

文章编号: 1672-8785(2017)10-0042-06

浓度扰动下 DBP/ 葵花油分子基团的 二维相关红外光谱研究

马立业 高 磊* 张 平 衣玲学

(中国石油大学(北京) 油气光学探测技术北京市重点实验室, 北京 102249)

摘 要: 测量了邻苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl Phthalate, DBP)/ 葵花油混合物的傅里叶变换红外吸收光谱。结合二维相关光谱技术, 将所测光谱分为 $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 和 $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 三个波段进行了分析。分析结果表明, 在 $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 波段, 混合物中苯环、与苯环直接相连的官能团对 DBP 浓度变化不太敏感; 在 $1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 波段, 葵花油中饱和羧酸酯的 C=O 键的伸缩振动对 DBP 浓度变化更敏感; 而在 $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 波段, 利用二维相关光谱技术将 2854 cm^{-1} 和 2925 cm^{-1} 等处的重叠峰分开为 2854 cm^{-1} 、 2873 cm^{-1} 、 2916 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 2940 cm^{-1} 等多个峰。随着 DBP 浓度的升高, 甲基中 C-H 键的伸缩运动比亚甲基中的明显。结果表明, 傅里叶变换红外光谱结合二维相关光谱技术可为直接快速检测塑化剂以及研究塑化剂的迁移规律提供新的思路和方法。

关键词: 中红外光谱; 二维相关红外光谱; DBP; 葵花油

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2017.10.008

Study of Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy of DBP/Sunflower Oil Molecule Group under Concentration Disturbance

MA Li-ye, GAO Lei *, ZHANG Ping, YI Ling-xue

(Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas,
China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The Fourier transform infrared absorption spectra of Dibutyl Phthalate (DBP)/sunflower oil mixture were measured. By combining with the two-dimensional correlation spectroscopy, the measured spectra were divided into $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$, $1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ and $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ three bands for analysis. The analysis results showed that in the $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ band, the benzene ring and the functional group directly connected with the benzene ring were not sensitive to the change of DBP concentration. In the $1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ band, the C=O stretching variation of saturated carboxylic acid esters in sunflower oil were more sensitive to DBP concentration. In the $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ band, the overlapping peaks at 2854 cm^{-1} and 2925 cm^{-1} were separated into multiple peaks at 2854 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} and 2940 cm^{-1} by using the two-dimensional correlation spectroscopy. With the increase of DBP concentration, the telescopic movement of CH_2 was more obvious than that of CH_3 . The results s-

收稿日期: 2017-08-07

作者简介: 马立业 (1993-), 女, 山东冠县人, 硕士研究生, 主要研究方向为塑化剂的检测与降解。

E-mail: 18865279655@163.com

* 通讯作者: 高磊

E-mail: leigao@cup.edu.cn

howed that the combination of Fourier infrared spectroscopy with two-dimensional correlation spectroscopy could provide new ideas and methods for the rapid detection and migration of plasticizers.

Key words: mid-infrared spectroscopy; two-dimensional correlation infrared spectroscopy; DBP; sunflower oil

0 引言

自 2011 年 5 月台湾发生塑化剂事件以来, 塑化剂的检测已成为社会公众和新闻媒体持续关注的热点^[1]。邻苯二甲酸酯 (Phthalic Acid Esters, PAEs) 俗称塑化剂, 常应用于塑料制品中。但是 PAEs 不能共价结合塑料, 因此很容易迁移到食品中。长期大量摄入 PAEs 可能干扰生物体的内分泌系统, 甚至可能导致癌症或者生殖和发育方面的问题^[2-5]。因此对食品中的塑化剂的直接快速检测以及对塑化剂的迁移规律的研究应该引起重视。

