

氢化大豆油中反式脂肪酸的太赫兹光谱分析

王立琦¹, 王睿莹¹, 姚静¹, 张海荣¹, 吴莹妃¹, 崔月¹, 邱泽国^{1*}, 于殿宇²

(¹ 哈尔滨商业大学计算机与信息工程学院 黑龙江省电子商务与信息处理重点实验室 哈尔滨 150028

² 东北农业大学食品学院 哈尔滨 150030)

摘要 利用太赫兹(THz)光谱技术对氢化大豆油中反式脂肪酸(TFAs)进行分析。通过傅里叶变换将氢化大豆油的 THz 时域谱变换为频域谱,利用光学参数计算出折射率谱和吸收谱。为了研究氢化大豆油中 TFAs 在太赫兹波段的吸收特性,选择密度泛函理论(DFT)中的 RB3LYP 和 6-311G(d, p)基组对氢化大豆油中的几种主要的反式油酸和反式亚油酸进行几何构型优化及振动频率计算,为氢化大豆油中 TFAs 的组成和定性分析提供理论依据。利用 LS-SVR 建立氢化大豆油中 TFAs 含量的预测模型,并与 PLS 和 SVR 模型比较,结果表明 LS-SVR 效果最佳, RMSEP 为 0.3246, R^2 为 0.9792, RSD 为 3.81%,能够满足实际检测需求。采用 PSO 算法对 LS-SVR 模型参数进行优化,并与 GS 和 GA 优化方法比较,选择出最佳参数组合。优化后的 LS-SVR 模型的 RMSEP 为 0.0763, R^2 为 0.9989, RSD 为 0.90%,显著提高了预测精度。本研究为利用太赫兹光谱技术实现氢化大豆油中 TFAs 的快速检测奠定基础。

关键词 氢化大豆油; 反式脂肪酸; 太赫兹光谱; 密度泛函理论; 最小二乘支持向量回归

文章编号 1009-7848(2022)12-0282-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.12.028

反式脂肪酸(Trans-fatty acids, TFAs)是一种不饱和脂肪酸,含有一个或多个非共轭反式双键,对人体有多种危害,过量摄入 TFAs 会增加患心血管疾病的风险^[1]。氢化油产品是食品中 TFAs 的主要来源^[2],为防止食品加工企业过度使用氢化油,卫生部已强制要求在营养成分表中标注 TFAs 含量^[3-4]。目前最常用的检测 TFAs 的方法为气相色谱法^[5-6],该方法分析过程复杂,耗用时间较长。寻找快速、无损检测 TFAs 含量的方法尤为重要。

太赫兹时域光谱(Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS)技术是一种测量辐射脉冲电场强度的新型分析方法,可以同时获得太赫兹波的振幅和相位信息^[7]。由于太赫兹脉冲的能量较低,不会引起生物分子的光离子化,对样品不会产生损伤,因此 THz-TDS 是一种有效的无损检测方法^[8]。

Li^[9]利用 THz-TDS 技术研究了 4 种植物油的光学参数。Dinovitser 等^[10]使用太赫兹光谱验证了油在加热到烟点以上时会发生化学和物理变化的

假设。Zhan 等^[11]提出一种利用太赫兹光谱鉴别食用油和泔水油的策略。Li^[12]利用 THz-TDS 研究了食用油中主要营养成分的含量。Jiang 等^[13]开发了一种用太赫兹光谱快速测定植物油和鱼油中皂化值和聚合物含量的方法。康旭升等^[14]研究了反油酸的太赫兹吸收光谱。Lian 等^[15]提出了一种利用太赫兹光谱定量分析熟大豆油中反式脂肪酸的方法。

本研究利用太赫兹光谱分析技术对氢化大豆油在 THz 波段的光学特性进行探测,并利用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)研究氢化大豆油中主要反式油酸和反式亚油酸在太赫兹波段的吸收特性;利用化学计量学方法建立氢化大豆油中 TFAs 含量的数学模型,从而将太赫兹光谱检测技术用于油脂中 TFAs 的定量检测,为太赫兹光谱快速分析油脂中反式脂肪酸提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 材料与试剂 一级大豆油,九三粮油工业集团有限公司;钨碳,上海迅凯化工科技有限公司;氢气(纯度 $\geq 99.9\%$),哈尔滨市黎明气体公司;37 种脂肪酸标准品、反式油酸甲酯标准品、反式

收稿日期: 2022-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(32072259)

