

百菌清在辣椒色素水溶液中的光化学降解研究

刘 静, 董理文, 徐 勇, 史陶中, 花日茂*, 李学德, 唐 俊, 吴祥为

(安徽农业大学资源与环境学院, 安徽省农产品安全重点实验室,

农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(合肥), 合肥 230036)

摘 要: 以高压汞灯为光源, 研究了不同辣椒色素及不同色素浓度对百菌清于水溶液中的光解。结果表明, 百菌清在水中的光解速率为辣椒黄色素>辣椒红色素; 随色素浓度的增加, 在 100 mg·L⁻¹ 的辣椒色素水溶液中, 辣椒黄色素有显著的光敏化作用, 而在 50 mg·L⁻¹ 的辣椒红色素溶液中, 辣椒红色素有显著的光猝灭作用。

关键词: 辣椒红色素; 辣椒黄色素; 百菌清; 光解

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2012)05-0833-04

Photolysis of chlorothalonil in capsicum pigment aqueous solution

LIU Jing, DONG Li-wen, XU Yong, SHI Tao-zhong, HUA Ri-mao, LI Xue-de, TANG Jun, WU Xiang-wei

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Key Lab of Agri-food Safety of Anhui Province, Lab of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products on Storage and Preservation (Hefei), Ministry of Agriculture, Hefei 230036)

Abstract: In this paper, we studied the photolysis of chlorothalonil in different concentrations of red and yellow capsicum pigment aqueous solution, when exposure to light from high pressure mercury lamp. The results showed that the photolytic rate of chlorothalonil in yellow capsicum pigment was higher than that in red capsicum pigment. With the increase of the pigment concentration, remarkable photosensitization was determined in the aqueous solution of 100 mg·L⁻¹ yellow capsicum pigment, while red capsicum pigment of the concentration of 50 mg·L⁻¹ played an important role in optical quenching.

Key words: red capsicum pigment; yellow capsicum pigment; chlorothalonil; photolysis

辣椒(*Capsicum annuum* L, syn. *C. futescens*)中含有特殊的辣椒红色素和辣椒黄色素, 是一种优质天然类胡萝卜素, 作为辣椒作物表皮重要的理化特征之一, 被广泛应用于食品、医药、保健品、化妆品等工业中^[1]。辣椒红色素中的红色组分主要是辣椒红素和辣椒玉红素, 占总量的 50%~60%, 另一类是极性较小的黄色组分, 主要成分是辣椒红素(C₄₀H₅₆O₃ 为 584.85)β-胡萝卜素和玉米黄质^[2]。

百菌清(chlorothalonil, 2,4,5,6-四氯-1,3-二氰基苯)是一种广谱杀菌剂。在加拿大的内陆湖安大略湖的湖水、沉淀物和空气中, 百菌清是被检出频率最高的污染物之一^[3]。百菌清的降解方法多种多样, 如用工业副产品作成特殊滤料过滤^[4], 甚至用米糠

也可以去除黄瓜和茄子表面的百菌清残留^[5]。微生物降解也是研究的热点, 苍白杆菌 TP-D1 对土壤中百菌清的降解率可达 99.7%^[6]。光化学降解是农药主要的降解途径之一, Kwon 等研究表明光解是百菌清在水溶液中去除的主要途径^[7]。喷洒在农作物上的百菌清降解的主要途径为蒸发和光解, 气象条件和作物表皮的理化性质是影响这两条途径的重要因素^[8]。因此模拟作物表皮研究光解的影响因素是研究百菌清光解的重要方面之一。百菌清在不同的天然水体中都发生光解, 海水的光降解率相对蒸馏水中有显著提高。这表明可溶性有机物促进了百菌清的光解^[9-13]。

光解作用加强是光敏剂作用的结果, Wallace

收稿日期: 2012-02-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20277001)和国家科技支撑计划课题“南方设施园艺产业提升与绿色生产关键技术研究”与示范(2011BAD12B04)共同资助。

作者简介: 刘 静, 女, 硕士。

* 通讯作者: 花日茂, 男, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: rimaohua@ahau.edu.cn

等通过积差相关以及线性回归分析得知农药的光解率与1种或多种光敏剂的浓度或在介质中的比例有关^[14]。本试验研究了辣椒色素对百菌清水溶液的影响及其降解动态规律,为辣椒上的百菌清污染消除提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

