

使用吸收光谱法研究食用靛蓝的光降解率

张笑河^{1,2}, 陈国庆^{1,2}, 马超群^{1,2}

¹江南大学理学院, 江苏 无锡 214000;

²江苏省轻工光电工程技术研究中心, 江苏 无锡 214000

摘要 为研究食用靛蓝的降解过程,使用紫外-可见吸收光谱法建立食用靛蓝的光降解率模型。食用靛蓝吸收光谱中 611 nm 处的吸光度随光照时间增加而递减,光照 8 h 后,611 nm 处的吸光度接近于 0。基于不同浓度食用靛蓝的吸收光谱,通过指数拟合分别建立了食用靛蓝在 611 nm 处的吸光度-质量浓度预测模型和 500~700 nm 范围内吸收峰面积-质量浓度预测模型。结果表明:吸收峰面积-质量浓度预测模型的效果更好;将完全降解后的食用靛蓝溶液作为干扰物,与新配制的食用靛蓝溶液混合来验证吸收峰面积-质量浓度预测模型的适用性,模型的平均相对误差为 2.7%。将不同光照时间后的食用靛蓝在 500~700 nm 范围内的吸收峰面积代入该模型中,可获得食用靛蓝的含量,进而可推算出不同光照时间后食用靛蓝的降解率,得到食用靛蓝降解率与光照时间之间的指数关系。所建立的降解率模型的测量精度高,可方便地检测食用靛蓝的降解率。

关键词 光谱学; 紫外-可见吸收光谱; 食用色素; 食用靛蓝; 降解; 光谱分析

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.013007

Degradation Ratio of Indigo Carmine Based on Absorption Spectroscopy

Zhang Xiaohe^{1,2}, Chen Guoqing^{1,2}, Ma Chaoqun^{1,2}

¹School of Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214000, China;

²Jiangsu Provincial Research Center of Light Industrial Optoelectronic Engineering and Technology, Wuxi, Jiangsu 214000, China

Abstract In order to study the degradation of indigo carmine, we establish the indigo carmine photo degraation rate model by the UV-vis absorption spectroscopy. The absorbance at 611 nm of the absorption spectra of indigo carmine solution declines with the increase of illumination time and up to 0 after 8 hours. Based on the absorption spectra of the indigo carmine solutions with different mass concentrations, we established an absorbance-mass concentration prediction model at 611 nm and a peak area-mass concentration prediction model within 500-700 nm by exponential fitting. The results show that the peak area-mass concentration prediction model is more accurate than the former. Taking the completely degraded indigo carmine as interferent, we mixed it with the newly-prepared indigo carmine solutions to verify the peak area-mass concentration prediction model, and the model's average relative deviation is 2.7%. Combining the absorption spectra area of the indigo carmine solutions (within 500-700 nm) at different illumination durations with the peak area-mass concentration prediction model, we obtain the content of indigo carmine and degradation rate, and obtain an exponential function between the degradation ratio of indigo carmine and the illumination time. The degradation rate model established in this paper has high measurement accuracy, and it can easily test the degradation rate of indigo carmine.

Key words spectroscopy; ultraviolet-visible absorption spectroscopy; food color; indigo carmine; degradation; spectrum analysis

OCIS codes 300.1030; 300.6550; 300.6390; 300.6170

收稿日期: 2017-06-29; 收到修改稿日期: 2017-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(61178032,61378037)、中央高校基本科研业务费专项资金(JuSRP5157,JuSRP51628B)

作者简介: 张笑河(1994—),女,硕士研究生,主要从事光谱学方面的研究。E-mail: 785150707@qq.com

导师简介: 陈国庆(1964—),男,博士,教授,主要从事光谱学方面的研究。E-mail: cqg2098@jiangnan.edu.cn(通信联系人)

1 引言

食用色素是一种常见的食品添加剂,广泛应用于医疗、卫生、日用化工、化妆品等领域^[1-4]。食用色素多为偶氮类化合物,或其分子结构中含有苯环,对人体健康有一定影响^[5-7]。食用靛蓝又称磺化靛蓝,是一种在我国可以合法使用的合成色素^[8-9]。食用靛蓝在某些条件下易发生降解,如生物降解、光催化降解、氧化降解等。因此,含有食用靛蓝色素的食品在运输、存储、烹饪、光照及加热过程中,食用靛蓝的稳定性会受到影响。因此食用靛蓝的降解速率以及降解产物的安全性是值得研究的。目前已有研究使用高效液相色谱、紫外-可见吸收光谱和质谱^[10-15]等方法对食用靛蓝的降解原理进行分析。但对食用靛蓝降解率的研究还鲜有报道。

