

## 反式油酸的太赫兹光谱研究

康旭升<sup>1,2</sup>, 张光新<sup>1\*</sup>, 陈锡爱<sup>1,3</sup>, 黄平捷<sup>1</sup>, 侯迪波<sup>1</sup>, 周泽魁<sup>1</sup>

1. 浙江大学控制科学与工程系, 浙江 杭州 310027
2. 浙江大学城市学院, 浙江 杭州 310015
3. 中国计量学院, 浙江 杭州 310018

**摘要** 应用太赫兹时域光谱技术研究了反式油酸在 THz 波段的光学特性, 在室温氮气环境下获得了 0.5 ~ 2.5 THz 范围内波段的吸收光谱和折射率谱, 结果表明反式油酸在此波段内存在多个特征吸收峰, 样品的平均折射率为 1.43。采用密度泛函理论的 B3LYP 方法对反式油酸分子的结构和振动频率进行了模拟, 并采用 Gaussian View 软件对反式油酸分子的 THz 特征吸收峰进行了分析指认。实验结果与理论计算结果吻合较好, 分析表明反式油酸在 THz 波段的吸收峰主要是由分子内振动和分子间振动共同引起的; 同时, 反式油酸在 THz 波段的指纹谱验证了太赫兹时域光谱技术用于反式油酸检测的可行性, 为食品中反式脂肪酸的检测提供了新的实验方法。

**关键词** 反式油酸; 反式脂肪酸; 太赫兹时域光谱; 密度泛函理论

中图分类号: O433.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2629-05

### 引言

太赫兹 (terahertz, THz) 波是指频率在 0.1 ~ 10 THz (1 THz = 10<sup>12</sup> Hz) 范围内的电磁波, 其位于微波和红外辐射的过渡区域, 有着重要的学术和应用价值。太赫兹时域光谱 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) 技术是基于飞秒超快激光技术远红外波段光谱测量新技术, 它利用物质对 THz 辐射的特征吸收来分析物质成分、结构及其相互作用关系, 可同时获得物质在 THz 波段的色散性质及吸收信息, 且有较高信噪比和灵敏度<sup>[1]</sup>。

研究表明, 分子之间弱的相互作用如氢键、范德华力、偶极的旋转和振动跃迁以及晶格的低频振动吸收则只有在 THz 波段才能有所响应, THz-TDS 技术对探测物质结构存在的微小差异非常敏感, 能够反映物质的指纹特性<sup>[2]</sup>。毒品<sup>[3]</sup>、炸药<sup>[4]</sup>、DNA<sup>[5]</sup>、纺织材料等多种物质在 THz 波段的光谱特性已有报道。

食品质量安全问题危及人类生命健康, 为全世界共同关注。2003 年二噁英事件, 2005 年苏丹红事件都曾引发全球范围的恐慌, 2008 年三聚氰胺事件尚未尘埃落定, 2009 和 2010 年又陆续爆发食品安全事件。此类事件之所以层出不穷,

与检测技术的滞后相关。由于 THz 技术能反映物质的指纹特性, 已陆续有学者将其应用到食品安全检测领域, 如研究苏丹红 I 号<sup>[6]</sup>等非法食品添加剂的 THz 光谱特性等。

反式脂肪酸是油脂或含油脂的食物中常见的组成成分, 是含有反式非共轭双键的不饱和脂肪酸的总称, 因其与碳链双键相连的氢原子分布在碳链的两侧而得名<sup>[7]</sup>。由于不饱和脂肪酸易氧化酸败, 为延长油脂保质期, 氢化油已被广泛应用于食品加工行业, 但在油脂的氢化过程中, 不饱和双键可能发生异构化而生成反式脂肪酸<sup>[8]</sup>。研究表明, 反式脂肪酸会对人体健康产生很多不利影响, 如导致动脉硬化、糖尿病等<sup>[9]</sup>。

反式油酸是一种食品中主要的反式脂肪酸, 白色固体, 化学名称为反式-9-十八碳烯酸 (结构式见图 1), 分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, 分子量为 282.48。

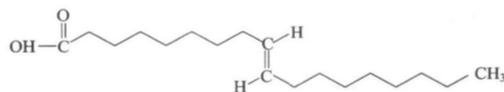


Fig 1 Molecular structure of elaidic acid

国内外对反式脂肪酸检测方法的报道主要有银离子薄层色谱、红外光谱、毛细管电泳等方法, 其中大部分方法均需

收稿日期: 2010-11-29, 修订日期: 2011-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60774054), 质检公益性行业科研专项项目 (200910181) 和浙江省自然科学基金项目 (Y1080612) 资助

