

## 利用近红外光谱技术快速检测邻苯二甲酸酯类物质

王运丽, 史新元, 吴志生, 隋丞琳, 乔延江\*  
(北京中医药大学中药信息工程研究中心, 北京 100102)

**[摘要]** 目的: 以红茶为研究载体, 应用近红外光谱技术建立食品、药品中塑化剂的快速检测方法。方法: 测定了加入 4 种邻苯二甲酸酯类的红茶饮料的近红外光谱数据, 经过光谱预处理, 以偏最小二乘法(PLS)建立回归模型, 用于饮料中塑化剂总量以及单一塑化剂含量的定量分析。结果: 塑化剂总量、邻苯二甲酸甲酯、邻苯二甲酸乙酯、邻苯二甲酸丁酯、邻苯二甲酸辛酯定量模型的决定系数( $R^2$ )分别为 0.992 3、0.989 5、0.992 7、0.984 2、0.987 9。预测模型的外部验证相关系数( $r$ )依次为 0.987 7、0.988 1、0.989 1、0.977 1、0.976 2。预测集标准偏差(RMSEP)依次为 0.164 0、0.147 0、0.027 6、0.025 8、0.070 2。结论: 近红外光谱技术对塑化剂的定量分析具有较高的准确度, 可将其作为食品、药品中塑化剂含量的快速检测方法。

**[关键词]** 近红外光谱法; 红茶; 塑化剂; 邻苯二甲酸酯类

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)05-0086-05

### Rapid Detection of Phthalate by NIR Spectroscopy

WANG Yun-li, SHI Xin-yuan, WU Zhi-sheng, SUI Cheng-lin, QIAO Yan-jiang\*

(Research Center of TCM-information Engineering, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a rapid detection method for plasticizing agents in food and drugs by

**[收稿日期]** 20120928(009)

**[基金项目]** 国家科技重大专项(2010ZX09502-002)

**[第一作者]** 王运丽, 硕士, 从事中药制药在线质量控制研究, Tel: 15210690304, E-mail: wangyunli87@hotmail.com

**[通讯作者]** \* 乔延江, 博士, 教授, 从事中药过程分析、中药信息工程研究, Tel: 010-84738650, E-mail: yjqiao@263.com

利用 UPLC-ESLD 法能同时快捷、准确测定北柴胡药材中柴胡皂苷 a、c、d 的含量, 是检测北柴胡药材质量优劣的一种较好的方法。

#### [参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 263.
- [2] 史青, 聂淑琴, 黄璐琦. 柴胡属植物化学成分及药理研究新进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2002, 8(5): 53.
- [3] 黄幼异, 黄伟, 孙蓉. 柴胡皂苷对肝脏的药理毒理作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(17): 298.
- [4] EBATE Naobumi, NAKAJ IMA Kaoru, HAYASHI Koji, et al. Saponins from the root of *Bupleurum falcatum* [J]. Phytochemistry, 1996, 41(3): 895.
- [5] 梁之桃, 秦民坚, 王峥涛. 柴胡属植物皂苷成分研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(6): 67.
- [6] 贾琦, 张如益. 柴胡属植物中皂苷化学研究进展[J]. 药学学报, 2005, 24(12): 96.
- [7] 浦锦宝, 梁卫青, 郑军献. 等. HPLC-ELSD 测定柴胡总皂苷中柴胡皂苷 a、d 的含量[J]. 中国中医药科技, 2010, 17(5): 430.
- [8] 黄帅, 马淼, 黄倩倩. 等. 一测多评法同步测定柴胡药材中 3 种皂苷的含量[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(4): 838.
- [9] 林东昊, 茅以刚, 王智华. 等. HPLC 测定不同产地北柴胡中的柴胡皂苷 a、c、d [J]. 中成药, 2002, 25(5): 382.
- [10] 杨义芳. 超高效/高分离度快速/超快速液相色谱在中药及其制剂研究中的应用[J]. 中草药, 2008, 39(8): 1259.

