

紫外光降解水中5-羟甲基糠醛的特性及机理

狄淼苗, 涂庆会, 陈忠正, 林晓蓉, 李斌, 张媛媛*

(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 为研究紫外 (Ultraviolet, UV) 光降解 5-羟甲基糠醛 (5-Hydroxymethylfurfural, 5-HMF) 的特性及机理, 该研究构建 5-HMF 水模拟体系, 分析紫外光辐射时间、强度、5-HMF 初始质量浓度和光敏剂 (FeSO₄、TiO₂ 和 VB₂) 对 5-HMF 降解的影响; 通过密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 分析 5-HMF 紫外光降解反应性, 并采用超高压液相色谱/四级杆串联飞行时间质谱联用仪鉴定其紫外光降解产物。结果表明: 紫外光辐射时间越长, 强度越大, 5-HMF 的初始质量浓度越小, 降解率越高; 当强度为 400 μW/cm²、辐射时间为 240 min、初始质量浓度为 31.5 mg/L 时, 5-HMF 的降解率最大, 达 83.64%; FeSO₄ 和 TiO₂ 对 5-HMF 的紫外光降解有促进作用, 而 VB₂ 对其有抑制作用; 当 FeSO₄ 和 TiO₂ 的添加浓度和质量分数分别是 1.0 mmol/L 和 0.025% 时, 5-HMF 的降解率最大, 分别为 100.00% 和 76.68% (辐射时间分别为 40、80 min, 强度 400 μW/cm²); DFT 分析结果表明, 5-HMF 的 C=O 键更易受到攻击而降解, C4-C11 和 C1-C8 间的化学键易断裂; 在 UV、UV/FeSO₄、UV/TiO₂ 体系中分别鉴定出 1、2 和 5 种 5-HMF 的降解产物; DFT 分析结果与质谱鉴定结果相吻合。该研究为降低食品中的 5-HMF 提供了理论和应用研究基础。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 紫外; 光降解; 密度泛函理论; 降解产物

文章编号: 1673-9078(2024)05-265-273

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.5.0535

Characteristics and Mechanism of Photodegradation of 5-Hydroxymethylfurfural in Water Induced by Ultraviolet Irradiation

DI Miaomiao, TU Qinghui, CHEN Zhongzheng, LIN Xiaorong, LI Bin, ZHANG Yuanyuan*

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: To explore the characteristics and mechanism of ultraviolet (UV) irradiation-induced photodegradation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), an aqueous simulation system of 5-HMF was constructed, and the effects of UV irradiation time, light intensity, initial mass concentration of 5-HMF and photosensitizers (FeSO₄, TiO₂ and VB₂) on the degradation of 5-HMF were analyzed. The UV photodegradation reactivity of 5-HMF was analyzed by the density functional theory (DFT), and its UV degradation products were identified by an ultra-high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometer. The results showed that the longer the UV irradiation time, the higher

引文格式:

狄淼苗,涂庆会,陈忠正,等.紫外光降解水中5-羟甲基糠醛的特性及机理[J].现代食品科技,2024,40(5):265-273.

DI Miaomiao, TU Qinghui, CHEN Zhongzheng, et al. Characteristics and mechanism of photodegradation of 5-hydroxymethylfurfural in water induced by ultraviolet irradiation [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(5): 265-273.

收稿日期: 2023-05-08

基金项目: 农业农村部农业科技创新条件提升建设工程项目 (2020-440100-012846); “十四五”广东省农业科技创新十大主攻方向“揭榜挂帅”项目 (2023SDZG04)

作者简介: 狄淼苗 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品污染物控制, E-mail: dimiao1997@163.com

通讯作者: 张媛媛 (1983-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全与污染物控制, E-mail: zhangyy@scau.edu.cn

light intensity, the smaller the initial mass concentration of 5-HMF, and the higher the degradation rate. The degradation rate was the highest (83.64%) when the UV irradiation intensity was $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, the radiation time was 240 min and the initial mass concentration was 31.5 mg/L. Both FeSO_4 and TiO_2 promoted the UV-induced degradation of 5-HMF, whilst VB_2 inhibited the degradation of 5-HMF. The degradation rates of 5-HMF were the highest when the added concentrations and mass fractions of FeSO_4 and TiO_2 were 1.0 mmol/L and 0.025%: 100.00% (irradiation time 40 min, light intensity $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) and 76.68% (irradiation time 80 min, light intensity $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$), respectively. The results of DFT analysis showed that the C=O bond of 5-HMF was more susceptible to attack and degradation, and the chemical bonds between C4-C11 and C1-C8 were easily broken. One, two and five degradation products of 5-HMF were identified in the UV, UV/ FeSO_4 and UV/ TiO_2 systems, respectively. The results of DFT analysis were consistent with the results of mass spectrometry identification. This study provides a theoretical and applied research basis for the reduction of 5-HMF in foods.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; ultraviolet; degradation; density functional theory; degradation products