作者简介: 康旭升, 1977 年生, 浙江大学控制科学与工程系博士研究生 e-mail: kangxusheng@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人 e-mail: gxzhang@zju.edu.cn

事先将脂肪酸甲酯化, 操作较复杂。在红外光谱法基础上发展起来的傅里叶变换红外光谱法无需甲酯化处理, 不破坏样品, 使用较方便, 但其定量测定模型的建立依赖于利用其他方法测得的精确定量数据<sup>[8]</sup>。THz 波由于其指纹性、穿透性、瞬态性、低能性等特点也为研究更为快速安全高效的反式脂肪酸检测技术提供了思路。

到目前为止, 还没有利用 THz-TDS 技术进行反式油酸识别和探测的研究报道。测定反式油酸的 THz 光谱有助于研究利用 THz-TDS 技术进行食品中反式油酸检测的可行性, 进而为此技术应用于食品中反式脂肪酸的检测奠定基础。本文使用 THz-TDS 技术测量了反式油酸在 0.5~2.5 THz 范围内的吸收光谱, 并利用量子化学中的密度泛函理论对其结构和振动频率进行分析。在此基础上, 对反式油酸分子在 THz 波段的吸收带进行了指认<sup>[9]</sup>。

## 1 实验及数据处理

### 1.1 实验装置

THz-TDS 系统装置由美国 Coherent 公司的 Vitesse-800-5 型钛蓝宝石飞秒激光器以及美国 Zomega 公司的 Z-1 型太赫兹系统组成(见图 2), 该系统工作原理可参见文献[10]。实验在室温下进行, THz 光路罩在充有氮气的箱体(见图 2 虚线框)以减少空气中水分对 THz 脉冲的吸收并提高信噪比, 箱内相对湿度约为 4%。

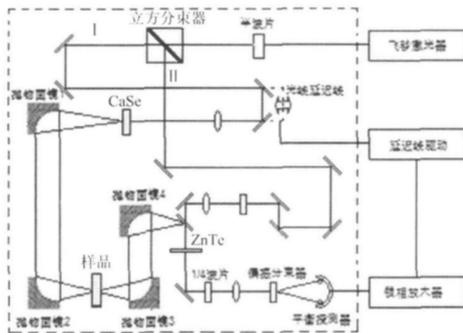


Fig 2 Structure diagram of THz-TDS system

### 1.2 样品制备

实验样品反式油酸购于 Alfa Aesar 公司, 纯度为 98%。将反式油酸样品在玛瑙研钵中充分研磨后, 精确称取样品 100 mg, 由于纯样品难以成型且聚乙烯在 THz 波段几乎透明, 故将样品粉末与聚乙烯粉末按照质量比 1:1 混合均匀, 用 10 MPa 压力压成直径为 13 mm, 厚度为 1.63 mm 的圆盘形薄片。薄片表面无裂缝, 两平面保持平行, 以减少测量时的多重反射效应。将样品薄片置于 THz 光路的焦点处测量样品时域光谱。

### 1.3 数据处理方法

THz 脉冲穿过样品时会被样品散射和吸收, 实验测量得到穿过参考和样品的 THz 脉冲时域电场波形  $E_r(t)$  和  $E_s(t)$ , 分别进行傅里叶变换可得到相应的频域谱  $E_r(\omega)$  和

$E_s(\omega)$ 。THz 电场的透射系数  $T(\omega) = E_s(\omega)/E_r(\omega)$  与复折射率  $N(\omega) = n(\omega) + jk(\omega)$  (其中  $n(\omega)$  和  $k(\omega)$  为样品的实折射率和消光系数) 存在函数关系<sup>[11]</sup>

$$T(\omega) = \frac{4N}{(N+1)^2} e^{j2\pi(N-1)d\omega/c} = A(\omega) e^{j\phi(\omega)} \quad (1)$$

其中  $A(\omega)$  和  $\phi(\omega)$  分别为样品信号和参考信号的振幅模的比值和相位差, 其数值可由实验得到,  $\omega$  为频率,  $d$  为样品厚度,  $c$  为真空中的光速。由于  $k(\omega) \ll n(\omega)$ , 可以得到样品的折射率  $n(\omega)$  和吸收系数  $\alpha(\omega)$  的计算公式

$$n(\omega) = \frac{d\phi(\omega)}{2\pi d\omega} + 1 \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \left[ \frac{4n(\omega)}{A(\omega)(n(\omega)+1)^2} \right] \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 反式油酸的 THz 吸收光谱