紫外-可见吸收光谱法是一种快速、准确、无需预处理的定量、定性分析方法^[16-17]。本文使用该方法对不同浓度和不同光照时间下靛蓝溶液进行测试,通过建立吸收峰面积-浓度的非线性模型,实现了对光降解后样本溶液中靛蓝浓度的准确测量,得到了食用靛蓝的光降解率随光照时间的变化关系。使用本文建立的吸收峰面积-浓度非线性模型可以很好地判断食用靛蓝的降解程度,为食用靛蓝的光降解机理研究提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器和样品

实验用仪器为紫外-可见吸收探测器(Avantes-ULS2048L)。该吸收探测器的光源为钨灯,可探测200~1000 nm范围内的吸收光谱。测量系统的分辨率可以达到0.2 nm。光照过程中使用的光源是功率为70 W的Coslight全光谱灯,其光谱范围近似于日光的光谱范围。

样品为Dr. Ehrenstorfer(Germany)公司提供的食用靛蓝(DRE-C14289000)。实验溶剂为超纯水。图1是食用靛蓝分子的结构图,中间方框内的是生色基团,由一个C=C、两个N-H和两个C=O键构成。食用靛蓝的特征吸收峰分别位于223,260,333 nm,这些特征吸收峰是由二氢吲哚磺酸中苯环上的(-NH-)(-SO₃H)产生的^[18]。

2.2 参数设置

实验中,紫外-可见吸收光谱探测时使用的积分时间为2.24 ms,平均次数为100次。空白对比使用超纯水。对食用靛蓝进行光照时,容器为圆底烧瓶,

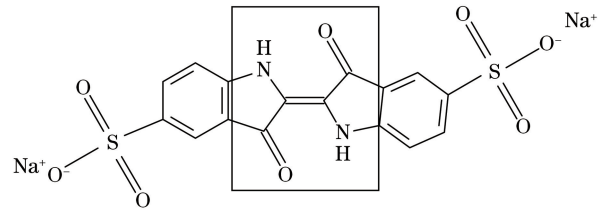


图1 食用靛蓝的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of indigo carmine

光源位于其正下方1 cm处。

3 实验结果分析

3.1 不同光照时间下食用靛蓝的吸收光谱

图2是80 mg/L食用靛蓝在不同光照时间下的吸收光谱。从图中可以看出,611 nm处的吸光度随光照时间增加而逐渐减小,500~700 nm范围内的吸收峰面积随着光照时间增加而逐渐降低。光照8 h以后,500~700 nm范围内的吸光度近似为0。由此可知,食用靛蓝经光照完全降解后的产物在500~700 nm范围内的吸光度近似为0。因此,可以使用500~700 nm范围内食用靛蓝的吸收峰对其光照降解过程进行分析。

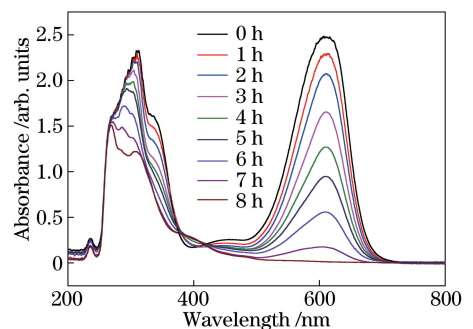


图2 不同光照时间下食用靛蓝的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of indigo carmine solution at different illumination durations

3.2 食用靛蓝的可能降解过程

在光照过程中,食用靛蓝的颜色逐渐变浅,吸光度发生变化。食用靛蓝的生色基团使其具有特征吸收峰值,在223,260,333 nm处的吸收峰是由二氢吲哚磺酸中苯环上的(-NH-)(-SO₃H)产生的。图3是食用靛蓝水溶液可能的降解过程。食用靛蓝水溶液降解后可能会有多种产物,其中可能存在邻硝基苯甲酸、邻氨基苯甲酸、邻硝基苯甲醛。在反应过程中,初始反应是C=C断裂生成邻硝基苯甲酸及邻氨基苯甲酸。在加热过程中,伴随有CO₂小气泡产生。邻硝基苯甲醛及邻氨基苯甲酸经过氧化后产生邻硝基苯甲酸。由于这些产物在500~700 nm