目前, 常用食品中 PAEs 的分析方法有气相色谱、气相色谱—质谱联用技术、液相色谱、液相色谱—质谱联用技术、毛细管电泳等^[6-11]。这些方法虽然可以比较准确地检测塑化剂, 但是样品的前期处理很复杂^[12]。中红外光谱检测技术操作简单, 同样可以得到重要的基团信息^[13]。1986 年提出的二维相关红外光谱技术, 不仅提高了红外谱图的分辨率, 而且可以利用体系动态谱图提供的结构微弱变化信息来研究成分或基团之间的相互作用^[14-17]。吴玉清^[18]等利用二维相关红外光谱技术研究了溶液中蛋白质的结构。Ren F^[19]等使用二维相关红外光谱法研究了松果酸的氧化机理。袁波^[20]等利用二维相关红外光谱成功研究了蛋白质分子的热动力学过程。郭雯雯等^[21]利用二维相关红外光谱法探究了 DMSO 在氧化石墨烯膜中的扩散机理。

因为 PAEs 具有脂溶性^[22], 并且烹饪加工过程中的高温会使 PAEs 有进一步浓缩的趋势^[23,24], 所以研究塑料桶装食用油中的塑化剂具有重要意义。本文利用傅里叶变换红外光谱技术结合二维相关红外光谱技术对 DBP/ 葵花油混合物进行分析。根据 DBP 的中红外吸收光谱理论分析^[25] 以及 Isao Noda 的读谱规则^[14], 研究

了 DBP 的二维相关红外光谱特性。结果表明, 利用上述方法可以准确辨别对塑化剂浓度变化敏感的特征吸收峰, 为食品中塑化剂的简单快速检测以及塑化剂的迁移规律研究提供了新的思路和方法。

1 实验部分

实验中所用 DBP 购于北京百灵威有限责任公司, 纯度为 99%。将不同质量的 DBP 与葵花油混合, 并用磁力搅拌器搅拌 20 min, 配制一系列不同浓度比例的 DBP/ 葵花油混合溶液。利用德国布鲁克光学仪器公司生产的 VERTEX80v 傅里叶变换红外光谱仪对配制好的样品进行检测。



图 1 傅里叶变换红外光谱仪 (VERTEX80v)

2 结果与分析

2.1 DBP与 葵花油混合物的一维中红外光谱分析

图 2 为 DBP 与葵花油按不同比例混合时的中红外吸收光谱。谱图中, 在 723 cm^{-1} 、 1074 cm^{-1} 、 1161 cm^{-1} 、 1286 cm^{-1} 、 1377 cm^{-1} 、 1463 cm^{-1} 、 1743 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 3008 cm^{-1} 等处出现了吸收峰。 723 cm^{-1} 处的吸收峰为碳链骨架振动, 1074 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环变形振动以及 COOR 中 C-O 键的伸缩

振动峰, 1161 cm^{-1} 处的吸收峰代表 COOR 中靠近 C=O 双键的 C-O 单键的伸缩振动, 1286 cm^{-1} 中的吸收峰为苯环上的 C 与 C=O 中的 C 原子相连的 C-C 键的伸缩振动峰, 1377 cm^{-1} 和 1463 cm^{-1} 处的吸收峰均为亚甲基弯曲振动, 亚甲基的 C-H 键不对称和对称伸缩的振动频率在 $2854\sim 2925\text{ cm}^{-1}$ 波段, 不饱和碳原子上的 C-H 键的伸缩振动频率在 $3006\sim 3010\text{ cm}^{-1}$ 波段。