第一作者: 王立琦,女,博士,教授

通信作者: 邱泽国 E-mail: Qiuzeguo@sina.com

亚油酸甲酯标准品, Sigma 化学公司; 氢氧化钾(色谱纯), 天津顺隆达科技公司; 甲醇(色谱纯), 天津市化学试剂三厂; 浓硫酸(纯度 $\geq 99\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 石油醚(色谱纯)、苯(色谱纯), 天津市津东天正精细化学试剂厂; 碘化钾(分析纯), 天津耀华试剂公司; 硫代硫酸钠, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 韦氏试剂, 天津市化学试剂一厂; 一氯化碘, 广州市博泰科技仪器有限公司; 冰乙酸, 天津市化学试剂三厂; 可溶性淀粉, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 高锰酸钾, 洛阳黄华化学试剂有限公司; 环己烷, 天津市津北精细化工有限公司。以上数据无特殊说明均为分析纯级。

1.1.2 仪器与设备 Z-1 型太赫兹时域光谱系统, 美国 Zomega 公司; GC-2010 气相色谱仪, 岛津公司; CP-Sil-88 强极性毛细管气相色谱柱(100 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m), 瓦里安公司; 反应釜, 大连通达反应釜厂; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市英峪高科仪器厂; 高速离心机, 北京医药公司; SZ-1 型快速混匀器, 江苏省金坛市金城国胜实验仪器厂。

1.2 氢化大豆油样品制备

以一级精炼大豆油为原料油, 在钯碳催化剂用量 0.05%~0.14% (Pd-C/油)、混合速度 200~600 r/min、反应时间 0.5~2 h、氢气压力 2.5~7 MPa、反应温度 80~160 $^{\circ}$ C 的条件下氢化大豆油^[6]。在不同的氢化反应条件下, 制备了 52 个 TFAs 含量的氢化大豆油样品, 每个样品质量为 50 mg, 利用气相色谱仪测定原料大豆油脂肪酸组成及 52 个氢化油样品中 TFAs 的含量。

1.3 样品的太赫兹光谱采集

采用 Zomega/USA Z-1 太赫兹系统采集氢化大豆油样品的太赫兹光谱, 重复频率 82 MHz, 平均功率 960 mW, 中心波长 800 nm, 脉冲宽度 100 fs。通过对比信号强度, 发现选用内径 1 mm 的熔融石英比色皿比较合适。为了提高测量精度, 尽量减少水在 THz 波段强吸收的影响, 光谱采集在一个充满氮气的有机玻璃罩中进行。为了减少测量误差, 每个样品测量 3 次, 取其平均值。将 THz-TDS 通过傅里叶变换为频域谱, 再通过公式(1)、(2)计算氢化大豆油样品的折射率谱和吸收谱。

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

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

式中: $n(\omega)$ ——样品的实折射率; $\alpha(\omega)$ ——样品的吸收系数; c ——真空中光速(m/s); d ——样品的厚度(mm); ω ——频率(Hz); $k(\omega)$ ——样品的消光系数; $\phi(\omega)$ ——样品和参考信号的相位差(度); $A(\omega)$ ——样品和参考信号的振幅模的比值; $N(\omega)$ ——样本的复折射率; $N(\omega) = n(\omega) + jk(\omega)$ 。

1.4 反式脂肪酸的 THz 光谱分析和 DFT 模拟计算

研究发现, 分子间的弱相互作用, 如氢键、偶极子的旋转和范德华力等只在太赫兹波段响应。THz-TDS 能够敏感到材料结构的细微差异, 并且能够反映材料的指纹特征^[17]。密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是研究分子低频集体振动光谱响应的有效理论计算方法^[18-19]。本文利用 Gaussian View 和 Gaussian09W 软件, 采用 DFT 中的 RB3LYP 方法和 6-311G (d,p) 基组, 对氢化大豆油中几种主要反式油酸和反式亚油酸进行几何构型全自由度优化, 并计算其在太赫兹波段的振动频率。

1.5 氢化大豆油中 TFAs 定量分析

利用最小二乘支持向量回归机 (Least Squares-Support Vector Regression, LS-SVR)^[20-21] 建立氢化大豆油中 TFAs 含量的数学模型, 并与 PLS (partial least squares) 和 SVR (support vector regression) 比较, 选择出最佳预测模型。然后, 采用网格搜索 (Grid Search, GS)、粒子群优化算法 (Particle Swarm Optimization, PSO) 和遗传算法 (Genetic Algorithm, GA) 优化模型参数^[22-24], 以进一步提高模型的预测精度, 为实现氢化大豆油中 TFAs 的快速检测奠定基础。