百菌清(纯度>98%),乙腈(色谱纯),正己烷(分析纯),重蒸水,无水硫酸酸钠,氯化钠;试验中使用的辣椒色素分别为:辣椒红色素,辣椒黄色素(天然辣椒色素)。

1.2 仪器和光源

仪器:气相色谱仪(Agilent6890Plus, ECD检测器);走马灯式石英水冷光解仪(安徽农业大学环境光化学实验室制,通过冷水回流及加热装置,将光解仪内反应液的温度控制在设定的温度);电子天平(FA1104型,上海天平仪器厂);光照度计(TES-1330A,泰任电子工程有限公司生产);高压汞灯(150 W,上海电光器件厂),光强度:13 000 lx,光解仪反应液温度为(25±1)℃。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的配制 称取一定量的百菌清标准品用乙腈配制成1 000 mg·L⁻¹左右的母液,再移取适量的母液用正己烷稀释至100 mg·L⁻¹,再分别用正己烷配制1、0.5、0.2、0.1和0.05 mg·L⁻¹的标准溶液。

1.3.2 百菌清在辣椒色素水溶液的光解 色素水溶液的配制。设置红、黄两种颜色的辣椒色素,以超纯水将每种色素配制成20、50、100 mg·L⁻¹水溶液。

百菌清在色素水溶液中的光解试验。分别取每种色素不同浓度的水溶液10 mL分别与100 mg·L⁻¹百菌清标液0.5 mL配制成10 mL,0.5 mg·L⁻¹百菌清光解液,并设置黑暗对照,以上试验每处理均设2次重复,以锡箔纸包裹的处理为黑暗对照,在高压汞灯下25℃下光照,分别于4 h、8 h、12 h、16 h和20 h,取样待测。

1.3.3 样品的提取 将样品倒入50 mL离心管,加入5 mL正己烷和6 g氯化钠,机械振荡10 min,超声波提取5 min,取上层溶液过无水硫酸钠。重复提取2次,合并滤液,用正己烷定容至5 mL待测。

1.3.4 样品的检测 分析条件为Agilent 6890气相色谱仪,带电子捕获检测器(ECD);毛细管柱30 m×250 μm×0.25 μm;进样口温度260℃,检测器温300℃,柱箱升温程序以15℃·min⁻¹从初始175℃升

温至190℃保持1 min,再以10℃·min⁻¹程序升温至260℃,保持30 min。载气(N₂)流速1 mL·min⁻¹。进样体积:1 μL。百菌清相对保留时间在5.9 min左右。

1.3.5 结果计算 根据一级反应动力学方程 $C_t=C_0 \cdot e^{-kt}$,得光解半衰期 $T_{1/2}=\ln 2/k$ 。

光解率(%)=(黑暗对照残存量-光照后残存量)/黑暗对照残存量×100

光敏(猝灭)效率(%)=(混合照光处理的光解率-单独照光处理的光解率)/单独照光处理的光解率×100。

2 结果与分析

2.1 不同种类辣椒色素对百菌清光解的影响

辣椒红素是属于类胡萝卜素中的复烯酮类,是维生素A的前体。辣椒红素、辣椒玉红素不仅色价高,安全无毒,而且具有抗癌美容功效,已被FAO、英国、日本、EEC和WHO等审定为无限性使用的天然食品添加剂,因此被广泛应用于食品、医药、化妆品和儿童玩具等领域^[15]。由于其应用范围广,因此在环境水体中一定浓度的辣椒色素广泛存在,这对于百菌清在水环境中的光解有着重要意义。

由表1可以看出,不同浓度色素对百菌清在水溶液中的光解影响各不相同。辣椒红色素在50 mg·L⁻¹浓度时有微弱的光敏化效率,20 mg·L⁻¹时影响相对较小,光猝灭效率值只有4.48%;但100 mg·L⁻¹时影响强烈,光猝灭效率值为51.05%。这可能是由于色素浓度引起反应体系吸收光谱变化,在100 mg·L⁻¹时产生光屏蔽,引起光猝灭作用。辣椒黄色素对百菌清的光解效率值与色素浓度值成反比,色素浓度为20 mg·L⁻¹时发挥光敏化作用,光敏化效率值为23.29%;但当浓度达到50 mg·L⁻¹时百菌清光解效率几乎等于空白对照组;在100 mg·L⁻¹时转为光猝灭作用,这可能是由于辣椒黄色素在高浓度时对百菌清的光解有猝灭作用,但浓度减小到一定程度后,由于浓度过小而促进了光的通透^[16],产生光敏化作用。