图 3 是反式油酸的 THz 时域光谱, 实线为直接通过氮气而未通过样品的 THz 参考信号, 点虚线为通过样品的 THz 信号。通过样品的信号相对于参考信号有明显的振幅衰减和时间延迟, 这是由于样品对 THz 波的吸收以及 THz 波在样品中的折射率大于在氮气中的折射率而引起的。

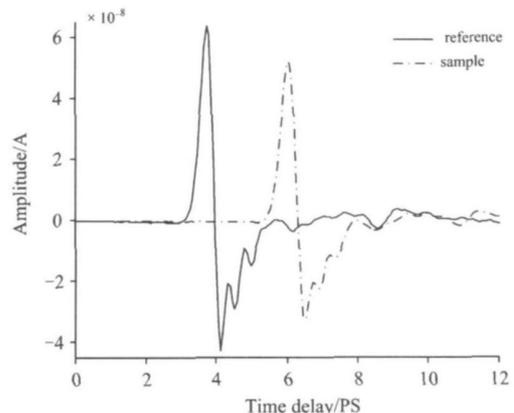


Fig 3 Terahertz time-domain spectra

将时域光谱中的参考信号和样品信号分别进行傅里叶变换后可得各自的频谱, 按照公式(1)~(3)即可得到反式油酸在 THz 波段的折射率和吸收系数, 考虑到样品的多重反射影响, 频率在 0.5 THz 以下的的数据没有选用。图 4 中曲线 a 和曲线 b 分别为反式油酸在 0.5~2.5 THz 范围内的折射率谱和吸收光谱。从折射谱线可以看出, 反式油酸在有效频谱 0.5~2.5 THz 范围内的折射率变化幅度在 1.42~1.44 之间, 相对于吸收系数而言整体变化较小, 平均折射率约为 1.43 左右。从吸收谱线可以看出, 在 0.5~2.5 THz 内, 反式油酸在 0.70, 1.01, 1.35, 1.52, 1.64, 1.74, 2.08, 2.29 和 2.42 THz 处各有一个明显的较强吸收峰, 在 0.59, 0.82, 0.89, 1.13 和 1.25 THz 处各有一较弱吸收峰, 而且随着频率的增加, 样品的吸收谱基线呈缓慢上升趋势, 这可能是由于光散射或样品宽而无结构的吸收所致。从图中可以看出, 每个吸收峰的出现均被折射率的变化所证实, 这与 Kramers-

Kronig 方程相一致<sup>[1]</sup>。

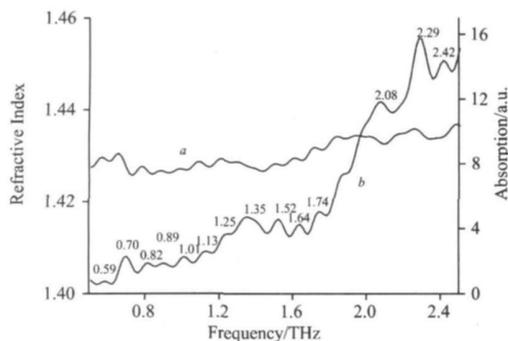


Fig 4 Refractive index spectra and absorbance spectra of elaidic acid

## 2.2 DFT 计算与分析

密度泛函理论(DFT)是分析和研究分子的低频集体振动频谱响应的一种有效理论计算方法<sup>[6]</sup>。本研究首先利用 Chem3D 软件分别采用 AM1 和 PM3 方法得到反式油酸分子的初始最小能量结构,然后利用 Gaussian03 软件,采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,分别选取 6-311G 和 6-31G 基组水平对上述 AM1 和 PM3 方法得到的两种不同分子结构均进行了几何优化和频率计算。经多次比较,采用 AM1 优化初始结构,并采用 B3LYP/6-311G 方法的计算结果没有虚频出现,说明几何优化计算得到了分子的最小能量结果。

图 5 为反式油酸的 0.5~2.5 THz 范围内的实验光谱与 DFT 计算的理论光谱比较图,为了更清楚地比照实验谱和理论谱的吸收峰位,理论光谱仅采用了各吸收峰的数据,用竖线表示不同的吸收峰,各条竖直线段的横坐标即为理论光谱中的吸收峰位。由于理论谱中的吸收系数和实验谱不在一个数量级上,为便于指认,各竖线顶点纵坐标采用了各原始理论峰值各自同时放大为 30 倍后的数据,这种放大不影响峰位的指认。