[责任编辑 顾雪竹]

using near infrared spectroscopy (NIR). **Method:** The spectral data of a black tea beverage were measured and acquired by NIR spectrometer. After spectral preprocessing, partial least squares (PLS) regression models were established for the total amount of plasticizer in the beverage, as well as single quantitative analysis of the plasticizer content. **Result:** The model coefficients of determination ( $R^2$ ) of the total amount of plasticizers, phthalate, methyl phthalate, ethyl phthalate, butyl phthalate, octyl were 0.992 3, 0.989 5, 0.992 7, 0.984 2, and 0.987 9, respectively. The external validation coefficients ( $r$ ) of the established prediction model were 0.987 7, 0.988 1, 0.989 1, 0.977 1, and 0.976 2, respectively. The standard deviations of the prediction sets (RMSEP) are 0.164 0, 0.147 0, 0.027 6, 0.025 8, and 0.070 2, respectively. **Conclusion:** The rapid and quantitative analysis method for plasticizer by NIR is characterized by fast and accuracy and might be used as a method for rapid determination of the plasticizer content in quality control of food and medicine.

**[Key words]** near-infrared spectroscopy; black tea; plasticizers; phthalate esters

邻苯二甲酸酯类(phthalates esters, PAEs)是一类重要的有机化合物,主要用作塑料增塑剂。目前PAEs已经普遍存在于大气飘尘、工业废水、河流土壤、固体废弃物、食品饮用水,人体体液中检测到邻苯二甲酸酯类,已经成为普遍存在的严重污染物<sup>[1-2]</sup>。2011年5月台湾的塑化剂风波,涉及塑化剂多达百余种,最常见的是邻苯二甲酸酯类化合物。由于塑化剂是一大类物质,数量众多,对其进行检测不仅要测总量,还要检测每一种个体的含量<sup>[3]</sup>。

目前对于塑化剂的检测一般应用高效液相色谱法和气相色谱法。但这些检测方法都需要复杂的样品前处理<sup>[4]</sup>,分析周期较长,不能满足实时高效的测量要求。近红外光谱分析技术可快速获取样品的多种信息,实现多组分的同时测量,具有高效、便捷、无损、环保等优点<sup>[5-8]</sup>,已被广泛应用于生产生活的各个方面<sup>[9-17]</sup>。本文对于4种邻苯二甲酸酯类物质的总量及每种物质的含量开展了近红外光谱定量分析研究,探讨了近红外光谱技术用于塑化剂检测的可行性。

## 1 仪器与试剂

Nicolet Antaris 傅立叶变换近红外光谱分析仪(Thermo Nicolet 美国),配有漫反射光纤探头,光纤分析模块,Results 操作软件,TQ8.4 光谱分析软件。

邻苯二甲酸甲酯(DMP,批号20110108),邻苯二甲酸乙酯(DHP,批号20110212),邻苯二甲酸丁酯(DBP,批号20101203),邻苯二甲酸辛酯(DOP,批号20101211)购自北京北化精细化学品有限责任公司,红茶(统一集团,批号20110807)。

## 2 方法与结果

**2.1 样品制备** 由于含塑化剂样品难以购买,本文以红茶为研究载体,人为向红茶中加入塑化剂。邻苯二甲酸酯类为脂溶性物质,不易溶于红茶溶液,因

此先将各类邻苯二甲酸酯分别溶于很少量的乙醇,再将乙醇塑化剂溶液溶于红茶中,配制不同浓度的样本70个(确保各样本的乙醇比例相同,避免乙醇的存在带来的测量误差),其中校正集样本60个,预测集样本10个。样本的邻苯二甲酸酯类总浓度范围为0.167 0~6.254 0 g·L<sup>-1</sup>;DMP,DHP,DBP,DOP浓度范围分别为0.089 4~3.376 0,0.016 8~0.627 1,0.015 7~0.584 6,0.044~1.641 g·L<sup>-1</sup>。

**2.2 近红外光谱的采集** 以透射方式采集样品光谱数据,波长范围10 000~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数32次,分辨率8 cm<sup>-1</sup>,样品池为2 mm光程的石英比色皿,以空气为参比。环境温度为室温,湿度为35~45%,每个样本扫描3次,取平均值。

图1是校正集样本的原始近红外光谱图。不同含量的邻苯二甲酸酯类样本近红外光谱十分相似,无法直接判定各邻苯二甲酸酯类的含量与不同波长吸光度之间的相关性,须采用化学计量学方法建立近红外光谱与含量间的关系。