2 结果和讨论

2.1 氢化大豆油的太赫兹光谱分析

原料油中脂肪酸组成及含量的气相色谱分析结果见表 1。可以看出, 原料大豆油中油酸和亚油

酸的含量相对较高,约占总脂肪酸的74.618%,占总不饱和脂肪酸的89.797%。本研究仅考虑氢化

大豆油样品中的反式油酸和反式亚油酸,计算两者之和作为氢化大豆油样品中TFAs的含量。

表1 原料油中各种脂肪酸含量

Table 1 Contents of various fatty acids in raw material oil

原料大豆油脂肪酸组成	含量/%	原料大豆油脂肪酸组成	含量/%
棕榈酸(C16:0)	11.585	亚油酸(C18:2)	53.450
硬脂酸(C18:0)	4.521	亚麻酸(C18:3)	8.478
油酸(C18:1)	21.168	其他脂肪酸	0.811

氢化大豆油样品的反式脂肪酸含量如表2所示。可以看出,制得的52个氢化大豆油样品中反式脂肪酸含量在5.105~13.250 mg之间,平均值为

(8.913±2.309) mg,样本在各范围内分布比较均匀,确保之后预测模型的准确性。

表2 50 mg 氢化大豆油样本中反式脂肪酸含量统计表

Table 2 Data statistical table of the content of trans fatty acid in 50 mg hydrogenated soybean oil

样品号	TFAs 含量/mg	样本号	TFAs 含量/mg	样品号	TFAs 含量/mg	样本号	TFAs 含量/mg
1	6.153	14	8.697	27	12.368	40	9.632
2	8.125	15	11.368	28	6.352	41	7.580
3	9.243	16	7.542	29	8.564	42	9.647
4	13.249	17	8.365	30	5.368	43	6.384
5	10.520	18	8.543	31	7.157	44	11.682
6	8.241	19	6.258	32	6.547	45	13.025
7	7.432	20	9.363	33	10.052	46	8.574
8	12.355	21	13.250	34	9.268	47	7.652
9	5.105	22	6.982	35	12.782	48	9.687
10	5.262	23	10.753	36	10.157	49	10.542
11	6.753	24	11.387	37	7.635	50	9.274
12	5.587	25	9.542	38	5.924	51	10.053
13	10.258	26	13.128	39	6.385	52	7.697

图1为部分氢化大豆油样品的太赫兹时域谱,图2为太赫兹频域谱,图3、图4分别为太赫兹折射率谱和太赫兹吸收谱。

图1中,参考信号是太赫兹脉冲通过充满干燥氮气的空样品池时的波形。可以看出,与参考波形相比,氢化大豆油的时域波形变化趋势相似,在主峰的后边没有出现若干个次峰,说明试验中法布里-珀罗(FP)效应的影响很小。因为大豆油的折射率比空气的折射率大,所以氢化大豆油样品的太赫兹波迟于参考信号波形出现。此外,由于大豆油样品对THz波均有不同程度的吸收,因此导致THz脉冲在样品油中的损耗不同,使得波谱的振

幅有不同程度的衰减及展宽。图2中,出射的太赫兹光能量在0.2~3.0 THz之间,太赫兹脉冲通过氢化大豆油样品后,0.5~2.5 THz波段的强度有不同程度的下降,说明这一波段存在吸收。图3中,随着频率的增加,所有大豆油样品的折射率都会降低。在同一频段,不同样品的折射率不同,在1.40~1.60之间,氢化大豆油的平均折射率为1.526。图4中,氢化大豆油的吸收系数随着频率的增加而增大,在0.5~2.5 THz范围出现多个显著的吸收峰。无论是大豆油还是氢化大豆油,都是脂肪酸的混合物,可能存在不同种类的脂肪酸,也可能存在同种脂肪酸而含量不同。因此,不同的大豆油样品

