-奶粉混合物的太赫兹时域光谱信号,并计算得到两种混合物的吸收系数谱和折射率谱。由吸收系数谱图 4 可知,混合物的整体吸收峰位置与葡萄糖、蔗糖纯品吸收峰位置一致,具有稳定的吸收特性,且随着混合物中葡萄糖、蔗糖含量的增加,吸收峰值也逐渐增大,因此可通过两者之间的相关特性建立定量分析模型。由折射率谱图 5 可知,混合物的折射率幅值随着混合物中葡萄糖、蔗糖含量的增加呈现上移的趋势,故通过折射率谱也可对混合物中葡萄糖、蔗糖含量进行定量分析。

2.3 混合物定量回归模型的建立与对比分析

2.3.1 吸收系数谱建立的 PLS 定量模型结果

分别选择上述 2 种混合物样品的吸收系数谱作为建模参数,其中校正集为 10 个样品,预测集为 5 个样品。由于样品的吸收系数光谱信号在 1.0~3.0 THz 之外的波段范围内存在较大的噪声干扰,故选择该波段数据进行回归建模提高模

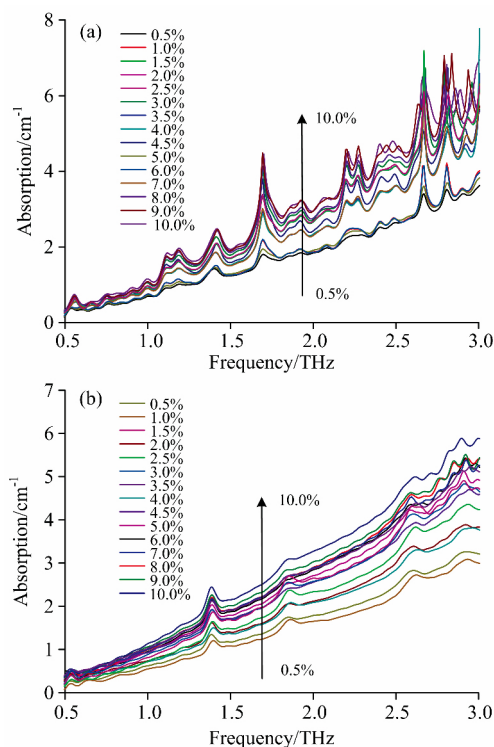


图 4 两种混合物不同浓度样品的吸收系数谱图

(a): 奶粉-葡萄糖混合物; (b): 奶粉-蔗糖混合物

Fig 4 The absorption coefficient spectrum of different concentration samples of two mixtures

(a): The mixture of glucose and milk powder;

(b): The mixture of sucrose and milk powder

型精度。采用偏最小二乘法分别建立两种混合物中葡萄糖、蔗糖的校正集模型, 模型优劣由相关系数(r)和均方根误差(RMSE)等指标进行评价。

主成分因子数是影响 PLS 模型效果的因素之一, 建模时主要采用留一交叉验证法确定最佳主成分因子数, 试验表明当 PC 值为 3 时, 预测集均方根误差 RMSEC 值最小, 故可确定吸收系数建立的 PLS 回归模型最佳主成分因子数为 3。由前 3 个主成分因子建立的回归模型结果可知, 葡萄糖含量 PLS 模型的校正集相关系数 R_c 及均方根误差 RMSEC 分别为 0.95, 0.70%, 预测集 R_p 及 RMSEP 分别为 0.95, 0.47%。蔗糖含量 PLS 模型的校正集 R_c 和 RMSEC 分别为 0.98, 0.39%, 预测集 R_p 和 RMSEP 分别为 0.98, 0.29%。建模结果说明利用吸收系数谱建立混合物中葡萄糖、蔗糖的 PLS 定量分析模型均能达到良好的预测效果, 且蔗糖含量预测模型效果更佳。

2.3.2 折射率谱建立的 PLS 定量模型结果

为进一步比较折射率和吸收系数两种参数建模效果的优劣, 选择最优的建模方法, 利用两种混合物的折射率谱分别建立葡萄糖、蔗糖含量 PLS 定量回归模型, 同样采用留一交叉验证法确定最佳主成分因子数, 试验表明当 PC 值为 4 时, 预测集均方根误差 RMSEC 值趋于平稳, 故确定折射率谱建立的 PLS 回归模型最佳主成分因子数为 4。建模结果表明,