5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, 5-HMF)是一种常见的食品热加工污染物,广泛存在于干果、果脯、中草药、蜂蜜、牛奶、果汁、咖啡、黑蒜等食品中^[1],其在果脯、干果和咖啡中的含量最高分别可达 $409.6 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[2]、 $2\ 136.5 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[3]和 $3\ 000 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[4]。研究表明,5-HMF对人体皮肤、上呼吸道、眼睛和黏膜等会产生刺激作用^[5];具有神经、肝、肾和遗传毒性^[6],对人体有潜在的危害。因此,如何降低食品中的5-HMF含量是食品安全研究领域的热点问题之一。减少食品中5-HMF生成的方法主要有调整食品配方、优化食品加工工艺、改善食品贮藏条件、添加天然提取物等;消除已生成的5-HMF的手段主要包括化学消除、酵母发酵等^[7]。紫外(Ultraviolet, UV)光辐射技术作为一种食品非热杀菌技术,具有操作简单、成本低、能更好地保持食品品质等特点^[8]。近年来,UV光辐射技术也被广泛应用于食品和环境介质中抗生素^[9]、染料^[10]、霉菌毒素^[11]、农药^[12]等多种有机污染物的降解。然而,目前有关5-HMF的紫外光降解规律和相关机理的研究仍鲜有报道。为此,本研究构建5-HMF水模拟体系,考察紫外光辐射时间、强度、5-HMF初始质量浓度和3种光敏剂(FeSO_4 、 TiO_2 和 VB_2)对5-HMF紫外光降解的影响;通过密度泛函理论分析5-HMF紫外光降解反应性;并采用超高压液相色谱/四级杆串联飞行时间质谱联用仪(Ultrahigh Performance Liquid Chromatography Quadrupole Tandem Time-of-flight Mass Spectrometer, UHPLC-Q-TOF-MS)鉴定其紫外光降解产物,从而为后续5-HMF的控制研究提供理论和应用研究支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

5-HMF(色谱纯),美国Sigma-Aldrich公司;二氧化钛(TiO_2)、核黄素(VB_2),中国上海麦克林生化科技有限公司;七水·硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),中国广州化学试剂厂;甲醇、乙腈、甲酸(色谱级),德国Merck公司。

1.2 仪器与设备

紫外光强度计,泰式电子工业股份有限公司;短波紫外灯($\lambda_{\text{max}}=253.7 \text{ nm}$),海宁新阳光照明有限公司;紫外光辐射装置,本实验室自制,由黑色不透光箱($L \times W \times H=120 \text{ cm} \times 30 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$,内部为锡箔纸)、紫外灯和反应皿($\phi \times H=9 \text{ cm} \times 1.8 \text{ cm}$)组成;LC-2030C 3D Plus高效液相色谱仪、InertSustain C_{18} 色谱柱($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$),日本Shimadzu公司;Agilent 6540超高压液相色谱/四级杆串联飞行时间质谱联用仪、色谱柱Eclipse plus C_{18} 柱($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$),美国安捷伦公司;BS 124S/BT 25S电子天平,瑞士Mettler Toledo公司;SB-5200 DTD超声波清洗仪,宁波新芝生物科技股份有限公司;Milli-Q Integral 3纯水机,德国Merck-Millipore公司;SHZ-D III循环水式真空泵,巩义市玉华仪器有限公司;涡旋混合仪,江苏麒麟医用仪器厂; $0.22 \mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 5-HMF储备液的配制

1 000 mg/L 5-HMF 储备液：称取 5-HMF 10 mg（精确到 0.001 g）于 10 mL 容量瓶，用一级水溶解定容，转至棕色样品瓶中于 -18 °C 冰箱保存，后续按实验需要稀释至相应质量浓度。

1.3.2 紫外光辐射处理

将所制备的样品溶液于反应皿中进行紫外光辐射处理，并定时取样，每次取 1 mL，后经 0.22 μm 聚醚砜滤膜过滤，采用高效液相色谱（High Performance Liquid Chromatography, HPLC）检测 5-HMF 的质量浓度。本实验于室温（25±1）°C 下进行。

1.3.3 5-HMF 紫外光降解的影响因素

1.3.3.1 紫外光强度和辐射时间对 5-HMF 降解的影响

配制质量浓度为 63.0 mg/L 的 5-HMF 溶液，分别用强度为 150、280 和 400 μW/cm² 的紫外光进行辐射处理，并分别于 0、30、60、90、120、150、180、210 和 240 min 时取样检测。

1.3.3.2 5-HMF 初始质量浓度对降解的影响

配制质量浓度分别为 31.5、63.0、126.0、252.0 mg/L 的 5-HMF 溶液，在 400 μW/cm² 的紫外光下辐射处理，并分别于 0、30、60、90、120、150、180、210 和 240 min 时取样检测。

1.3.3.3 光敏剂 FeSO₄ 对紫外光降解 5-HMF 的影响

用 63.0 mg/L 的 5-HMF 配制 FeSO₄ 溶液，使 FeSO₄ 的浓度分别为 0.0、0.1、0.2、0.4、0.8 和 1.0 mmol/L，在 400 μW/cm² 的紫外光下辐射处理，并分别于 0、5、10、15、20、25、30、40、50、60、80、100 和 120 min 取样检测。

1.3.3.4 光敏剂 TiO₂ 对紫外光降解 5-HMF 的影响

用 63.0 mg/L 的 5-HMF 溶液配制 TiO₂ 质量分数分别为 0.000%、0.005%、0.010%、0.025% 和 0.050% 的混悬液，在 400 μW/cm² 的紫外光下辐射处理，并分别于 0、10、20、30、40、50、60、80、90、100、150、120、160、180、200 和 240 min 取样检测。