范围内的吸光度很小,因此会导致吸光度随着光照时间增加而逐渐减小。所以本研究选用吸光度模型进行食用靛蓝光照降解率模型的建立。

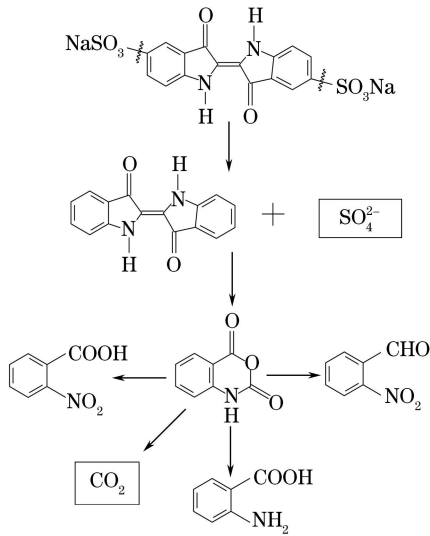


图3 食用靛蓝的可能降解过程

Fig. 3 Possible degradation process of indigo carmine

3.3 食用靛蓝的吸收光谱

以食用靛蓝标准物质为溶质,以超纯水为溶剂配制靛蓝水溶液,溶液的质量浓度控制在5~80 mg/L范围内,每隔5 mg/L配制一个样本。图4是不同浓度食用靛蓝的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出,在200~400 nm范围内,食用靛蓝在230,267,337 nm处有3个吸收峰,多个吸收峰存在严重的光谱重叠,不适合用于定量分析。在500~700 nm范围内,食用靛蓝溶液只有一个吸收峰,位于611 nm处。随着食用靛蓝溶液浓度增大,其在611 nm处的吸光度增高。

3.4 食用靛蓝浓度模型的建立

选取0~80 mg/L食用靛蓝水溶液(间隔为10 mg/L)样本作为预测集,选取5~75 mg/L食

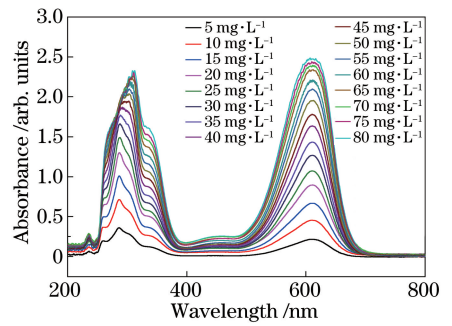


图4 不同质量浓度食用靛蓝的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of indigo carmine solutions with different mass concentrations

用靛蓝水溶液(间隔为10 mg/L)的样本作为验证集。使用 $y = a + b \times \exp(cx)$ 公式建立预测模型,以食用靛蓝溶液在611 nm处的吸光度建立吸光度-质量浓度预测模型,选择500~700 nm范围内的吸收峰面积(500~700 nm范围内曲线与吸光度为0的曲线间的面积)建立吸收峰面积-质量浓度预测模型。图5(a)和5(b)分别为吸光度模型及吸收峰面积模型。其中黑色的点分别对应不同浓度的食用靛蓝溶液在611 nm处的吸光度以及500~700 nm范围内的吸收峰面积。从图5(a)及图5(b)中可知,食用靛蓝吸光度及吸收峰面积与食用靛蓝质量浓度呈非线性关系。图5(a)中的红色曲线是使用指数关系拟合得到的吸光度-质量浓度预测模型,相关系数为0.997。图5(b)中的红色曲线是使用指数关系拟合得到的吸收峰面积-质量浓度预测模型,相关系数为0.999。对比两种预测模型可知,吸收峰面积-质量浓度预测模型具有更高的准确性。表1为预测集的检验结果,可知吸光度预测模型的最大残差为3.6905 mg/L,而吸收峰面积预测模型的最大残差为2.3186 mg/L。因此选择吸收峰面积模型对食用靛蓝的光照降解率进行分析。

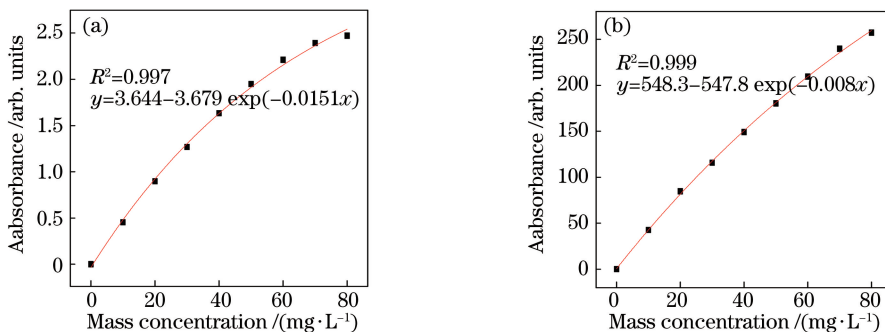


图5 (a) 611 nm处的吸光度-质量浓度预测模型;(b) 500~700 nm范围内吸收峰面积-质量浓度预测模型

Fig. 5 (a) Absorption-mass concentration prediction model at 611 nm; (b) peak area-mass concentration prediction model within 500-700 nm.