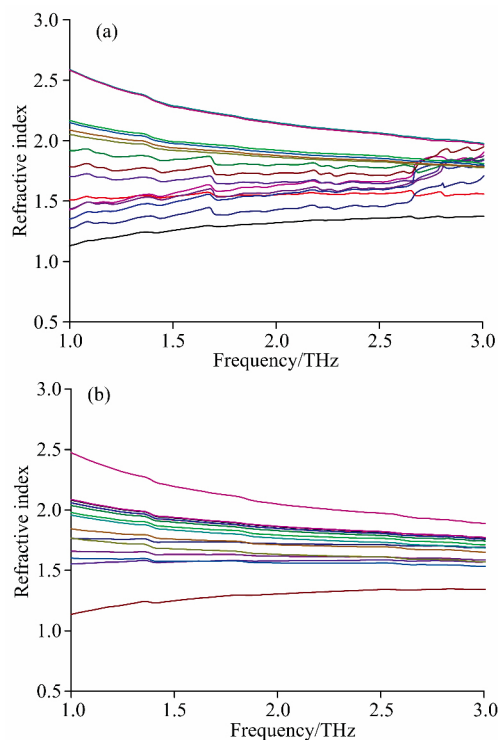


图 5 两种混合物不同浓度样品的折射率谱图

(a): 奶粉-葡萄糖混合物; (b): 奶粉-蔗糖混合物

Fig 5 The refractive index spectrum of different concentration samples of two mixtures

(a): The mixture of glucose and milk powder;

(b): The mixture of sucrose and milk powder

葡萄糖含量 PLS 模型的校正集相关系数 R_c 及均方根误差 RMSEC 分别为 0.99, 0.18%, 预测集 R_p 及 RMSEP 分别为 0.96, 0.66%; 蔗糖含量 PLS 模型的校正集 R_c 和 RMSEC 分别为 0.96, 0.55%, 预测集 R_p 及 RMSEP 分别为 0.99, 0.25%。2 种混合物 PLS 定量回归模型结果如表 2 所示。

表 2 PLS 定量回归模型结果

Table 2 The PLS quantitative regression model results

混合物	参数	主成分因子数	校正集(10 个样本)		预测集(5 个样本)	
			R_c	RMSEC/%	R_p	RMSEP/%
奶粉-葡萄糖	折射率	PC=4	0.99	0.18	0.96	0.66
	吸收系数	PC=3	0.95	0.70	0.95	0.47
奶粉-蔗糖	折射率	PC=4	0.96	0.55	0.99	0.25
	吸收系数	PC=3	0.98	0.39	0.98	0.29

分析表 2 可知, 利用折射率谱建立的两种混合物葡萄糖、蔗糖含量 PLS 回归模型效果均优于吸收系数谱建立的模型, 且采用折射率谱的 PLS 模型主成分因子数多于吸收系数, 因此基于折射率谱建立的葡萄糖、蔗糖含量 PLS 定量模型效果优于基于吸收系数建立的 PLS 模型效果。其原因是折射率作为综合评价物质纯度的指标之一, 能够更好地表征出混合物中成分的浓度变化。基于折射率谱建立的葡萄糖、蔗