1.3.3.5 光敏剂 VB₂ 对紫外光降解 5-HMF 的影响

用 63.0 mg/L 的 5-HMF 配制 VB₂ 溶液，使 VB₂ 的浓度分别为 0.0、0.1、0.4 和 0.8 mmol/L，在 400 μW/cm² 的紫外光下辐射处理，并分别于 0、40、80、120、160、200 和 240 min 取样检测。

1.3.4 5-HMF 质量浓度测定

5-HMF 质量浓度的 HPLC 分析方法参考卢键媚的方法并略加修改^[13]。分析条件如下：色谱柱为 InertSustain C₁₈；柱温 35 °C；流速为 0.6 mL/min；流动相为甲醇（A）和水（B）；梯度洗脱程序为 0~12 min，10%~62% A；12~13 min，62%~10% A；13~19 min，10% A；检测波长为 284 nm，进样量为 10 μL。采用外标法定量，标准曲线为 $y=167\ 160.04x-8\ 921.46$ ，相关系数为 0.999 9。

1.3.5 量子化学计算

使用 Gaussian 09 软件的密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）计算方法在 B3LYP/6-31G（d,p）水平上对 5-HMF 分子的初始构象进行优化并计算其键长；使用 Multiwfn 程序对分子的中性、阴性和阳性状态的电子密度进行有限差分，计算出福井函数 f^+ 、 f^- 、 f^0 ^[14]；使用 Visual Molecular Dynamic（VMD）程序对福井函数进行可视化处理^[15]。

1.3.6 UHPLC-Q-TOF-MS 鉴定 5-HMF 光降解产物

为分析紫外光及光敏剂作用下 5-HMF 的降解产物，在 400 μW/cm² 的紫外光强度下处理 5-HMF 水溶液（63.0 mg/L）、FeSO₄（1.0 mmol/L）/5-HMF（63.0 mg/L）水溶液、TiO₂（0.025%）/5-HMF（63.0 mg/L）混悬液，处理时间分别为 240、30 和 75 min。（非紫外处理组作为对照）。样品经 0.22 μm 的聚醚砜滤膜过滤后转移至样品瓶中，待采用 UHPLC-Q-TOF-MS 分析降解产物，分析条件参考 Thapa 的方法并稍作修改^[16]。

色谱条件：色谱柱为 EclipsePlus C₁₈（2.1 mm × 100 mm，1.8 μm）；柱温为 40 °C；流动相为乙腈（A）和 0.2% 甲酸水溶液（B）；流速为 0.3 mL/min；进样体积为 5 μL。洗脱梯度程序为 0~5 min，5%~10% A；5~8 min，10%~90% A；10~11 min，90%~5% A；11~15 min，5% A。记录 250~600 nm 紫外可见光谱。

质谱条件：电喷雾 ESI 离子源（正离子模式）；扫描范围 m/z 50~1 000；毛细管电压 4 kV；喷嘴电压 1 kV；碰撞气为 He，碰撞电压 80 V；雾化气和干燥气均为 N₂，干燥气温度 300 °C，流速 8 L/min；雾化器压力 45 psi；鞘气温度 350 °C，流速 10 L/min。

1.3.7 数据处理

$$D = \frac{C_t - C_0}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

D —5-HMF 降解率, %;

t —紫外光辐射时间, min;

C_t —5-HMF 在 t 时间的质量浓度, mg/L;

C_0 —5-HMF 的初始质量浓度, mg/L。

所有实验均重复三次, 实验结果以平均值 \pm 标准差表示。采用 SPSS 26.0 进行方差分析和邓肯多重比较, 显著性水平为 $P=0.05$ 。采用 Origin 2022 软件绘图, 采用 ChemDraw 21.0.0 绘制化合物结构。

2 结果与分析

2.1 紫外光降解5-HMF的影响因素

2.1.1 紫外光辐射时间及强度对5-HMF降解的影响

本研究考察紫外光辐射时间和强度对水模拟体系中 5-HMF 降解的影响。从图 1 可以看出, 紫外光辐射对 5-HMF 具有降解作用, 且 5-HMF 的降解率随紫外光辐射时间的延长而显著提高 ($P<0.05$); 以紫外光强度为 $280 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 为例, 处理 30 min 时, 5-HMF 的降解率为 8.65%; 将处理时间延长至 240 min, 5-HMF 的降解率上升至 52.69%。方差分析结果表明, 紫外光强度对 5-HMF 的降解率也有显著影响 ($P<0.05$), 且紫外光强度越大, 5-HMF 的降解率越高; 当紫外光强度为 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 5-HMF 的降解率最大, 达到 78.86% (紫外光辐射 240 min), 分别是采用 $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $280 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 处理时的 4.10 倍和 1.50 倍。在 Yu 等^[17]报道的紫外光降解 2,4-二氯苯酚和 Li 等^[18]报道的紫外光降解对乙酰氨基酚的研究中, 也有类似的高紫外光强度条件下有机污染物降解率更高的趋势。Lei 等^[19]研究表明, 在紫外光作用下, 有机污染物分子吸收光能, 使基态分子成为激发态分子, 进而发生均裂、异裂、光致电离而导致污染物降解。当增大紫外光强度时, 污染物分子吸收了更多的能量, 降解反应的速率也随之增加, 进而提高了 5-HMF 的降解率^[20]。