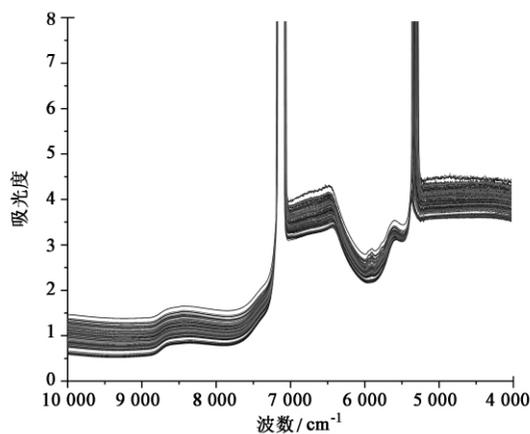


图1 样品的近红外原始光谱

## 2.3 模型的建立与验证

**2.3.1 异常点的剔除** 由于光谱仪系统误差、光谱

信号的漂移、测量环境的变化或样本预处理不当等原因,所测样品近红外光谱可能存在异常,使模型预测精度下降。本文使用 TQ8.4(美国 Thermo Nicolet 公司)软件考察马氏距离来辨析和剔除异常数据。光谱的马氏距离(Mahalanobis' distance)是指样本光谱与标准光谱集的平均光谱之间的距离,如果该距离大于所设定的阈值,则可判断该样本光谱异常,予以剔除。所有样本光谱的马氏距离见图 2,从图中可以看出有一个样本光谱异常,因此将其视为异常样本进行剔除,剩余的样本用于建模<sup>[18-19]</sup>。

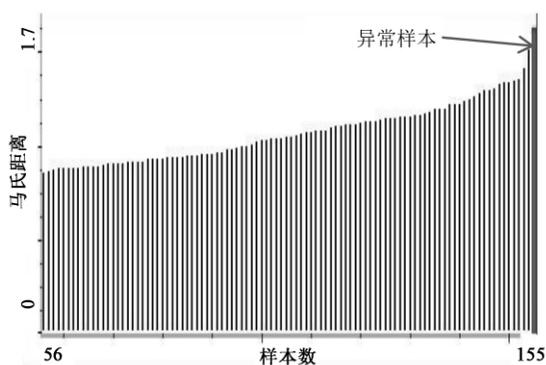


图 2 所有样本的马氏距离值

**2.3.2 光谱预处理** 在近红外光谱采集过程中,环境的变化(温度、湿度等)、随机噪声和样品背景干扰都会对校正结果产生影响。光谱经预处理可得到更加稳健的模型<sup>[20-22]</sup>。本文以线性相关系数( $R^2$ ),内部交叉验证均方差(RMSECV)和最优主成分数(Factors)为评价标准,比较了光谱数据经平滑处理、一阶导数、二阶导数等几种方法预处理后建立的数学模型。由表 1 可知,对于不同组分其最佳预处理方法不同。

**2.3.3 主成分数的确定** 合理确定参加建模的主

成分数是充分利用光谱信息和滤除噪音的有效方法之一。建立模型时使用的主成分数过少,难以反映待测样品的光谱变化,模型的预测准确度就会降低,此时称为不充分拟合。若使用过多的主成分建立模型,则会有一些代表噪音的主成分引入模型,使模型的预测能力下降,此为过拟合。图 3 为对不同检测对象所建模型的预测残差平方和(PRESS)与主成分数之间的关系。PRESS 值越小,说明所建模型预测能力越好<sup>[23]</sup>。经过交叉验证法确定总的邻苯二甲酸酯类、DMP、DHP、DBP、DOP 的主成分数分别为 4、4、4、3 和 4。

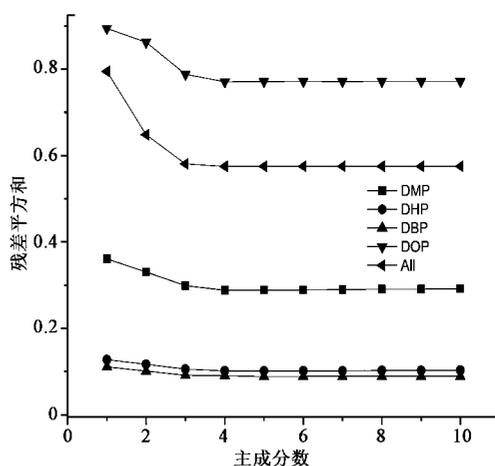


图 3 各邻苯二甲酸酯类的主成分数与残差平方和关系图

**2.3.4 模型的建立** 本文采用 PLS 法建立近红外光谱与样品浓度的定量模型,结果见图 4。结果表明不论是邻苯二甲酸酯类总量的模型还是单个邻苯二甲酸酯类的模型,线性相关系数都良好。对于含量较低的 DHP( $0.0168 \sim 0.6271 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )和 DBP( $0.0157 \sim 0.5846 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )所建校正模型的效果也比较理想。