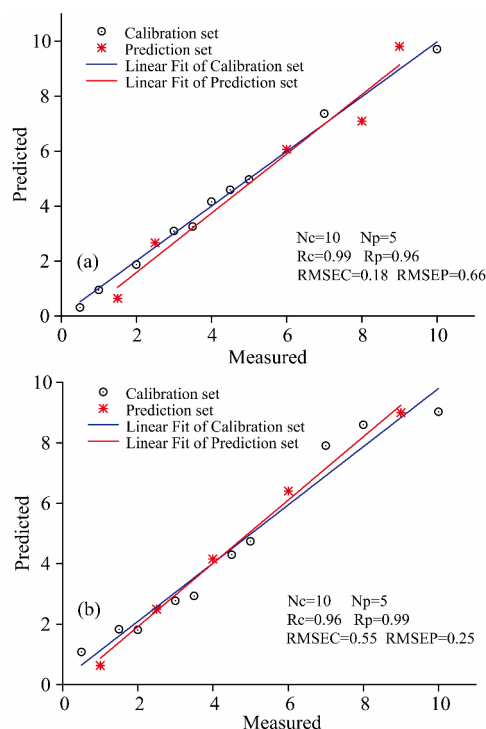


图 6 基于混合物样品折射率谱的 PLS 模型散点分布及拟合图

(a): 奶粉-葡萄糖混合物 PLS 模型; (b): 奶粉-蔗糖混合物 PLS 模型

Fig 6 The scatter distribution and fitting diagram of PLS model based on the refractive index spectrum of the mixture samples

(a): The PLS model of milk powder-glucose mixture;

(b): The PLS model of milk powder-sucrose mixture

糖含量 PLS 定量回归模型散点分布及拟合线如图 6 所示。

3 结 论

应用太赫兹光谱技术对奶粉中葡萄糖和蔗糖的定性定量检测方法进行了研究分析。实验采集了奶粉、葡萄糖和蔗糖纯品样品及浓度变化的奶粉-葡萄糖混合物、奶粉-蔗糖混合物样品的太赫兹时域信号,通过计算获取了样品太赫兹吸收系数谱和折射率谱。结果表明奶粉在太赫兹波段无明显特征吸收峰,而葡萄糖和蔗糖在 1.0~3.0 THz 波段内有较强的吸收峰,可作为“指纹”特征峰进行物质识别。分别基于浓度变化的混合物 THz 吸收系数谱和折射率谱,采用偏最小二乘法建立相应的定量分析模型,比较两种建模参数建立的模型评价指标得出结论:基于样品折射率谱建立的葡萄糖和蔗糖 PLS 定量模型效果均优于吸收系数谱建立的模型效果,其中葡萄糖含量 PLS 模型的校正集 R_c 及 RMSEC 分别为 0.99, 0.18%, 预测集 R_p 及 RMSEP 分别为 0.96, 0.66%; 蔗糖含量 PLS 模型的校正集 R_c 及 RMSEC 分别为 0.96, 0.55%, 预测集 R_p 及 RMSEP 分别为 0.99, 0.25%, 模型预测效果较好。研究结果表明,太赫兹时域光谱技术可有效用于奶粉中葡萄糖和蔗糖定性定量分析,为婴幼儿奶粉掺假及含糖量检测提供一种快速有效的检测手段,为今后进一步运用 THz-TDS 技术开展奶粉安全品质快速检测方法提供参考。

References

- [1] WANG Feng, YANG Xiao-bo, SUN Jian, et al(王 峰, 杨晓波, 孙 健, 等). China Dairy(中国乳业), 2009, (3): 52.
- [2] LI Peng-peng, ZHANG Yuan, GE Hong-yi, et al(李鹏鹏, 张 元, 葛宏义, 等). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2017, 38(3): 372.
- [3] ZHANG Qi, FANG Hong-xia, ZHANG Hui-li, et al(张 琪, 方虹霞, 张慧丽, 等). Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology(中国食品学报), 2017, 17(3): 276.
- [4] LIAN Fei-yu, FU Mai-xia, GE Hong-yi, et al(廉飞宇, 付麦霞, 葛宏义, 等). China Oils and Fats(中国油脂), 2017, 42(7): 69.
- [5] LI Chong(黎 重). Huazhong University of Science and Technology(华中科技大学), 2009.
- [6] XIAO Chun-yang, LI Peng-peng, GE Hong-yi(肖春阳, 李鹏鹏, 葛宏义). Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology(太赫兹科学与电子信息学报), 2017, 15(5): 728.
- [7] WANG Wen-ai, LIU Wei, YANG Qian, et al(王文爱, 刘 维, 杨 茜, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2016, (11): 1111001.
- [8] LI Bin, LONG Yuan, LIU Hai-shun, et al(李 斌, 龙 园, 刘海顺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(7): 2165.
- [9] Dorney T D, Mittleman D M, Baraniuk R G. Journal of the Optical Society of America A: Optics Image Science & Vision, 2001, 18(7): 1562.
- [10] ZHANG Wen-tao, WANG Si-yuan, GU Ping-ping, et al(张文涛, 王思远, 古平平, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2017, (2): 230006.