表1 检验集的预测残差

Table1 Predictive residual of test set

True mass concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5	15	25	35	45	55	65	75
Residual of absorbance prediction /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-0.3263	-0.9520	-1.2795	-1.2617	0.0382	2.3803	3.6905	-1.6174
Residual of absorbance area prediction /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-0.8354	-0.1144	-0.6149	-1.2291	-1.1178	0.2410	2.3186	-0.3257

3.5 食用靛蓝浓度模型在光降解过程中的检验

食用靛蓝的耐光性较差,对 80 mg/L 的食用靛蓝光照 8 h 后,食用靛蓝完全褪色为淡黄色。将 80 mg/L 的食用靛蓝光照完全降解后的溶液作为干扰物,将 80 mg/L 的食用靛蓝水溶液稀释到 5~80 mg/L(间隔为 5 mg/L)。稀释后样品的紫外-可见吸收光谱如图 6 所示。将 500~700 nm 范围内的吸收峰面积提取出来,代入吸收峰面积-质量浓度预测模型中,可预测出混合溶液中食用靛蓝的质量浓度。从表 2 中可知,使用吸收峰面积-质量浓度预测模型预测混合溶液中食用靛蓝浓度的平均相对误差为 2.7%。检验结果证明,在完全降解的食用靛蓝作为外扰因素下,吸收峰面积-质量浓度预测模型可以很好地预测食用靛蓝的质量浓度,该模型可用于食用靛蓝光照降解过程中食用靛蓝浓度的预测。

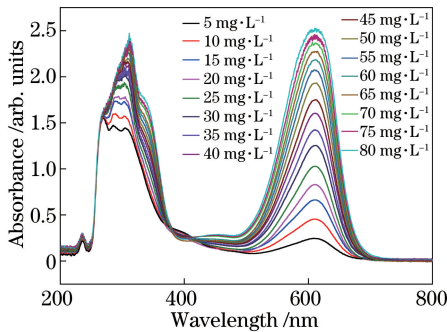


图6 新配制溶液和完全降解后溶液混合后的吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectra of mixed solution composed of newly mixed indigo carmine solution and degraded indigo carmine solution

3.6 食用靛蓝的光照降解率

将图 2 中不同光照时间下食用靛蓝在 500~700 nm 范围内吸收峰面积代入吸收峰面积-质量浓度预测模型中,预测不同光照时间后食用靛蓝的剩余含量及降解率。图 7 是对不同光照时间后食用靛蓝降解率的指数拟合,其中 y 为降解率, t 为光照时间,黑色的点是实验结果,红色的线是对实验数据进行指数拟合的结果,回归系数为 0.998。

从预测结果可知,食用靛蓝的光照降解率随光照时间呈指数变化,经过 8 h 光照后,降解率达到 100%。

表2 使用吸收峰面积-质量浓度预测模型预测食用靛蓝质量浓度的相对误差

Table 2 Relative error of indigo carmine mass concentration predicted by the absorption peak area-mass concentration prediction model

True mass concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Forecast mass concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Relative error / %
5	5.60	12.0
10	10.73	7.3
15	15.50	3.3
20	18.71	6.5
25	23.63	5.5
30	29.98	0.1
35	34.25	2.1
40	39.81	0.5
45	45.10	0.2
50	49.70	0.6
55	54.81	0.4
60	59.79	0.4
65	63.74	1.9
70	69.45	0.8
75	74.15	1.1
80	79.87	0.2
Relative error		2.7

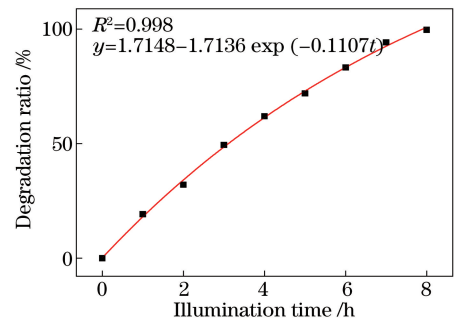


图7 不同光照时间下食用靛蓝的降解率

Fig. 7 Degradation rate of indigo carmine at different illumination durations

4 结 论

食用靛蓝的紫外-可见吸收光谱随光照时间变化明显。建立的吸收峰面积-质量浓度预测模型可以很好地预测光照降解过程中食用靛蓝的质量浓度。将不同光照时间下食用靛蓝在 500~700 nm 范围内的吸收峰面积代入预测模型,可预测出不同光照时间下食用靛蓝的剩余含量及光降解率。对光降解率进行指数拟合,拟合相关系数为 0.998,表明食用靛蓝的降解率随光照时间呈指数变化。该模型可准确实现对食用靛蓝降解率的定量分析,可为食用靛蓝降解机理研究提供参考。