表 1 不同光谱预处理方法的比较

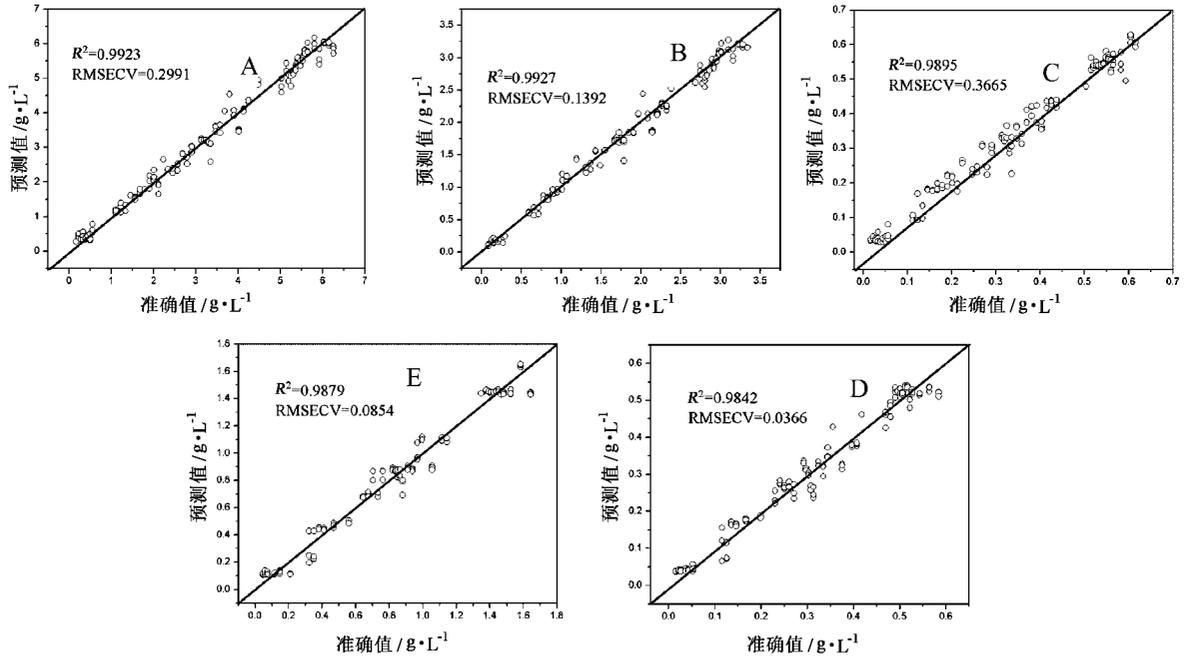
光谱预处理	塑化剂总和		DMP		DHP		DBP		DOP	
	$R^2$	RMSECV								
原始光谱	0.991 3	0.299 2	0.992 7	0.139 2	0.981 9	0.028 3	0.982 9	0.025 6	0.982 0	0.075 3
SG 平滑	0.992 3	0.299 1	0.992 3	0.143 8	0.982 2	0.028 9	0.982 9	0.024 8	0.981 4	0.077 5
一阶导	0.988 8	0.449 5	0.989 4	0.207 1	0.980 0	0.034 7	0.982 8	0.039 3	0.982 8	0.099 0
一阶导 + SG	0.987 2	0.447 8	0.984 6	0.219 3	0.989 5	0.366 5	0.984 2	0.036 6	0.987 9	0.085 4
一阶导 + Norris	0.980 2	0.420 6	0.987 8	0.171 2	0.986 2	0.033 1	0.982 0	0.030 0	0.987 3	0.088 1
二阶导	0.979 6	0.798 3	0.988 4	0.311 6	0.988 4	0.058 4	0.982 4	0.054 5	0.987 0	0.154 3
二阶导 + SG	0.988 3	0.462 3	0.980 0	0.235 0	0.981 0	0.044 2	0.980 0	0.030 1	0.979 9	0.117 0
二阶 + Norris	0.980 3	0.415 6	0.987 3	0.174 1	0.987 3	0.032 7	0.981 3	0.030 5	0.986 0	0.174 0