大多数有机化学物质可敏化、诱导和促进农药的光化学反应,而另一些则可以延缓或猝灭光解作用的进程,尤其是在光氧化反应过程中^[17]。由图1和图2可知,随着色素浓度的不同,对百菌清光解的影响也不同,在不同浓度下不仅是光敏(猝灭)效率值的大小不同,而且浓度的变化会导致光敏(猝灭)作用相互转化。色素浓度变化引起吸光度的改变,反应体系的吸收光谱发生变化,可能进而影响色素浓度影响光敏(猝灭)效率。

表 1 百菌清在不同颜色水溶液中的光解动力学参数

Table 1 Photolytic dynamical parameters of chlorothalonil in different kinds of capsicum pigments of different concentrations

色素名称 Pigment	一级动力学反应方程式 First order kinetics equation $C_t=C_0 \cdot e^{-kt}$	反应速率常数 Reaction rate constant k	半衰期/h Half-life period	光解效率 (20 h)/% Photolysis	光敏(猝灭)效率/% Photoextinction effect
空白 Blank	$C_t=0.429 0 \cdot e^{-0.075t}$	0.075	9.37	74.93	0
辣椒红色素 Red pigment	20 mg·L ⁻¹ $C_t=0.379 4 \cdot e^{-0.058t}$	0.058	10.19	71.57	-4.48
	50 mg·L ⁻¹ $C_t=0.487 6 \cdot e^{-0.056t}$	0.056	12.60	76.75	2.43
	100 mg·L ⁻¹ $C_t=0.476 5 \cdot e^{-0.038t}$	0.038	18.24	36.68	-51.05
辣椒黄色素 Yellow pigment	20 mg·L ⁻¹ $C_t=0.480 5 \cdot e^{-0.119t}$	0.119	5.82	92.21	23.29
	50 mg·L ⁻¹ $C_t=0.423 0 \cdot e^{-0.077t}$	0.077	9.00	79.99	6.75
	100 mg·L ⁻¹ $C_t=0.438 8 \cdot e^{-0.057t}$	0.057	10.35	72.38	-3.40

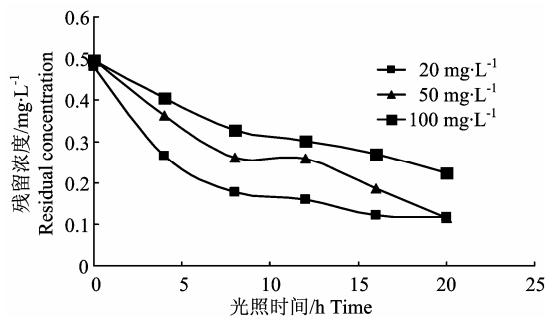


图 1 百菌清在不同浓度辣椒红色素(R)水溶液中的光解动力学方程

Figure 1 Kinetic equation map of effects of red capsicum pigment concentrations on chlorothalonil

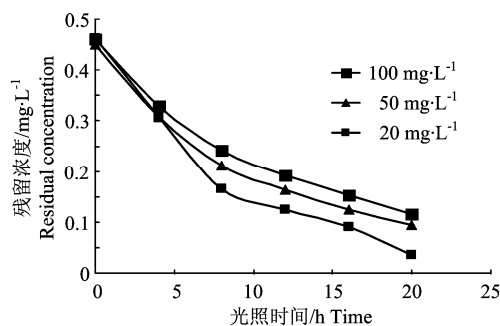


图 2 百菌清在不同浓度辣椒黄色素(Y)水溶液中的光解动力学方程

Figure 2 Kinetic equation map of effects of yellow capsicum pigment concentrations on chlorothalonil

2.2 不同种类辣椒色素对百菌清光解的影响

辣椒中的色素按颜色可分为 2 种, 其中极性较大的红色组分主要是辣椒红素和辣椒玉红素, 占总量的 50%~60%, 另一类是极性较小的黄色组分, 主要成分是 β -胡萝卜素和玉米黄质。不同种类色素在同一浓度下对百菌清在水溶液中光解的影响各不相同。由图 3 可知, 在 50 mg·L⁻¹ 浓度下, 两者作用差异不明显, 光降解率与空白组差异不大。当浓度

到达 100 mg·L⁻¹ 时, 辣椒红色素对百菌清光解的抑制作用达到最大, 百菌清的光解效率仅为 36.68%, 降到最低, 辣椒黄色素虽然发挥光猝灭作用, 但作用不明显。当浓度为最小的 20 mg·L⁻¹ 时, 辣椒黄色素的光解效率达到最大为 92.21%, 为光敏化作用, 辣椒红色素的光解效率小于辣椒黄色素。不同色素极性不同, 性质组成各有差别。辣椒黄色素和辣椒红色素在试验使用的高压汞灯主要辐射波长下吸光值有所不同, 此波长下辣椒黄色素吸光值大于辣椒红色素^[18], 反应体系的吸收光谱不同, 光的吸收值影响了百菌清的降解, 因此在环境水体污染治理中要注意区分色素种类。