的太赫兹谱也有不同之处。这表明太赫兹波对氢化大豆油的分子组成和结构差异的高度敏感性,

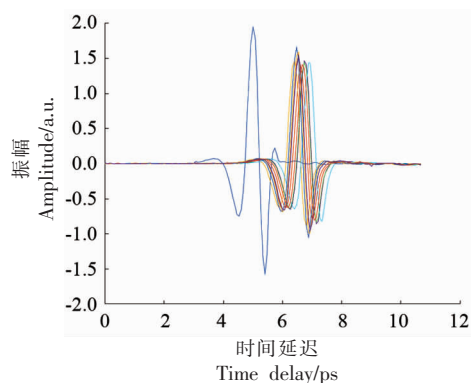


图 1 氢化大豆油样品的太赫兹时域谱

Fig.1 Terahertz time-domain spectra of hydrogenated soybean oil samples

并且是可以识别的。

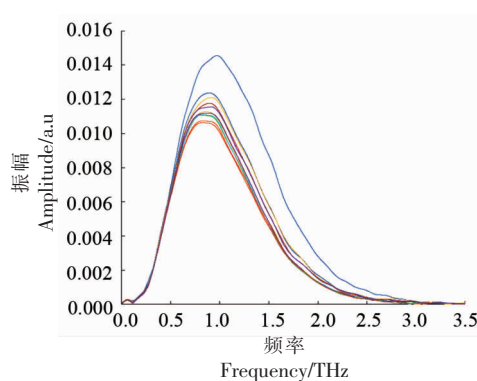


图 2 氢化大豆油样品的太赫兹频域谱

Fig.2 Terahertz frequency-domain spectra of hydrogenated soybean oil samples

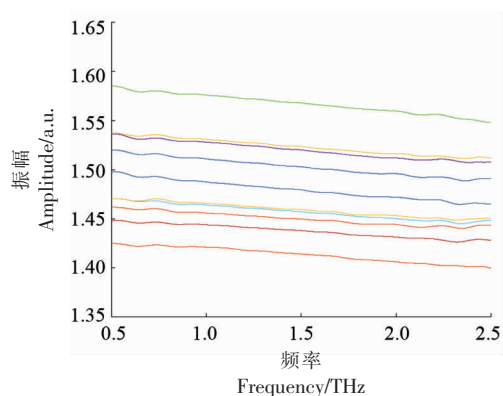


图 3 氢化大豆油样品的太赫兹折射谱图

Fig.3 Terahertz refraction spectra of hydrogenated soybean oil samples

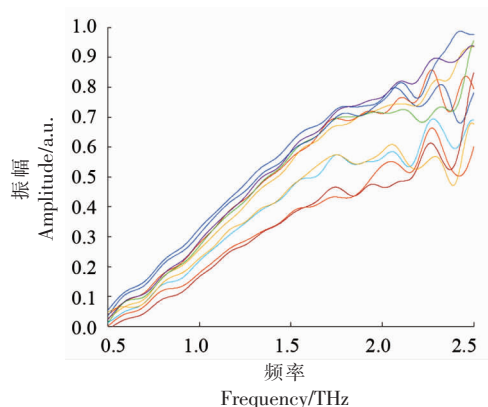


图 4 氢化大豆油样品的太赫兹吸收谱

Fig.4 Terahertz absorption spectra of hydrogenated soybean oil samples

2.2 基于 DFT 的氢化大豆油中 TFAs 的 THz 光谱计算

研究表明,油脂氢化过程中,催化剂表面中心吸附双键,能够加氢,也能够脱氢而产生多种几何异构体(顺式和反式异构体)和位置异构体(包括共轭异构体)^[25]。原料油的种类不同,氢化工艺以及氢化程度不同,氢化油脂产品中反式脂肪酸的成分也会有很大区别^[26-27]。通过对氢化大豆油的气相色谱分析发现,反式油酸主要有 3 种形式,分别为 C18:1-9t、C18:1-10t 以及 C18:1-11t。反式亚油酸主要有 3 种反式异构体,按出峰时间的先、后分别为:C18:2-9t, 12t、C18:2-9c, 12t 以及 C18:2-9t, 12c。本研究利用 DFT 对氢化大豆油中 6 种主要的反式脂肪酸进行几何构型优化和振动频率计

算,结果如图 5 所示。为了方便比较,图 5 中将氢化大豆油样品的 THz 试验谱和 6 种主要的反式脂肪酸的振动频率放到一起,每条垂直线的横坐标是理论光谱中吸收峰的位置。可以看出,通过 DFT 计算的一些振动频率与氢化大豆油样品的吸收峰一致,而一些在试验光谱中没有看到。可能是因为氢化大豆油样品是液相的,并且试验是室温下进行,而理论计算是气体分子在热力学零点下对模型的吸收特性进行模拟的结果,试验参数设置和试验环境不同都会导致试验光谱和理论光谱的吸收峰位置上的差异。表 3 列出通过 DFT 计算的 6 种主要反式脂肪酸的振动频率,这些研究可为氢化大豆油中反式脂肪酸的组成和定性分析提供理论依据。