2.1.2 5-HMF初始质量浓度对降解的影响

5-HMF 初始质量浓度对降解的影响研究结果表明 (如图 2), 初始质量浓度对 5-HMF 的降解有显著影响 ($P<0.05$), 且随着初始质量浓度的降低, 其降解率提高。当 5-HMF 的初始质量浓度从 252.0 mg/L 降低到 31.5 mg/L, $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的紫外光辐射 240 min 后, 其降解率提高了 0.43 倍, 达到 83.64%。Wang 等^[21]研究发现, 抗生素磺胺甲基噻

啉的初始质量浓度从 100 mg/L 降低至 25 mg/L 时, 其在紫外光作用下的降解率提高了 30.00% (紫外光辐射 30 min)。降低污染物初始质量浓度可以提高其降解率的原因可能是: 在紫外光强度一定的条件下, 污染物分子的降解率与其单位分子接受的光能成正比相关, 当污染物初始质量浓度降低时, 单位体积内聚集的污染物分子数就越少, 单位污染物分子所接受的光能就越高, 从而导致其分解的量就越大, 其降解率也越高^[22]。

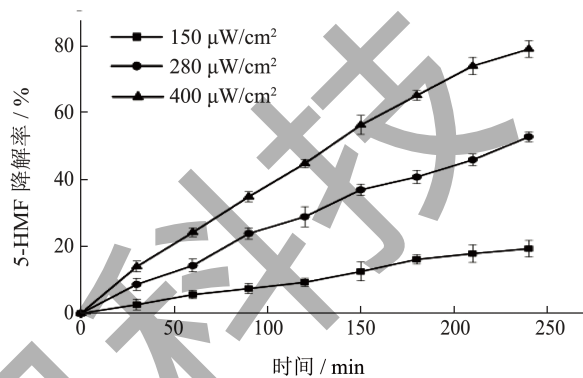


图1 紫外光辐射时间和光强度对5-HMF降解的影响
Fig.1 Effect of UV irradiation time and light intensity on the degradation of 5-HMF

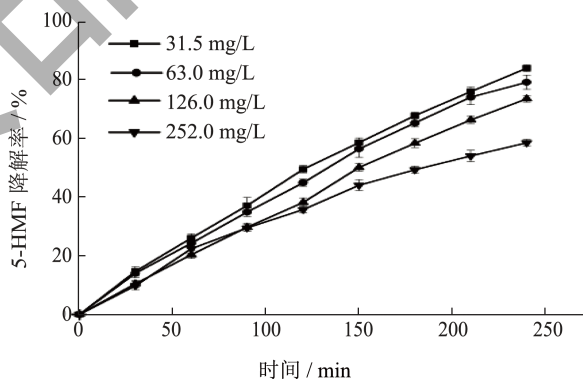


图2 初始质量浓度对5-HMF降解的影响

Fig.2 Effect of initial mass concentration on the degradation of 5-HMF

2.1.3 光敏剂对5-HMF降解的影响

FeSO_4 、 TiO_2 和 VB_2 均是常见的食品添加剂^[23], 作为光敏剂也被用于有机污染物的降解。本研究分析了 FeSO_4 、 TiO_2 和 VB_2 这 3 种常见光敏剂对 5-HMF 紫外光降解的影响, 结果如图 3 所示。方差分析结果表明, FeSO_4 对 5-HMF 的紫外光降解有显著的促进作用 ($P<0.05$); 在 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 紫外光强度下辐射 40 min, 未添加 FeSO_4 时 5-HMF 的降解率仅为 16.23%, 添加 0.2 mmol/L 的 FeSO_4 可使 5-HMF 的降解率提高至 42.80%。随 FeSO_4 浓度的升高, 5-HMF

的降解率提高；当 FeSO_4 的添加浓度从 0.2 mmol/L 提高至 1.0 mmol/L 时，40 min 即可使 5-HMF 的降解率达到 100.00%。郝凤霞等^[24]同样发现了 FeSO_4 对氨基甲酸酯类农药的紫外降解具有促进作用。Wang 等^[25]的研究认为，这可能是由于 FeSO_4 在紫外光作用下产生了活性物种，这些活性物种可与有机污染物发生反应，从而促进了有机污染物的降解；当 FeSO_4 的添加浓度提高时，活性物种浓度增加，使得其降解率提高。

方差分析结果表明， TiO_2 的添加（图 3b）可以有效提高 5-HMF 在紫外光作用下的降解率（ $P < 0.05$ ）：在紫外光强度 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 下辐射 80 min，未添加 TiO_2 时 5-HMF 的降解率仅为 32.17%，添加质量分数为 0.010% 的 TiO_2 可使 5-HMF 的降解率提高至 51.31%。在 TiO_2 添加质量分数为 0.000%~0.025% 的范围内， TiO_2 添加质量分数越大，5-HMF 的降解率越高：当 TiO_2 的添加质量分数从 0.010% 增大至 0.025% 时，5-HMF 的降解率提高了 0.49 倍（紫外光强度 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，辐射 80 min）。这可能是因为， TiO_2 受紫外光辐射后促进羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）、超氧阴离子自由基（ $\text{O}_2^{\cdot-}$ ）等高度反应性的活性物种的产生^[26]，这些活性物种可与 5-HMF 发生反应，从而促进 5-HMF 的降解^[27]。值得注意的是， TiO_2 的添加质量分数增加至 0.050% 时，5-HMF 降解率并无显著提高（ $P \geq 0.05$ ）。类似的规律在 Nguyen 等^[28]采用 UV/ TiO_2 降解 4-氯苯酚的降解中也有报道。这是由于 TiO_2 质量分数过高时，溶液的透光性变差，部分 TiO_2 无法接触到紫外光而影响活性物种的产生，进而影响污染物的降解^[29]。在我国， TiO_2 可以作为着色剂添加到果酱、凉果、干制蔬菜、糖果和果冻等多种食品中，其中凉果中的最大允许使用量为 $10 \text{ g}/\text{kg}$ ^[23]。因此，在食品中添加 TiO_2 并进行紫外光辐射处理是一种潜在可行的 5-HMF 去除方法。