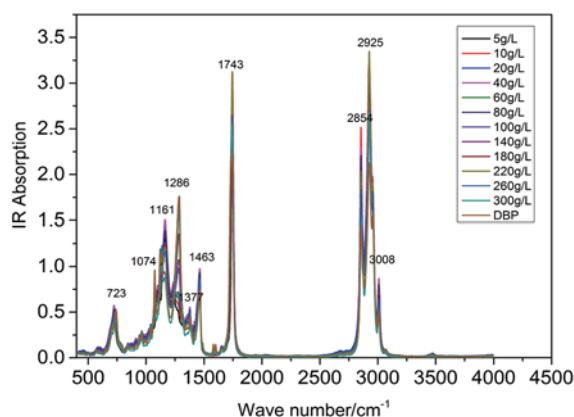


图2 DBP/ 葵花油混合物的中红外光谱

2.2 DBP 与葵花油混合物的二维相关红外光谱分析

将整个中红外光谱分为 $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 和 $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 三个区域进行分析。图3为DBP/ 葵花油混合物在 $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 波段的红外光谱, 图4(a)和图4(b)分别为二维相关同步、异步谱图。在同步相关图中, 1286 cm^{-1} 处的峰是强自相关峰。在 1074 cm^{-1} 、 1161 cm^{-1} 附近均出现较弱的自相关峰, 说明随着 DBP 浓度的增加, C-O 键的振动变化比较明显。谱图中同时存在 $(1286\text{ cm}^{-1}, 1161\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1161\text{ cm}^{-1}, 1074\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1377\text{ cm}^{-1}, 1286\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1463\text{ cm}^{-1}, 1286\text{ cm}^{-1})$ 同步和异步交叉峰。交叉峰 $(1286\text{ cm}^{-1}, 1611\text{ cm}^{-1})$ 在同步相关谱中为负峰, 在异步相关谱中为正峰, 所以 COOR 中靠近 C=O 双键的 C-O 键比苯环上的 C 与 C=O 中的 C 原子相连的 C-C 键的伸缩振动更敏感。 $(1161\text{ cm}^{-1}, 1074\text{ cm}^{-1})$ 处在异步和同步相关图中均为负峰, 因此靠近 C=O 双键的 C-O 键的伸缩振动先于与烷基相连的 C-O 键。另外, 交叉峰 $(1377$

$\text{cm}^{-1}, 1286\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1463\text{ cm}^{-1}, 1286\text{ cm}^{-1})$ 在同步谱和异步谱中均为负峰, 说明在浓度扰动下, 1377 cm^{-1} 、 1463 cm^{-1} 处对应的基团均比 1286 cm^{-1} 处敏感。上述结论说明, 苯环、与苯环直接相连的官能团对 DBP 浓度的增加不敏感。

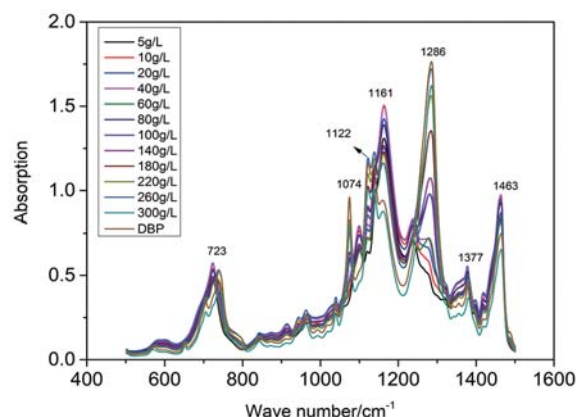
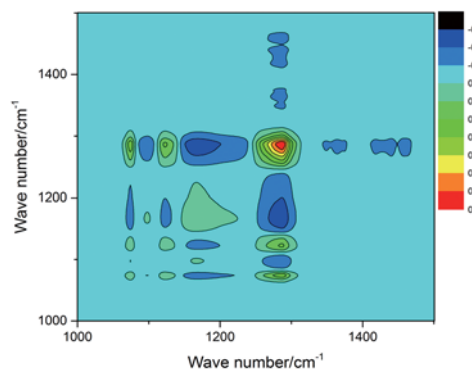
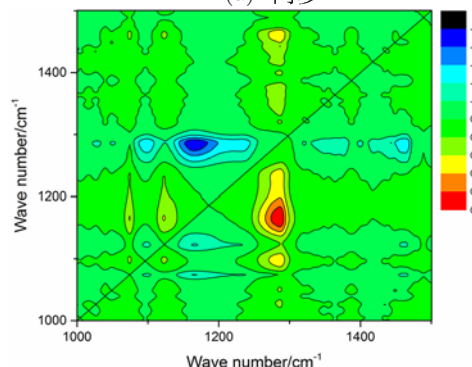


图3 DBP/ 葵花油混合物在 $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 波段的中红外光谱



(a) 同步



(b) 异步

图4 DBP/ 葵花油混合物在 $500\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 波段的二维相关光谱