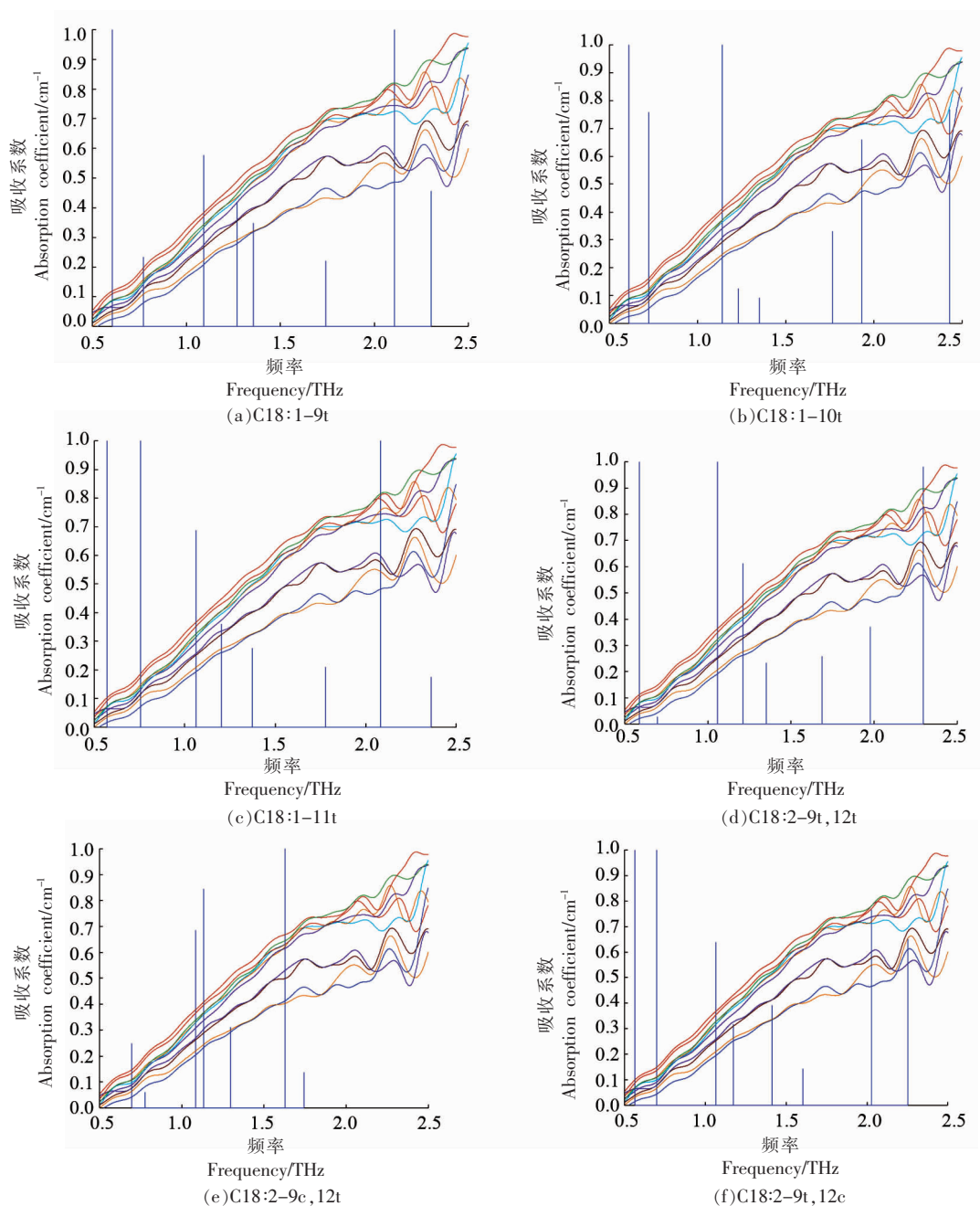


图5 利用DFT计算的6种主要反式脂肪酸的THz吸收峰

Fig.5 THz absorption peaks of six main trans fatty acids calculated by DFT

表3 利用DFT计算的6种主要反式脂肪酸的振动频率

Table 3 Vibration frequencies of six main trans fatty acids calculated by DFT

脂肪酸	振动频率/THz
C18:1-9t	0.60608, 0.77157, 1.0915, 1.2692, 1.355, 1.7425, 2.1074, 2.3027
C18:1-10t	0.56899, 0.75508, 1.062, 1.2019, 1.3728, 1.7792, 2.0826, 2.3621
C18:1-11t	0.60844, 0.72186, 1.1396, 1.2309, 1.349, 1.7648, 1.931, 2.4305
C18:2-9t, 12t	0.58818, 0.69808, 1.0577, 1.2117, 1.3507, 1.6858, 1.9759, 2.2963
C18:2-9c, 12t	0.69524, 0.77474, 1.0832, 1.1318, 1.297, 1.6281, 1.7449
C18:2-9t, 12c	0.56222, 0.69749, 1.0638, 1.1721, 1.4114, 1.602, 2.0278, 2.2531