2.3.5 模型的外部验证 采用所建校正模型对预测集样品进行定量分析, 从而判别模型的预测准确性。外部验证的结果见图 5, 总的邻苯二甲酸酯类 RMSEP 为 0.164 0, DMP 的 RMSEP 为 0.147 0, DHP 的 RMSEP 为 0.028 9, DBP 的 RMSEP 为 0.025 8, DOP 的 RMSEP 为 0.070 2。预测相关关系图见图 5。

以上预测集验证结果表明, 对于塑化剂总量及单个邻苯二甲酸酯类成分所建校正模型, 预测值与真实值之间的相关系数都比较高, 模型的预测结果准确可靠。

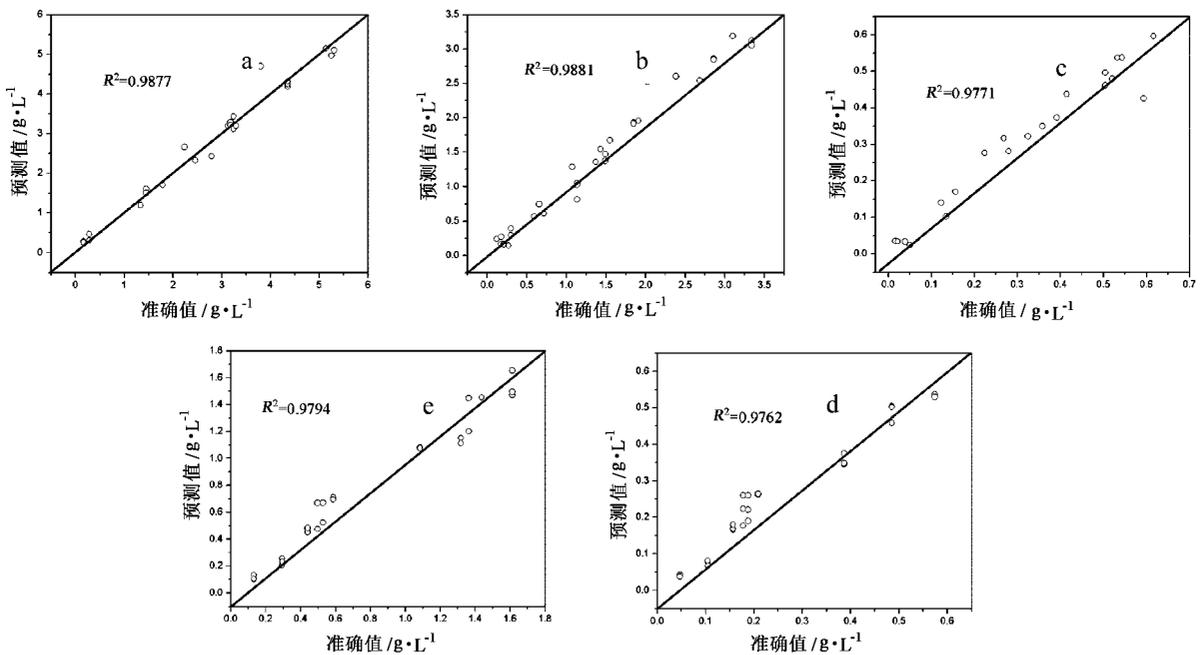
### 3 讨论

本文以红茶体系为研究载体, 利用近红外光谱法考察塑化剂的总量及单一塑化剂的含量。所建模



A: 总的邻苯二甲酸酯类; B: 邻苯二甲酸甲酯; C: 邻苯二甲酸乙酯; D: 邻苯二甲酸丁酯; E: 邻苯二甲酸正辛酯

图 4 邻苯二甲酸酯类定量校正模型图



a. 塑化剂总混合物; b. 邻苯二甲酸酯; c. 邻苯二甲酸乙酯; d. 邻苯二甲酸丁酯; e. 邻苯二甲酸正辛酯

图 5 邻苯二甲酸酯类实测值与预测值相关性

型的  $R^2$  与 RMSEP 都表现出低浓度的邻苯二甲酸丁酯和乙酯的建模效果弱于较高浓度的邻苯二甲酸甲酯的建模效果。原因首先可能是邻苯二甲酸酯类分析纯是油状黏稠液体,在移液过程中产生损失而造成数据失真,增大了误差。其次近红外光谱技术本身而言,对于样品的痕量分析,结合更加合理的化学计量学方法得到更加理想的预测模型,仍然需要进一步的研究。