方差分析结果表明， VB_2 对 5-HMF 的紫外光降解（图 3c）具有显著的抑制作用（ $P < 0.05$ ）；且随 VB_2 浓度的升高，5-HMF 的降解率下降。当添加的 VB_2 浓度从 0.1 mmol/L 升高至 0.8 mmol/L 时，5-HMF 的降解率从 64.55% 下降至 15.46%（紫外光强度 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，辐射 240 min）。 VB_2 和 5-HMF 的吸收波长范围相近，在 UV/ VB_2 体系中， VB_2 与 5-HMF 竞争吸收光能，从而影响 5-HMF 的降解^[30]。

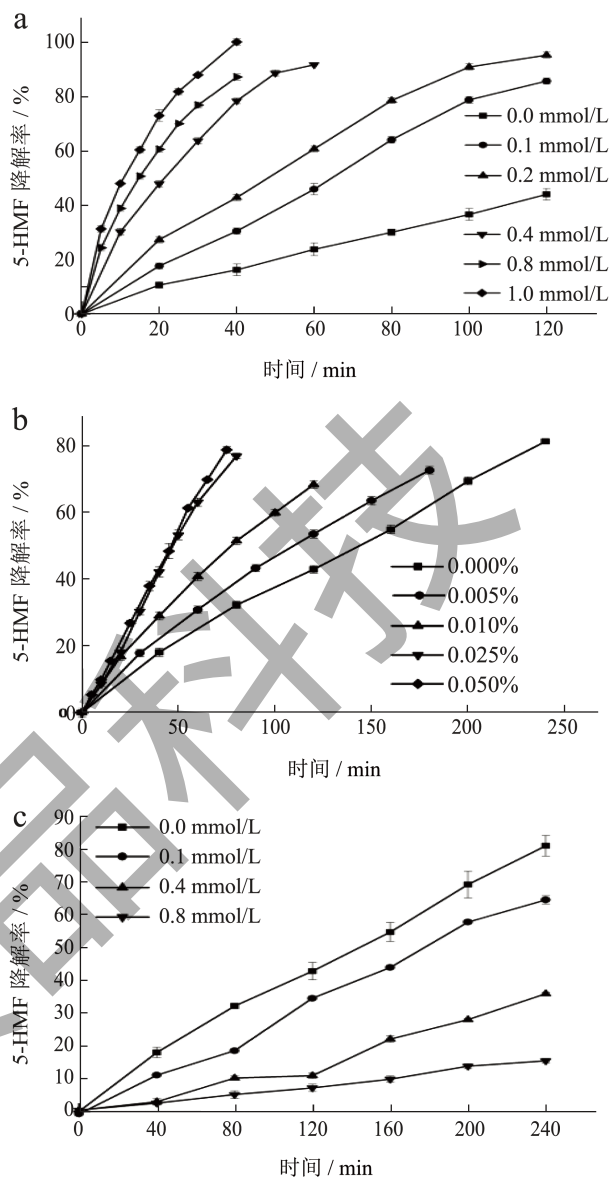


图 3 光敏剂的添加对 5-HMF 降解的影响

Fig.3 Effect of photosensitizer addition on the degradation of 5-HMF

注：(a) FeSO_4 添加体系，(b) TiO_2 添加体系，(c) VB_2 添加体系。

2.2 5-HMF的紫外光降解机理

2.2.1 5-HMF化学反应性分析

为了预测 5-HMF 紫外光降解反应的优先位置，采用 DFT 分析 5-HMF 的活性位点和分子键长。

福井函数是 DFT 的一个重要描述符，通常用于预测自由基反应、亲电反应和亲核反应的反应位点； f^+ 越大的位置越容易被亲核进攻， f^- 越大的位置越容易被亲电进攻， f^0 越大的位置越容易被自由基进攻^[31,32]。本研究通过福井函数预测 5-HMF 紫外光降

解反应的活性位点,量子化学计算结果和VMD可视化分析结果分别如表1和图4所示。C11、O13号位的 f^+ 高于其它位点,表明5-HMF的C=O键更易被亲核攻击;C1、C2、C4、O13号位的 f^- 高于其它位点,表明5-HMF的C=O键、呋喃环的C=C键更易被亲电攻击;C11、O13号位的 f^0 高于其它位点,表明5-HMF的C=O键更容易受到自由基攻击。以上分析结果表明,5-HMF的C=O最易受到攻击而发生降解。