2.3 氢化大豆油中 TFAs 定量分析

2.3.1 校正模型的建立 从 52 个氢化大豆油样品中选取 42 个作为训练集,其余 10 个作为预测集样本,样本集中 TFAs 含量的统计结果见表 4。利用 LS-SVR 算法建立校正模型,并与 PLS、SVR 模型比较,其预测结果见表 5。可以看出,LS-SVR 建立的模型预测效果最好。RMSEP 为 0.3246, R^2 为 0.9792, RSD 为 3.81%。

2.3.2 LS-SVR 模型参数优化 为了提高预测精度,在 LS-SVR 中,有两个参数对模型的预测效果有影响,即惩罚参数 C 和核函数参数 g 。惩罚参数 C 的取值决定了模型的泛化能力,核函数参数 g 影响训练误差和预测误差。优化这两个参数可以提高建模效果。采用 GS、PSO and GA 3 种算法来选择最佳的 C 和 g ,优化结果见表 6。

从表 6 可以看出,3 种优化方法都在一定程度上降低了预测误差。然而,GS-LS-SVR 由于遍历网格中的所有参数组,相当浪费时间,预测误差仅降到 2.83%。相比之下,PSO-LS-SVR 和 GA-LS-SVR 具有更好的优化效果。然而,GA 算法的稳定性不是很好,每运行 1 次结果都有微小的变化,而基于 PSO 算法的稳定性很好,对模型精度的提高效果与 GA 效果相当, RMSEP 为 0.0763, R^2 为 0.9989, RSD 为 0.90%,大大提高了模型的预测精度。最终选择 PSO-LS-SVR 作为最佳预测模型。优化后的参数 C 和 g 分别为 0.59452 和 0.1。

3 结论

利用 DFT 研究了氢化大豆油中 6 种结构的反式油酸和反式亚油酸在 THz 波段的吸收特性,为氢化大豆油中 TFAs 的组成和定性分析提供了理论依据。利用多种化学计量学方法建立了氢化大豆油中 TFAs 含量的预测模型,并对模型参数优化。优化后 LS-SVR 模型的 RMSEP 为 0.0763, R^2 为 0.9989, RSD 为 0.90%。以上研究表明,利用 THz 光谱技术可以分析氢化大豆油中 TFAs 的组成和结构,实现 TFAs 含量的快速检测,避免了有毒化学试剂的使用,克服了传统方法的弊端,便于实现油脂加工过程的动态监控,提高食用油的质量。

表 4 样本集的反式脂肪酸含量统计结果

Table 4 Statistical results of trans-fatty acid content in the sample sets

样本集	样本/个数	最小值/ mg	最大值/ mg	平均值/ mg
训练集	42	5.105	13.250	8.832 ± 2.322
预测集	10	6.153	13.128	9.250 ± 2.345

表 5 LS-SVR 与 PLS、SVR 模型的预测结果比较

Table 5 Prediction results comparison of LS-SVR, PLS and SVR

模型	RMSEP	R^2	RSD/%
PLS	0.5069	0.9485	5.95
SVR	0.5952	0.9283	6.98
LS-SVR	0.3246	0.9792	3.81

表 6 利用 GS、PSO and GA 优化的 LS-SVR 模型预测结果

Table 6 Prediction results of LS-SVR model optimized by GS, PSO and GA

算法	RMSEP	R^2	RSD/ %
LS-SVR(未优化)	0.3246	0.9792	3.81
GS-LS-SVR	0.2416	0.9985	2.83
PSO-LS-SVR	0.0763	0.9989	0.90

参 考 文 献

- [1] LEDOUX M, JUANÉDA P, SÉBÉDIO J L. Trans fatty acids: Definition and occurrence in foods [J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2010, 109(9): 891-900.
- [2] LI Y, ZHAO J, XIE X, et al. A low trans margarine fat analog to beef tallow for healthier formulations: optimization of enzymatic interesterification using soybean oil and fully hydrogenated palm oil [J]. Food Chemistry, 2018, 255: 405-413.
- [3] 姜元荣, 夏树华, 张余权, 等. 食用油脂中反式脂肪酸现状及生产过程控制[J]. 中国食品学报, 2010, 10(4): 53-59.
- [4] 姜元荣, 夏树华, 张余权, 等. Present situation and production process control of trans fatty acid in edible oil[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2010, 10(4): 53-59.
- [4] 谢明勇, 谢建华, 杨美艳, 等. 反式脂肪酸的研究