#### 4 结论

本文采用近红外光谱技术结合偏最小二乘法,建立了邻苯二甲酸酯类塑化剂在饮料中的定量方法。虽然本文所测得的最低含量相对于国家对于饮料中最低要求偏高,但已经显现出近红外快速定量的优势,为食品、药品中塑化剂的快速检测提供了新的思路。

#### [参考文献]

- [1] 张焱. 塑化剂波及内地台企“控塑”标准待出 [N]. 中国经济时报, 2011-6-1(001).
- [2] 李荔, 李婵. 塑化剂使用真相 [N]. 北京科技报, 2011-6-6(016).
- [3] 王小逸, 林兴桃, 客慧明, 等. 北京地区家庭中邻苯二甲酸酯类环境污染物的调查 [J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(10): 820.
- [4] 吴惠勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 等. 不同类别食品中 21 种邻苯二甲酸酯类的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究 [J]. 分析测试学报, 2010, 10(10): 1079.
- [5] 马冬红, 王锡昌, 刘利平, 等. 近红外光谱技术在食品产地溯源中的研究进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 877.
- [6] 李晓明, 杨滨. 近红外光谱技术的研究进展及其在中药领域中的应用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2006, 12(12): 66.
- [7] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术 [M]. 2 版. 北京: 中国石化出版社, 2007: 36.
- [8] 李家春, 萧伟, 孙兰, 等. 基于近红外光谱的白芍药材快速分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(6): 57.
- [9] 高荣强, 范世福. 近红外的光谱数据预处理研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 563.
- [10] 刘冰, 刘振尧, 朱乾华, 等. 傅立叶变换近红外光谱法快速评价培陵榨菜品质 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(2): 190.
- [11] 阮治纲, 李彬. 近红外光谱分析技术的原理及在中药材中的应用 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(2): 408.
- [12] 封银曼, 张威, 白雁, 等. 黄芩提取物有效成分的近红外光谱定量分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(7): 84.
- [13] 张华秀, 李晓宁, 范伟. 近红外光谱结合 CARS 变量筛选方法用于液态奶中蛋白质与脂肪含量的测定 [J]. 分析测试学报, 2010, 29(5): 430.
- [14] 白雁, 张威, 龚海燕, 等. NIRS 结合 TQ 软件建立银黄颗粒中绿原酸定量模型 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 16(7): 35.
- [15] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用 [M]. 北京: 中国石化出版社. 2000: 4.
- [16] 吴国萍, 相秉仁. 近红外光谱技术应用于摇头丸中 MDMA、MA 无损定量分析的研究 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 98.
- [17] 范茹军, 秦晓晔, 宋岩, 等. 基于近红外光谱的淫羊藿定性鉴别及定量检测 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(13): 85.
- [18] Thermo Nicolet Corporation. TQ analyst user's guid. Madison: Thermo Nicolet Corporation, 2003: 153.
- [19] Guidance for Industry PAT-A Framework for innovative pharmaceutical development [J]. Manufacturing and Quality Assurance, Pharmaceutical CGMPs, 2004: 1.
- [20] 李勇. 近红外分析模型稳健性研究 [D]. 兰州: 西北农林科技大学, 2005.
- [21] Richard G., Brereton. Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant [J]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003: 132.
- [22] Andersson M., Josefson M., Langkilde F. W., et al. Monitoring of a film coating process for tablets using near infrared reflectance spectrometry [J]. J Pharma Biomed Anal (Eng), 1999, 20(1/2): 27.
- [23] 李彦周, 闵顺耕, 刘霞. 主成分分析在近红外定量分析校正集样本优选中的应用 [J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1331.

[责任编辑 顾雪竹]