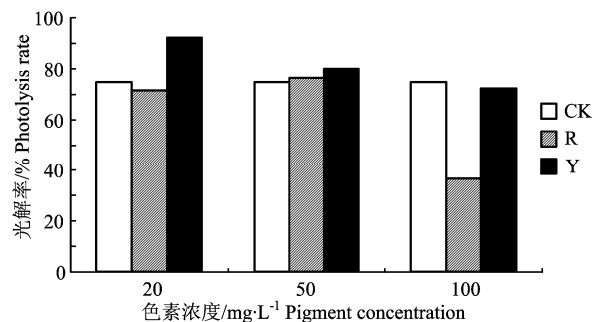


图 3 同一色素浓度下不同色素(辣椒红色素 R、辣椒黄色素 Y、空白对照 CK)对百菌清光解(20 h)的影响

Figure 3 Photolytic efficiency of effects of capsicum pigment types on chlorothalonil (20 h)

3 结论

不同种类辣椒色素对百菌清光解的影响差异很大。辣椒黄色素光降解率高于辣椒红色素。

不同浓度辣椒黄色素对百菌清降解的呈下降趋势, 先敏化后轻微猝灭。

不同浓度辣椒红色素对百菌清降解呈先上升后下降的趋势, 浓度最大是光猝灭作用最强, 中间浓度时呈现轻微的光敏化作用。

参考文献:

- [1] 武占省, 江英, 赵晓梅. 天然辣椒红色素的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2004, 6: 22-25.
- [2] 张银良, 张中义, 王德亮. 影响辣椒红色素稳定性的分析[J]. 食品与机械, 2002(05).
- [3] Kurt-Karakus P B, Teixeira C, Small J, et al. Current-use pesticides in inland lake waters, precipitation, and air from Ontario, Canada [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30(7): 1539-1548.
- [4] Agrawal S G, King W K, Moore J F, et al. Use of industrial byproducts to filter phosphorus and pesticides in golf green drainage water [J]. Journal of Environmental Quality, 2011, 40(4): 1273-1280.
- [5] Adachi A, Okano T. Pesticide residue reduction in selected vegetables using rice-bran[J]. Journal of Health Science, 2006, 52(3):320-323.
- [6] Shi X Z, Guo R J, Takagi K et al. Chlorothalonil degradation by *Ochrobactrum Lupini* Strain TP-D1 and identification of its metabolites[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2011, 27(8): 1755-1764.
- [7] Kwon J W, Armbrust K L. Degradation of Chlorothalonil in irradiated water/sediment systems[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(10): 3651-3657.
- [8] Monadjemi S, El Roz M, Richard C et al. Photoreduction of chlorothalonil fungicide on plant leaf models [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(22): 9582-9589.
- [9] Sakkas V A, Lambropoulou D A, Albanis T A. Study of chlormthalonil photodegradation in natural waters and in the presence of humic substance[J]. Chemosphere, 2002, 48: 939-945.
- [10] Penuela G A, Barceló D. Photodegradation and stability of chlormthalonil in water by solid-phased disk extraction, followed by gas chromatographic techniques[J]. J Chromatogr A, 1988, 823: 81-90.
- [11] Millet M, Palm W U, Zetzsch C. Abiotic degradation of halobenzonitriles: investigation of the photolysis in solution [J]. Exotoxicol Environ Saf, 1996, 41: 44.
- [12] Sakkas V A. Antifouling Paint Biocides[D]. Ioannina: University of Ioannina, 2002.
- [13] Caux P Y, Kent R A, Fan G T, et al. Environmental fate and effects of chlorothalonil: a Canadian perspective[J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 1996, 26:45-93.
- [14] Wallace D F, Hand L H, Oliver R G. The Role of indirect photolysis in limiting the persistence of crop protection products in surface waters[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(3): 575-581.
- [15] 韩晓岚, 胡云峰, 赵学志, 等. 天辣椒红色素的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2010, 04: 20-23.
- [16] 花日茂, 岳永德, 李学德. 几种偶氮染料的光催化降解研究[J]. 安徽农业大学学报, 2000, 27(2): 141-145.
- [17] Lykken L. Role of photosensitizer in alteration of pesticide residues in sunlight [J]. Environmental toxicology of pesticides, 1972.
- [18] 董新荣, 刘仲华, 何新益, 等. 辣椒色素的分离纯化与光学性质的研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(6): 53-56.