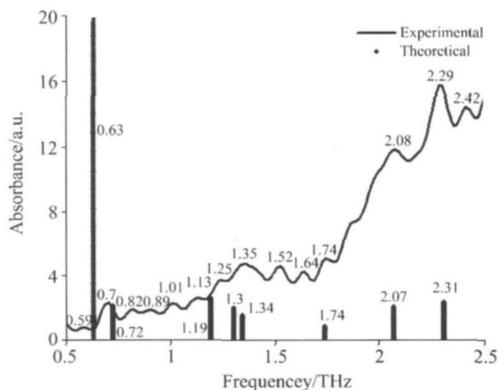


Fig 5 Comparison between experimental absorbance and theoretical calculation of elaidic acid

从图 5 可以看出,在 DFT 计算所得的八个吸收峰中,其中在 0.72, 1.34, 1.74, 2.07 和 2.31 THz 处的五个吸收峰分别与实验光谱在 0.70, 1.35, 1.74, 2.08 和 2.29 THz 处

的吸收峰相对应。本研究采用 Gaussview 软件对反式油酸分子的 THz 吸收峰进行了分析和指认。0.72 THz 处的吸收为 12G-13G-14G-15G-16G-17G-18C 分子骨架分子骨架近似绕 Y 轴扭摆振动,并带动整个分子的扭摆振动,如图 6 所示。1.34 THz 处的吸收为 3G-4G-5G-6G-7G-8C 分子骨架分子骨架近似绕 Y 轴扭摆振动,并带动整个分子的扭摆振动,如图 7 所示。1.74 THz 处的吸收为 11G-12G-13G-14G-15G-16G-17G-18C 分子骨架近似绕 X 轴扭摆振动,并带动整个分子的扭摆振动,如图 8 所示。2.07 THz 处的吸收为 3G-4G-5G-6G-7G-8G-9G-10 分子骨架近似绕 Z 轴扭摆振动,并带动整个分子的扭摆振动,如图 9 所示。2.31 THz 处的吸收为 10G-11G-12G-13G-14G-15G-16G-17G-18C 分子骨架近似绕 Z 轴扭摆振动,并带动整个分子的扭摆振动,如图 10 所示。实验光谱在 0.70, 1.35, 1.74, 2.08 和 2.29 THz 处的吸收峰均是由分子内的振动模式引起的。

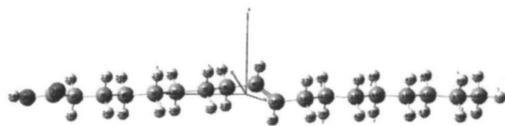


Fig. 6 Vibration mode of elaidic acid at 0.72 THz



Fig. 7 Vibration mode of elaidic acid at 1.34 THz

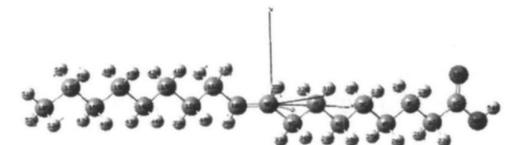


Fig. 8 Vibration mode of elaidic acid at 1.74 THz



Fig. 9 Vibration mode of elaidic acid at 2.07 THz



Fig. 10 Vibration mode of elaidic acid at 2.31 THz

但图 5 也显示, 实验光谱中 1.01, 1.52, 1.64 和 2.42 THz 处的较强吸收峰, 和 0.59, 0.82, 0.89, 1.13 和 1.25 THz 处的弱吸收峰均没有对应的理论计算结果。同样, 理论光谱中在 1.19 和 1.30 THz 处的吸收峰, 以及理论光谱中最强的 0.63 THz 处吸收峰并没有实验光谱中吸收峰与之对应。原因可能为 Gaussian 软件 DFT 模拟的是单分子模型, 只能模拟分子内的振动模式, 而除了分子内基团的转动、振动等模式之外, 分子之间相互作用或氢键弱相互作用产生的振动模式也会出现在 THz 波段<sup>[12, 13]</sup>。另外, 理论模拟的结果是气态分子在热力学零点下的吸收特性<sup>[13]</sup>, 而我们的实验是在 296 K 的室温下进行的, 且实验样品是固体, 这些原因均会导致实验谱吸收峰位置与理论谱的差异。