图5为DBP/ 葵花油混合物在 $1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 波段的一维红外吸收光谱。在此波段内, 仅

在 1579 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 和 1743 cm^{-1} 处出现了三个特征吸收峰, 其中 1579 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处不明显的两个小峰都是苯环的骨架伸缩振动。图 6 为 DBP/ 葵花油混合物在该波段的二维相关光谱。在二维相关光谱中, 1579 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的峰没有被区分, 说明这两个峰对 DBP 的浓度变化不敏感。在同步相关光谱中, ($1728\text{ cm}^{-1}, 1728\text{ cm}^{-1}$) 和 ($1749\text{ cm}^{-1}, 1749\text{ cm}^{-1}$) 处一强一弱两个自相关峰, 随着 DBP 浓度的增加, 它们所对应的基团的变化比较明显。在一维光谱中只能看到 1743 cm^{-1} 处的一个峰, 而在二维谱中却在 1728 cm^{-1} 和 1749 cm^{-1} 处出现了两个特征峰, 证明该波段内存在重叠峰, 二维光谱分开了重叠峰。由于苯环的共轭和空间位阻效应, 1728 cm^{-1} 处的峰为 DBP 中 $\text{C}=\text{O}$ 双键的伸缩运动, 1749 cm^{-1} 处的峰为葵花油中饱和羧酸酯的 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动。($1749\text{ cm}^{-1}, 1728\text{ cm}^{-1}$) 在同步和异步相关光谱中均为负, 因此葵花油中饱和羧酸酯的 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动对 DBP 的浓度变化更敏感。

图 7 为 DBP/ 葵花油混合物在 $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 波段的一维红外吸收光谱。图中标注了 2854 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 3008 cm^{-1} 三个特征峰。图 8 为 DBP/ 葵花油混合物在 $2500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 波段的二维相关光谱, 在同步相关光谱中出现了 ($2854\text{ cm}^{-1}, 2854\text{ cm}^{-1}$) 和 ($2925\text{ cm}^{-1}, 2925\text{ cm}^{-1}$) 两个明显的自相关峰, 还有一个比较弱的自相关峰 ($3008\text{ cm}^{-1}, 3008\text{ cm}^{-1}$), 并且出现了 ($2925\text{ cm}^{-1}, 2854\text{ cm}^{-1}$)、($3008\text{ cm}^{-1}, 2854\text{ cm}^{-1}$) 和 ($3008\text{ cm}^{-1}, 2925\text{ cm}^{-1}$) 三个正的同步交叉峰, 说明这些峰都具有协同作用。在异步相关图中有一个正的交叉峰 ($2925\text{ cm}^{-1}, 2854\text{ cm}^{-1}$), 因此亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键对称伸缩振动光谱的强度比不对称伸缩振动先发生变化。在 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的异步相关光谱中出现了 2854 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 以外的峰, 证明该区内存在重叠峰。这些峰的同步交叉相关强度变化的趋势是离峰中心越近, 其相关强度越大, 说明这几个峰强度变化的方向是相同的。根据这个原则对 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的异步谱

进行分析。可以发现, ($2916\text{ cm}^{-1}, 2873\text{ cm}^{-1}$)、($2940\text{ cm}^{-1}, 2925\text{ cm}^{-1}$)、($3008\text{ cm}^{-1}, 2925\text{ cm}^{-1}$) 和 ($3008\text{ cm}^{-1}, 2961\text{ cm}^{-1}$) 之间为异步负相关, 证明前者的光谱强度变化均落后于后者。($2873\text{ cm}^{-1}, 2854\text{ cm}^{-1}$)、($2925\text{ cm}^{-1}, 2854\text{ cm}^{-1}$)、($2961\text{ cm}^{-1}, 2854\text{ cm}^{-1}$)、($2925\text{ cm}^{-1}, 2916\text{ cm}^{-1}$)、($2961\text{ cm}^{-1}, 2916\text{ cm}^{-1}$) 和 ($2961\text{ cm}^{-1}, 2940\text{ cm}^{-1}$) 为正交叉峰, 证明前者的强度变化比后者要快。其中, 2854 cm^{-1} 和 2925 cm^{-1} 处的为亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键的不对称和对称伸缩振动, 2873 cm^{-1} 和 2961 cm^{-1} 处的代表 CH_3 的对称和非对称伸缩振动, 3008 cm^{-1} 处的表示不饱和碳原子上的 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动。在这个波段范围内, 随着 DBP 浓度的升高, CH_3 伸缩运动对 DBP 浓度变化的敏感度比 CH_2 的高。