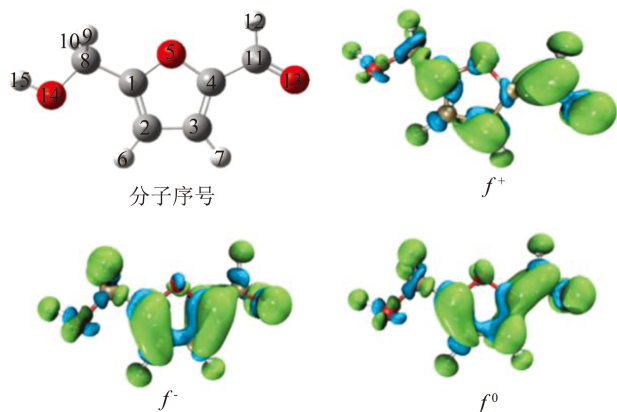


图4 5-HMF的化学结构和福井指数

Fig.4 Chemical structure and Fukui index of 5-HMF

化学键长可以反映分子中的易断裂部位,一般规律是:键长越长,化学键越不稳定,越易断裂。本文采用DFT/B3LYP/6-31G(d,p)计算了5-HMF分子的化学键长,结果如表2所示,5-HMF分子结构中C4-C11和C1-C8之间的化学键长最大,说明上述键位易断裂。

2.2.2 5-HMF的降解产物和降解途径

采用UHPLC-Q-TOF-MS鉴定5-HMF的紫外光降解产物,结果表明,经UV、UV/FeSO₄、UV/TiO₂处理后,5-HMF的降解产物分别有1、2和5种;利用分子特征查找技术获得降解产物的保留时间、分子离子质荷比和分子式等信息,结果如表3所示。根据所确定的5-HMF降解产物结构并结合文献信息,提出紫外光作用下5-HMF在3种体系中的降解途径如图5所示。

在UV作用下,5-HMF经紫外光辐射处理后被光电子攻击,其醛基碳与呋喃环间相连的碳碳共价键(C4-C11)均裂(图5a,途径1),形成5-羟甲基自由基,该自由基得到电子重新形成共价键后生成糠醇(P1)。这一结果表明,5-HMF的C4-C11键不稳定,在紫外作用下易发生断裂而降解,这与DFT计算结果相吻合。在UV/FeSO₄体系中,5-HMF

也可经途径1生成P1;在硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)等自由基的作用下,P1中的羟甲基进一步被氧化成醛基(途径2),生成P2。在UV/TiO₂体系中,5-HMF同样可经途径1生成P1;此外,5-HMF的醛基在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下发生加成反应(途径3),生成P3,P3在 $\cdot\text{OH}$ 或O₂ \cdot^- 的作用下氧化生成P6;另一方面,5-HMF的醛基在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下也可以发生 α -C羟基化(途径4),进而生成P4,在 $\cdot\text{OH}$ 或O₂ \cdot^- 的作用下,P4的羟基进一步氧化为醛基生成P5,P5醛基碳被 $\cdot\text{OH}$ 进攻生成P6,该产物在CoO_x-CeO₂作为催化剂的5-HMF反应体系中也有报道^[33]。上述结果表明,醛基是5-HMF降解的重要活性位点,这与DFT分析结果一致。

表1 5-HMF的福井指数

Table 1 Fukui index of 5-HMF

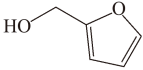
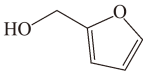
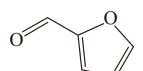
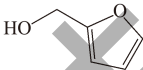
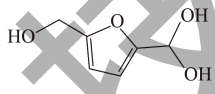
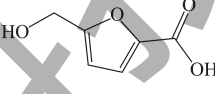
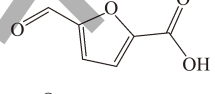
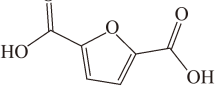
原子序号	f^+	f^-	f^0
1C	0.094 7	0.116 2	0.103 5
2C	0.055 4	0.101 9	0.078 7
3C	0.111 7	0.082 3	0.097 0
4C	0.052 4	0.129 0	0.090 7
5O	0.060 7	0.045 6	0.053 2
6H	0.040 8	0.048 7	0.044 7
7H	0.050 0	0.044 8	0.047 4
8C	0.024 6	0.033 6	0.029 1
9H	0.031 4	0.048 3	0.039 9
10H	0.035 9	0.050 5	0.043 2
11C	0.158 5	0.051 0	0.104 7
12H	0.070 8	0.042 2	0.056 5
13O	0.168 2	0.136 6	0.152 4
14O	0.018 0	0.038 7	0.028 3
15H	0.027 0	0.030 7	0.028 9

表2 DFT/B3LYP/6-31G(d,p)水平上5-HMF的键长

Table 2 Bond lengths of 5-HMF at the DFT/B3LYP/6-31G(d, p) level

化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)
C1-C2	1.345 9	C4-C11	1.540 0
C1-O5	1.455 6	C8-H9	1.070 0
C1-C8	1.540 0	C8-H10	1.070 0
C2-C3	1.507 2	C8-O14	1.430 0
C2-H6	1.070 0	C11-H12	1.070 0
C3-C4	1.345 9	C11-O13	1.258 4
C3-H7	1.070 0	O14-H15	0.960 0
C4-O5	1.455 6		

表 3 UV、UV/FeSO₄和UV/TiO₂作用下5-HMF的降解产物
Table 3 Degradation products of 5-HMF under UV, UV/FeSO₄ and UV/TiO₂