Qualitative and Quantitative Detection of Glucose and Sucrose in Milk Powder Based on Terahertz Spectroscopy

WU Jian, LIU Yan-de*, LI Bin, HU Jun

Institute of Optics-Mechanics-Electronics Technology and Application, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China

Abstract Milk powder is rich in human body's five major nutrients, and is one of the main sources of nutrition for infants and young children also. So the nutritional components in milk powder have an important impact on the growth and development of infants. However, excessive sugar content may have adverse effects on the health of infants, except lactose. The chromatography and near infrared spectroscopy detection techniques are difficult to meet the requirements of the rapid and nondestructive testing of milk powder, due to the complex composition of milk powder. Therefore, it is necessary to explore a fast and nondestructive testing method for the content of glucose and sucrose in milk powder. Terahertz wave has fingerprint characteristics for the absorption peaks of different macromolecular substances, which can be used to identify different macromolecular substances. In this paper, the terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) combined with chemometrics method is used to discuss the qualitative and quantitative methods for the determination of glucose and sucrose in milk powder. The experimental device adopts the TAS7500TS terahertz spectroscopy system, and the experimental samples are free-sugar infant milk powder and glucose and sucrose crystals whose purity is greater than 99%, and different concentration of milk powder-glucose, milk powder-sucrose mixture. The terahertz time domain signals of the pressed-slices of pure milk powder, glucose, sucrose and 15 different concentrations of milk powder-glucose, milk powder-sucrose mixture sample, each sample was collected three times and the mean value was taken as the time domain spectral signal. Then the terahertz frequency domain signals of each sample are obtained by Fast Fourier Transform (FFT). The absorption coefficient spectrum and refractive index spectrum of all samples are calculated according to the Dorney optical parameter extraction formula. The partial least squares (PLS) method is used to establish the corresponding quantitative analysis model, based on the absorption coefficient spectra and refractive index spectra of the two mixture samples, respectively, and the ratio of calibration set and prediction set is 2 : 1. The experimental results show that there is no obvious absorption peak in the terahertz band, while glucose and sucrose have strong characteristic absorption peaks at the frequencies of 1.45, 1.8, 1.98, 2.7 THz and 1.5, 1.9 and 2.6 THz, respectively. So the glucose and sucrose can be identified according to the THz "fingerprint" characteristic peaks. Meanwhile, the absorption peak of the two mixtures with the concentration varied basically are same as the location of terahertz absorption peak of pure glucose and sucrose, and have stable absorption characteristics. Quantitative analysis of glucose and sucrose in milk powder can be achieved by partial least square (PLS) method based on absorption coefficient spectrum and refractive index spectrum data, and the mixture regression models of glucose and sucrose PLS based on the sample refractive index spectrum are better than the models established based on absorption coefficient spectrum. The former modeling result shows that, the correction set correlation coefficient R_c and root mean square error RMSEC of the PLS regression model of milk powder-glucose mixture are 0.99 and 0.18%, and the prediction set R_p and RMSEP are 0.96 and 0.66%. The correlation coefficient R_c and root mean square error RMSEC of the PLS model of sucrose content in the milk powder-sucrose mixture are 0.96 and 0.55%, and the predictive set R_p and RMSEP are 0.99 and 0.25%. So the prediction results of glucose and sucrose quantitative analysis models are ideal. The results show that terahertz time-domain spectroscopy can be used in the qualitative and quantitative analysis of glucose and sucrose in milk powder, which provides a reference for the study of adulteration and rapid quality detection of milk powder by using THz-TDS technology.

Keywords Terahertz time-domain spectroscopy; Milk powder; Sugar detection; Refractive index spectrum; Partial least squares

(Received Jul. 6, 2018; accepted Nov. 19, 2018)

* Corresponding author