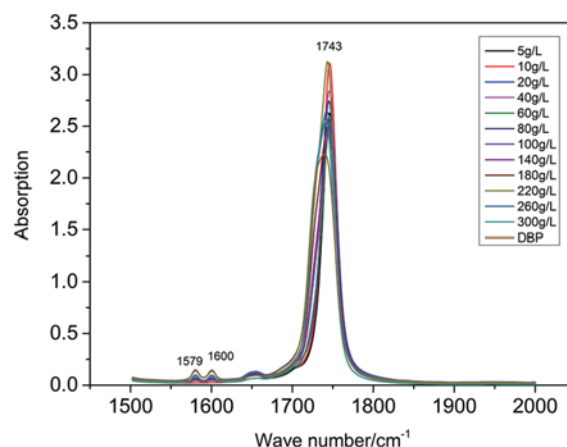
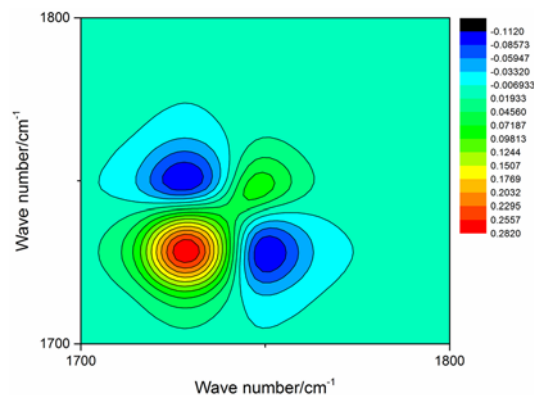
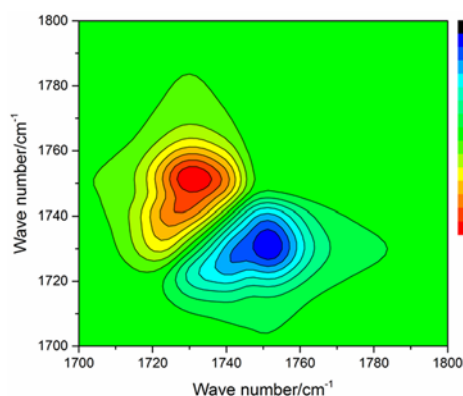


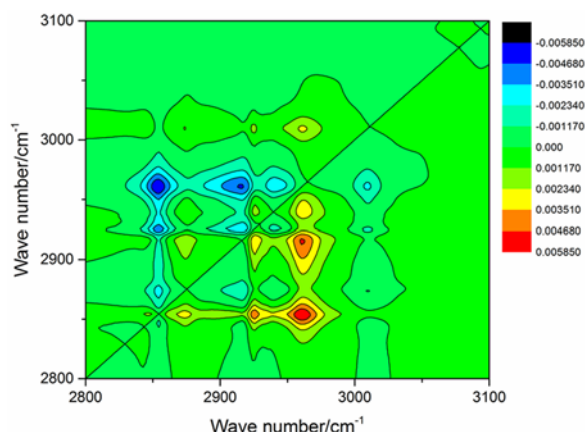
图 5 DBP/ 葵花油混合物在 $1500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 波段下的中红外光谱