体系	化合物	保留时间/min	分子离子质荷比 (<i>m/z</i>)	分子式	结构式
UV	P1	2.470	99.044 2	C ₅ H ₆ O ₂	
UV/FeSO ₄	P1	2.446	99.008 0	C ₅ H ₆ O ₂	
	P2	0.986	97.028 5	C ₅ H ₄ O ₂	
UV/TiO ₂	P1	2.486	99.044 2	C ₅ H ₆ O ₂	
	P3	1.434	145.049 7	C ₆ H ₈ O ₄	
	P4	11.382	143.958 9	C ₆ H ₆ O ₄	
	P5	0.776	141.958 6	C ₆ H ₄ O ₄	
	P6	8.410	158.153 3	C ₆ H ₄ O ₅	

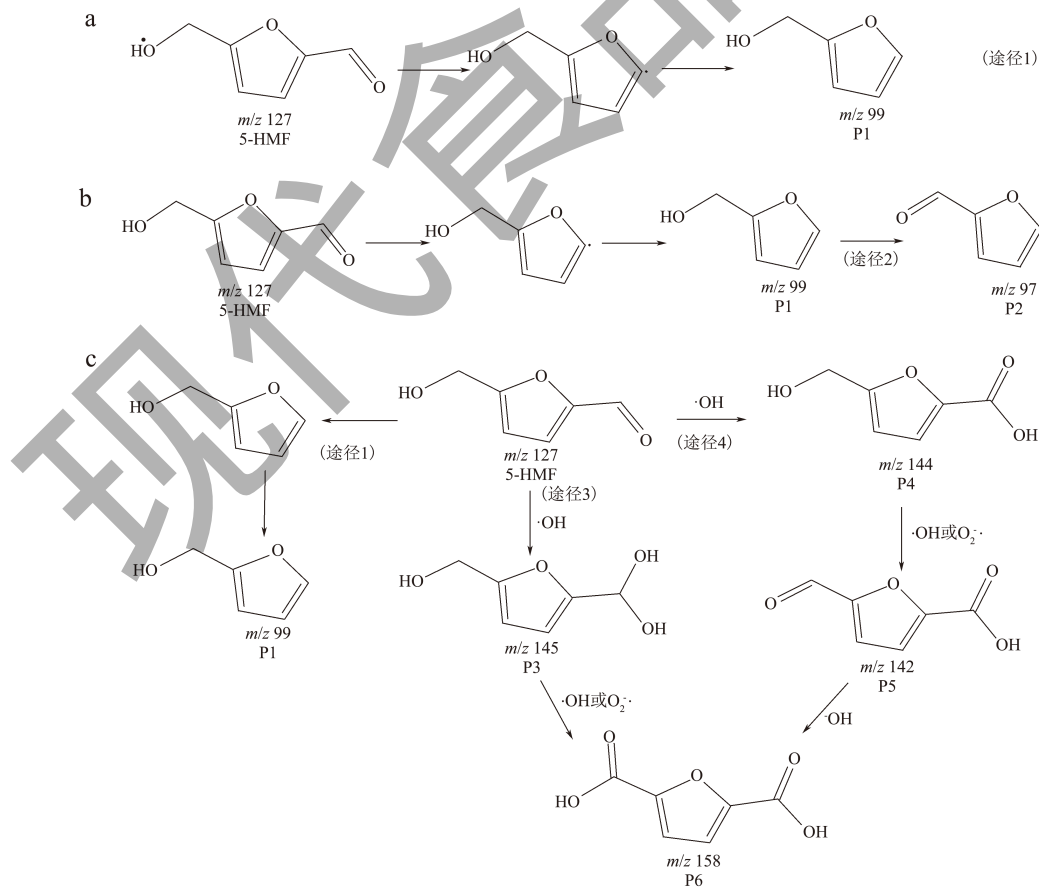


图 5 UV (a) 、UV/FeSO₄ (b) 、UV/TiO₂ (c) 作用下 5-HMF 的降解路径
Fig.5 Degradation pathway of 5-HMF under UV (a), UV/FeSO₄ (b) and UV/TiO₂ (c)

比较3个体系中5-HMF的降解途径可知,在单独UV体系中,5-HMF的降解仅仅依赖于光电子的攻击,降解途径单一;而UV/FeSO₄和UV/TiO₂体系中,除了光电子攻击外,5-HMF的降解还受到·SO₄⁻、·OH和O₂⁻·等自由基的作用而发生加成、氧化反应,这有利于提高5-HMF的降解效率。

3 结论

本文系统研究了紫外光降解5-HMF的影响因素,并从降解反应性和降解产物两方面分析其降解机理,得出如下结论:紫外光辐射可有效降解水模拟体系中的5-HMF。在本研究条件下,紫外光辐射时间、紫外光强度、5-HMF初始质量浓度均会影响5-HMF的降解率($P < 0.05$),延长辐射时间、增大紫外光强度、降低5-HMF初始质量浓度可提高其降解率。光敏剂FeSO₄和TiO₂对5-HMF的紫外光降解均有促进作用,而VB₂对5-HMF的紫外光降解有抑制作用。DFT分析结果表明,5-HMF的C=O键更易受到攻击而发生降解,C4-C11和C1-C8之间的化学键易断裂;在UV、UV/FeSO₄、UV/TiO₂体系中分别鉴定出了5-HMF的1、2和5种降解产物;并提出5-HMF的光降解途径为C-C键断裂和自由基加成、氧化反应。本研究为减少食品中的5-HMF提供了理论和应用研究基础。