- 进展[J]. 中国食品学报, 2010, 10(4): 14-26.
- XIE M Y, XIE J H, YANG M Y, et al. A Review of the research progress on trans fatty acids[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2010, 10(4): 14-26.
- [5] 陈满姑. 气相色谱检测食品中反式脂肪酸的方法研究[J]. 现代食品, 2020(21): 215-217.
- CHEN M G. Study on the Method of Detecting Trans Fatty Acids in Food by Gas Chromatography [J]. Modern Food, 2020(21): 215-217.
- [6] 车宇慧. 应用气相色谱检测食品中反式脂肪酸探讨[J]. 现代食品, 2018(16): 97-99.
- CHE Y H. Determination of trans fatty acids in food by gas chromatography[J]. Modern Food, 2018(16): 97-99.
- [7] SHEN Y, LIU H, DENG X, et al. Time-reversed lasing in the terahertz range and its preliminary study in sensor applications[J]. Physics Letters A, 2017, 381(5): 516-519.
- [8] 谢丽娟, 徐文道, 应义斌, 等. 太赫兹波谱无损检测技术研究进展[J]. 农业机械学报, 2013, 44(7): 246-255.
- XIE L J, XU W D, YING Y B, et al. Advancement and trend of terahertz spectroscopy technique for non-destructive detection[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(7): 246-255.
- [9] LI J H. Optical parameters of vegetable oil studied by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64(2): 231-234.
- [10] DINOVISSER A, VALCHEV D G, ABBOTT D. Terahertz time-domain spectroscopy of edible oils [J]. Royal Society Open Science, 2017, 4(6): 170275.
- [11] ZHAN H, XI J, ZHAO K, et al. A spectral-mathematical strategy for the identification of edible and swill-cooked dirty oils using terahertz spectroscopy [J]. Food Control, 2016, 67: 114-118.
- [12] LI J. Support vector regression for the determination of the nutritional components of edible oil by terahertz spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Instrumentation & Measurement, 2010, 59(8): 2094-2098.
- [13] JIANG F L, IKEDA I, OGAWA Y, et al. Rapid determination of saponification value and polymer content of vegetable and fish oils by terahertz spectroscopy[J]. Journal of Oleo Science, 2012, 61(10): 531.
- [14] 康旭升, 张光新, 陈锡爱, 等. 反式油酸的太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 10: 2629-2633.
- KANG X S, ZHANG G X, CHENG X A, et al. Terahertz spectroscopic investigation of elaidic acid [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 10: 2629-2633.
- [15] LIAN F Y, GE H Y, JU X J, et al. Quantitative analysis of trans fatty acids in cooked soybean oil using Terahertz spectrum[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2019, 86(38): 917-924.
- [16] ZHAO Y, REN Y, ZHANG R, et al. Preparation of hydrogenated soybean oil of high oleic oil with supported catalysts[J]. Food Bioscience, 2018, 22: 91-98.
- [17] MASSA L. DFT calculated THz absorption spectra of water clusters[C]// Passive and Active Millimeter-Wave Imaging XVII. SPIE International Society for Optics and Photonics, 2014: 90780K.
- [18] 徐笛, 辛敏思, 刘春宇, 等. 基于密度泛函理论的莫西沙星振动光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(1): 39-44.
- XU D, XIN M S, LIU C Y, et al. Raman, IR and DFT studies of moxifloxacin [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(1): 39-44.
- [19] 李天莹, 李春, 章龙, 等. 基于色散校正的密度泛函理论的食品添加剂太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(1): 100-104.
- LI T Y, LI C, ZHANG L, et al. Investigation on terahertz spectroscopy of food additives based on dispersion-correction functional theory [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(1): 100-104.
- [20] AHMED S, SALUCCI M, MIORELLI R, et al. Real time groove characterization combining partial least squares and SVR strategies; application to eddy current testing[J]. Journal of Physics Conference Series, 2017, 904(1): 012017.
- [21] YU L, XU H, TANG L. LSSVR ensemble learning with uncertain parameters for crude oil price forecasting[J]. Applied Soft Computing, 2017, 56: 692-701.
- [22] 陈华舟, 陈福, 许丽莉, 等. 基于网格搜索的参数优化方法用于鱼粉灰分的近红外 LSSVM 定量分析[J]. 分析科学学报, 2016, 32(2): 198-202.