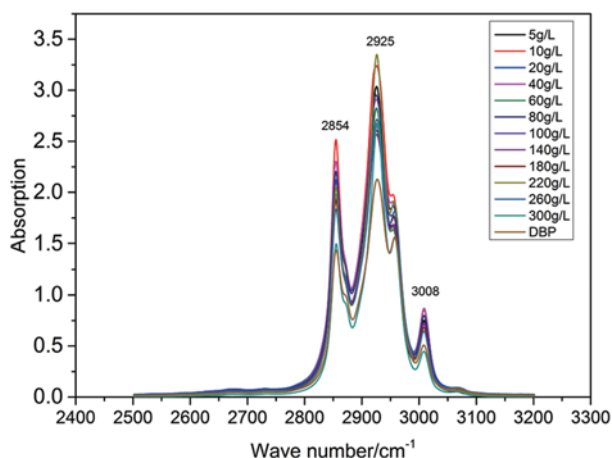
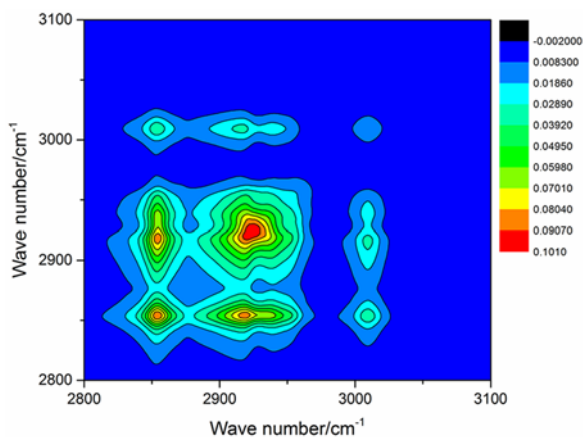
(a) 同步相关图



(b) 异步相关图

图 6 DBP/ 葵花油混合物在 1500~2000 cm^{-1} 波段下的二维光谱

(b) 异步相关图

图 8 DBP/ 葵花油混合物在 2500~3200 cm^{-1} 波段的二维光谱图 7 DBP/ 葵花油混合物在 2500~3200 cm^{-1} 波段的中红外光谱

(a) 同步相关图

3 结论

利用中红外光谱技术对不同浓度比例的 DBP/ 葵花油混合物进行了检测。通过用软件对数据进行处理, 获得了一些特征吸收峰。将一维中红外光谱与二维相关红外光谱结合起来分析, 可以准确辨别对 DBP 浓度变化敏感的特征吸收峰。实验结果为食品中塑化剂的简单快速检测以及塑化剂的迁移规律研究提供了新的思路和方法。

参考文献

- [1] Li J H, Ko Y C. Plasticizer Incident and Its Health Effects in Taiwan [J]. *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, 2012, **28**(7): S17-S21.
- [2] Yi X U, Xue S, He Z F, et al. Toxicity Characteristics and Migration Studies on Plasticizer DEHP in Food Packaging [J]. *Science & Technology of Food Industry*, 2013, **34**(21): 385-389.
- [3] Zeng L S, Zhou Z F, Shi Y X. Effects of Phthalic Acid Esters on the Ecological Environment and Human Health [J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2013, **295-298**: 640-643.
- [4] Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential Adverse Effects of Phthalic Acid Esters on Human Health: A Review of Recent Studies on Reproduction [J]. *Regulatory Toxicology & Pharmacology*, 2008, **50**(1): 37-49.