参 考 文 献

- [1] Yu L H, Su L K, Mu D H. Determination of carminic acid in carbohydrate foods and meat products by high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27(6): 648-650.
喻凌寒, 苏流坤, 牟德海. 糖类食品和肉制品中胭脂虫红色素的高效液相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(6): 648-650.
- [2] Campos R, Cavaco P A, Rebra K H, *et al.* Indigo degradation with laccases from *Polyporus sp.* and *Sclerotium rolfsii* [J]. *Textile Research Journal*, 2001, 71(5): 420-424.
- [3] Capijan V L F, Iglesias N N, Orbe P I, *et al.* Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in cosmetic products by first-derivative spectrophotometry [J]. *Microchimica Acta*, 1997, 126(1/2): 153-157.
- [4] Gan R Y, Deng Z Q, Yan A X, *et al.* Pigmented edible bean coats as natural sources of polyphenols with antioxidant and antibacterial effects [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 73: 168-177.
- [5] Nair P G, Vijiav S, Lisluki T, *et al.* Degradation of dyestuff pollutant Sudan I using advanced oxidation process [J]. *Journal of Water Resource and Protection*, 2014, 6(14): 1276-1283.
- [6] Enda B, Paul M, Lenie M. Chrome yellow's darker side [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5: 897-897.
- [7] Wang W, Wang C L. Study on effect of common food preservative on edible natural pigment [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2001, 27(158): 38-41
王威, 王春利. 常用食用防腐剂对食用天然色素影响的研究 [J]. *食品与发酵工业*, 2001, 27(2): 38-41.
- [8] Kiesslich R, Jung M. Coloration à l'indigo carmin dans la détection des cancers coliques au début [J]. *Acta Endoscopica*, 2001, 31(2): 201-209.

- [9] Zhang W. Research on dyeing process of indigo carmine on silk fabric [J]. *Silk*, 2012, 49(11): 15-17, 50
- [10] Ortiz C S, Bertorello M. Development and validation of a reversed phase HPLC method for quantitative analysis of bis-isoxazolynaphthoquinone [J]. *Talanta*, 1998, 46(6): 1537-1545.
- [11] Peng Y, Lacroix D, Hugon R, *et al.* Experimental and theoretical investigations of absorbance spectra for edge-plasma monitoring in fusion reactors [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2008, 109(9): 1549-1562.
- [12] Crevelin E J, Salami F H, Alves M N R, *et al.* Direct analysis of amphetamine stimulants in a whole urine sample by atmospheric solids analysis probe tandem mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2016, 27(5): 944-947.
- [13] Šcancar J, Berlinger B, Thomassen Y, *et al.* Simultaneous speciation analysis of chromate, molybdate, tungstate and vanadate in welding fume alkaline extracts by HPLC-ICP-MS [J]. *Talanta*, 2015, 142: 164-169.
- [14] Barbosa G O, Ramos O G, Maldonado J L, *et al.* UV-vis absorption spectroscopy and multivariate analysis as a method to discriminate tequila [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 66(1): 129-134.
- [15] Poyer S, Loutelier B C, Tognetti V, *et al.* Differentiation of gonyautoxins by ion mobility-mass spectrometry: A cationization study [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 402: 20-28.
- [16] Tang B, Wei B, Mao B J, *et al.* Noise analysis and denoising research on the UV-visible absorption spectroscopy water quality detection system [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(4): 0403002.
汤斌, 魏彪, 毛本将, 等. 紫外-可见吸收光谱法水质检测系统的噪声分析与处理研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(4): 0403002.
- [17] Jiang C M, Zhang H C, Lin X Q, *et al.* *In suit* UV-visible absorption spectrum monitoring the electrochemical degradation of pan films [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(5): 751-753.
姜春明, 张汉昌, 林祥钦, 等. 紫外-可见吸收光谱法现场监测聚苯胺的电化学降解 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(5): 751-753.
- [18] Gerke R, Fijer L, Muller P, *et al.* New indigo chromophores containing disulfide donor groups [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(50): 14429-14434.