- CHEN H Z, CHEN F, XU L L, et al. Grid search parameter optimization applied to near infrared LSSVM modeling quantitative analysis of fishmeal ash[J]. *Journal of Analytical Science*, 2016, 32(2): 198–202.
- [23] 肖理庆, 王化祥. 利用改进粒子群算法优化 ERT 有限元模型[J]. *计算机应用研究*, 2017, 34(5): 1581–1584.
- XIAO L Q, WANG H X. Optimization of ERT finite element model by improved particle swarm optimization algorithm[J]. *Application Research of Computers*, 2017, 34(5): 1581–1584.
- [24] 王艳, 沈晓宇, 丁文胜, 等. 基于 PCNN 和遗传算法相结合的新型混凝土桥梁裂缝检测方法[J]. *计算机应用研究*, 2017, 34(10): 3197–3200.
- WANG Y, SHEN X Y, DING W S, et al. New crack detection method of concrete bridge based on PCNN and genetic algorithm[J]. *Application Research of Computers*, 2017, 34(10): 3197–3200.
- [25] 李红, 尹学智, 徐改改, 等. 脂酶催化下大豆粉末磷脂与全氢化大豆油酯交换反应的研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(9): 7.
- LI H, YIN X Z, XU G G, et al. Transesterification of powdered soybean phospholipids and hydrogenated soybean oil catalyzed by lipase[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2020, 35(9): 7.
- [26] 常云鹤, 冯红霞, 周笑犁, 等. 高压氢化法氢化大豆油的研究[J]. *农产品加工*, 2019(10): 1–4.
- CHANG Y H, FENG H X, ZHOU X L, et al. Study on the hydrogenation of soybean oil by the method of high-pressure hydrogenation[J]. *Farm Products Processing*, 2019(10): 1–4.
- [27] 于殿宇, 齐晓芬, 张如春, 等. 超临界 CO₂ 条件下大豆油极度氢化的研究[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(12): 162–168.
- YU D Y, QI X F, ZHANG R C, et al. Studies on the fully hydrogenated soybean oil in supercritical CO₂ conditions[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2016, 16(12): 162–168.

THz Spectroscopic Analysis of Trans-fatty Acids in Hydrogenated Soybean Oil

Wang Liqi¹, Wang Ruiying¹, Yao Jing¹, Zhang Hairong¹, Wu Yingfei¹, Cui Yue¹, Qiu Zeguo^{1*}, Yu Dianyu²

¹*School of Computer and Information Engineering of Harbin University of Commerce/Heilongjiang Provincial*

Key Laboratory of E-Commerce and Information Processing, Harbin 150028

²*School of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030*

Abstract This paper presented an analysis method of TFAs in hydrogenated soybean oil based on THz spectroscopy. The THz time domain spectrum of hydrogenated soybean oil was transformed into frequency domain spectrum by Fourier transform, and the refractive index and absorption spectra were calculated by using the optical parameters. In order to study the absorption characteristics of TFAs in hydrogenated soybean oil in terahertz band, the RB3LYP in DFT and 6–311G (d, p) were adopted for optimizing the geometric configuration and calculating vibration frequency of the several major trans oleic acids and trans linoleic acids in hydrogenated soybean oil. These studies laid a theoretical basis for the composition and qualitative analysis of TFAs in hydrogenated soybean oil. The prediction model of TFAs content in hydrogenated soybean oil was established by LS–SVR, and compared with PLS and SVR models. The prediction results demonstrated that the LS–SVR model was the best one. The *RMSEP* was 0.3246, the determination coefficient *R*² was 0.9792, and the *RSD* was 3.81%, which could meet the actual detection requirements. Then, PSO algorithm was used to optimize the parameters of LS–SVR model, and compared with GS and GA optimization methods, the optimal parameter combination was selected. The *RMSEP*, *R*² and *RSD* of the optimized LS–SVR model were 0.0763, 0.9989 and 0.90%, respectively, which significantly improved the prediction accuracy. This study laid a foundation for the rapid detection of TFAs in hydrogenated soybean oil by terahertz spectroscopy.

Keywords hydrogenated soybean oil; trans-fatty acids (TFAs); Terahertz spectroscopy (THz); density functional theory (DFT); least square support vector regression (LS–SVR)