- [5] Heudorf U, Mersch Sundermann V, Angerer J. Phthalates: Toxicology and Exposure [J]. *International Journal of Hygiene & Environmental Health*, 2007, **210**(5): 623–634.
- [6] 李晓敏, 王景, 张庆合, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类化合物的分析方法研究进展 [J]. *色谱*, 2015, **33**(11): 1147–1154.
- [7] 杨琼, 张明时, 陈文生, 等. 气相色谱法测定食用油脂中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物 [J]. *中国粮油学报*, 2008, **23**(5): 171–174.
- [8] 王硕, 王琨, 朱华平, 等. 气相色谱-质谱法检测食用油中的邻苯二甲酸酯 [J]. *食品研究与开发*, 2010, **31**(9): 127–130.
- [9] 康琪, 闫李霞, 张贞理. 液相色谱法测定乳粉中 13 种邻苯二甲酸酯 [J]. *山东师范大学学报(自然科学版)*, 2015, **33**(1): 83–86.
- [10] 樊继彩, 王姝婷, 黄希汇, 等. 食用油中 20 种邻苯二甲酸酯的超高效液相色谱-质谱联用法测定 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, **23**(5): 1063–1067.
- [11] 李海燕, 施银桃, 曾庆福. 毛细管电泳同时测定五种邻苯二甲酸酯化合物 [J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(24): 88–90.
- [12] Liang S Y. Progress on Preparation and Determination of Phthalate Acid Esters in Food Packing Materials by Chromatography [J]. *Food & Machinery*, 2012, **28**(4): 232–236.
- [13] 吴瑾光. *近代傅里叶变换红外光谱技术及应用* [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [14] Noda I. Two-Dimensional Infrared (2D IR) Spectroscopy: Theory and Applications [J]. *Applied Spectroscopy*, 1990, **44**(4): 550–561.
- [15] Noda I. Two-dimensional Infrared Spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, **111**(21): 8116–8118.
- [16] 覃方丽. 二维相关光谱研究及应用 [D]. 北京: 中国农业大学, 2003.
- [17] 孙冰洁. 红外及二维相关光谱方法对外扰作用下聚合物体系演化的微观动力学机理的研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- [18] 吴玉清, 尾崎幸洋. 二维相关红外光谱研究溶液中蛋白质的结构 [J]. *红外与毫米波学报*, 2003, **22**(3): 161–168.
- [19] Ren F, Zheng Y F, Liu X M, et al. An Investigation of the Oxidation Mechanism of Abietic Acid Using Two-dimensional Infrared Correlation Spectroscopy [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, **1084**: 236–243.
- [20] 袁波, 赵海鹰, 黄梅珍, 等. 用二维相关红外光谱研究蛋白质分子的热动力学过程 [J]. *红外与毫米波学报*, 2004, **23**(3): 213–216.
- [21] 郭雯雯, 陈建波, 孙素琴, 等. 二维相关红外光谱法探究 DMSO 在氧化石墨烯膜中扩散机理 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(S1): 214–215.
- [22] Cao J, Jin Q. Progress in Contamination Pathways and Analysis Methods of Plasticizers in Edible Oil [J]. *China Oils & Fats*, 2013, **38**(5): 1–5.
- [23] 周杰, 刘森, 曾晓龙, 等. 重庆市售塑桶装食用油中塑化剂含量调查 [J]. *现代生物医学进展*, 2015, **15**(28): 5558–5562.
- [24] 杨科峰, 厉曙光, 蔡智鸣. 食用油及其加热产物中酞酸酯类增塑剂的分析 [J]. *环境与职业医学*, 2002, **19**(1): 37–39.
- [25] 衣玲学, 高磊, 赵丽君, 等. 邻苯二甲酸二丁酯中红外吸收光谱的理论分析及检测 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(9): 2789–2792.

(上接第 19 页)

参考文献

- [1] 白瑜, 刑廷文, 李华, 等. 国外高变倍比中波红外镜头的研究进展 [J]. *红外与激光工程*, 2015, **44**(3): 795–802.
- [2] 王合龙, 陈建发, 李淑忠. 长波红外联系变焦光学系统设计 [J]. *光电与控制*, 2014, **21**(12): 1–4.
- [3] 王巍, 崔庆丰, 费冰, 等. 红外变焦光学系统设计 [J]. *光学仪器*, 2012, **34**(3): 33–37.
- [4] 李卓, 闫晶, 孙权, 等. 高变倍比长波红外连续变焦光学系统设计 [J]. *长春理工大学学报(自然科学版)*, 2013, **36**(5): 20–22.
- [5] Fukushima Shyoshi. Zoom Lens Design [M]. Tokyo: JOEM, 2011.
- [6] 张以谟. *应用光学(下册)* [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987.
- [7] 陶纯堪. *变焦距光学系统设计* [M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.
- [8] 李岩, 张葆, 洪永丰. 大变倍比中波红外变焦光学系统设计 [J]. *光学学报*, 2013, **33**(3): 0422005.