### 3 结 论

使用 THz-TDS 技术测量了反式油酸在 0.5~2.5 THz

范围内的吸收光谱和折射率谱。实验结果显示, 反式油酸在 THz 波段存在吸收峰, 分别位于 0.59, 0.70, 0.82, 0.89, 1.01, 1.13, 1.25, 1.35, 1.52, 1.64, 1.74, 2.08, 2.29 和 2.42 THz 处, 其中在 0.70, 1.01, 1.35, 1.52, 1.64, 1.74, 2.08, 2.29 和 2.42 THz 的吸收峰较为明显。使用 Gaussian 程序, 采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 选取 6-311G 基组对反式油酸分子的结构和振动频率进行了模拟。理论光谱和实验光谱的对比分析表明, 反式油酸在 THz 波段的吸收峰除了源自分子内振动外, 还源自于分子之间的振动。反式油酸在 THz 波段的指纹谱说明利用 THz-TDS 技术进行食品中反式油酸检测是可行的, THz-TDS 技术可以作为反式油酸检测的一种新方法。但要利用 THz-TDS 技术进行食品中反式脂肪酸的检测还有大量的工作要做, 如其他种类反式脂肪酸纯物质的 THz 指纹谱的测定, 食品中各种反式脂肪酸的定量检测研究等, 这也是下一步的研究重点。

### References

- [ 1 ] JI Te, ZHAO Hong-wei, ZHANG Zeng-yan, et al(吉 特, 赵红卫, 张增艳, 等). Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报), 2006, 22(9): 1159.
- [ 2 ] WANG Feng-xia, ZHANG Zhuo-yong, ZHANG Cun-lin(王凤霞, 张卓勇, 张存林). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34(4): 576.
- [ 3 ] Hakey P M, Allis D G, Hudson M R, et al. IEEE Sensors Journal, 2010, 10(3): 478.
- [ 4 ] Hooper J, Mitchell E, Konek C, et al. Chemical Physics Letters, 2009, 467(4-6): 309.
- [ 5 ] Li X W, Globus T, Gelmont B, et al. Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(47): 12090.
- [ 6 ] ZHU Li, ZHANG Guang-xin, CAO Bing-hua, et al(朱 莉, 张光新, 曹丙花, 等). Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感技术学报), 2008, 21(1): 83.
- [ 7 ] SONG Li-hua, LU Xiao-hua, DU Han-xiang, et al(宋立华, 陆小花, 杜韩香, 等). Food Science(食品科学), 2008, 29(12): 511.
- [ 8 ] WEI Li-fang, LI Pei-wu, XIE Li-hua, et al(魏丽芳, 李培武, 谢立华, 等). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2008, 29(2): 294.
- [ 9 ] SHAO Jing-dong, LIU Yi-jun(邵景东, 刘一军). Chin. J. Public Health(中国公共卫生), 2006, 22(3): 366.
- [ 10 ] CAO Bing-hua, ZHANG Guang-xin, ZHOU Ze kui(曹丙花, 张光新, 周泽魁). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2008, 36(5): 623.
- [ 11 ] Hua Y F, Zhang H J. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2010, 58(7): 2064.
- [ 12 ] LIU Nan, XU Kai-jun, ZHOU Jian-ping, et al(刘 囡, 徐开俊, 周建平, 等). Progress in Pharmaceutical Sciences(药学进展), 2008, 32(9): 398.
- [ 13 ] WU Feng-ping, LIU Yan-yan, CHEN Yan-jiang(武凤萍, 刘艳艳, 陈艳江). Laser & Infrared(激光与红外), 2008, 38(11): 1094, 1105.

# Terahertz Spectroscopic Investigation of Elaidic Acid

KANG Xu-sheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Guang-xin<sup>1\*</sup>, CHEN Xi-ai<sup>1,3</sup>, HUANG Ping-jie<sup>1</sup>, HOU Di-bo<sup>1</sup>, ZHOU Ze-kui<sup>1</sup>

1. Department of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. Zhejiang University City College, Hangzhou 310015, China

3. China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

**Abstract** The optical properties of elaidic acid in the THz band were investigated by using THz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The absorption and refractive index spectra in the frequency range from 0.5 to 2.5 THz were obtained at room temperature under nitrogen atmosphere, and the results show that elaidic acid had some characteristic absorption peaks, and the average refractive index of the sample was 1.43. The structure and vibrational frequencies of elaidic acid molecule in the THz range were simulated by the B3LYP algorithm of density functional theory, and the THz characteristic absorption peaks of elaidic acid molecule were identified by using Gaussian View software. The results show that the experimental and theoretical results agree in general, and the observed absorption peaks in the THz range were mainly caused by the intramolecular and intermolecular vibrations jointly. At the same time, the fingerprint spectra of elaidic acid in the THz band verify that the time-domain terahertz spectroscopy can be used to detect oleic acid, and this study provides a new experimental method for the detection of trans fatty acids in food.

**Keywords** Elaidic acid; Trans fatty acids; Terahertz time-domain spectroscopy; Density functional theory

(Received Nov. 29, 2010; accepted Mar. 15, 2011)

\* Corresponding author