参考文献

- [1] 赵玲,周臣清,朱婉清,等.5-羟甲基糠醛的生物安全性和生物活性研究进展[J].食品工业科技,2016,37(11):372-377.
- [2] ZHANG H, WEI L, LIU J, et al. Detection of 5-hydroxymethyl-2-furfural levels in selected chinese foods by ultra-high-performance liquid chromatograph analytical method [J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(1): 181-188.
- [3] AKTAG I G, GOKMEN V. A survey of the occurrence of alpha-dicarbonyl compounds and 5-hydroxymethylfurfural in dried fruits, fruit juices, puree and concentrates [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 91: 103523.
- [4] CZERWONKA M, OPILKA J, TOKARZ A. Evaluation of 5-hydroxymethylfurfural content in non-alcoholic drinks [J]. European Food Research and Technology, 2018, 244(1): 11-18.
- [5] 欧隽滢,江楷煜,高瑜悦,等.3种添加物抑制模拟体系中羟甲基糠醛(HMF)的形成[J].现代食品科技,2021, 37(7):286-293.
- [6] PASTORIZA D, ALVAREZ J, VEGVARI A, et al. Relationship between HMF intake and SMF formation *in vivo*: an animal and human study [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2017, 61(3): 9.
- [7] LEE C H, CHEN K T, LIN J A, et al. Recent advances in processing technology to reduce 5-hydroxymethylfurfural in foods [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 93: 271-280.
- [8] LIN W, ZHANG X, LI P, et al. Ultraviolet photolysis of metformin: mechanisms of environmental factors, identification of intermediates, and density functional theory calculations [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(24): 17043-17053.
- [9] ZHOU X, LIU D, ZHANG Y, et al. Degradation mechanism and kinetic modeling for UV/peroxydisulfate treatment of penicillin antibiotics [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 93-101.
- [10] MATAFONOVA G, BATOEV V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: a review [J]. Water Research, 2018, 132: 177-189.
- [11] DENG L Z, TAO Y, MUJUMDAR A S, et al. Recent advances in non-thermal decontamination technologies for microorganisms and mycotoxins in low-moisture foods [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 106: 104-112.
- [12] MARTINEZ N L, HODAIFA G, VIVES S R, et al. Photodegradation of phytosanitary molecules present in virgin olive oil [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 2009, 203(1): 1-6.
- [13] 卢键媚,林晓蓉,陈忠正,等.反应条件对糖-酸反应体系中3-脱氧葡萄糖醛酮及5-羟甲基糠醛形成的影响[J].食品工业科技,2022,43(2):93-100.
- [14] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [15] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [16] THAPA I, MULLEN B, SALEEM A, et al. Efficient green catalysis for the conversion of fructose to levulinic acid [J]. Applied Catalysis A: general, 2017, 539: 70-79.
- [17] YU X, CABOOTER D, DEWIL R. Effects of process variables and kinetics on the degradation of 2,4-dichlorophenol using advanced reduction processes (ARP) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 81-88.
- [18] LI J, ZHOU S, LIM M, et al. Mechanism insight of acetaminophen degradation by the UV/chlorine process: kinetics, intermediates, and toxicity assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(24): 25012-25025.
- [19] LEI X, LEI Y, ZHANG X, et al. Treating disinfection byproducts with UV or solar irradiation and in UV advanced

- oxidation processes: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124435.
- [20] YU X, CABOOTER D, DEWIL R. Efficiency and mechanism of diclofenac degradation by sulfite/UV advanced reduction processes (ARPs) [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 65-74.
- [21] WANG B, FU T, AN B, et al. UV light-assisted persulfate activation by Cu₀-Cu₂O for the degradation of sulfamerazine [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117321.
- [22] HUANG Y, BU L, WU Y, et al. Degradation of contaminants of emerging concern in UV/Sodium percarbonate process: kinetic understanding of carbonate radical and energy consumption evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 135995.
- [23] GB 2760-2014 食品添加剂使用标准[S].
- [24] 郝凤霞,何金兰,李鹏,等. Fenton氧化降解水中几种氨基甲酸酯类农药的试验研究[J].*应用化工*,2020, 49(7): 1623-1629.
- [25] WANG X, WANG S, YAN Y, et al. The degradation of alternaria mycotoxins by dielectric barrier discharge cold plasma [J]. *Food Control*, 2020, 117: 107333.
- [26] WANG J L, WANG S Z. Reactive species in advanced oxidation processes: formation, identification and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126158.
- [27] HUI K C, SUHAIMI H, SAMBUDI N S. Electrospun-based TiO₂ nanofibers for organic pollutant photodegradation: a comprehensive review [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2022, 38(6): 641-668.
- [28] NGUYEN A T, JUANG R S. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H₂O₂ and TiO₂ in aqueous suspensions under UV irradiation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 147: 271-277.
- [29] CHIOU C H, WU C Y, JUANG R S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139(2): 322-329.
- [30] 尹春玲,胡乐乾,杨喜平,等. 高效液相色谱法结合二阶校正方法用于复合维生素B三组分的同时定量测定[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*,2007,118(4):41-44.
- [31] WEI Y, LU G, XIE D, et al. Degradation of enrofloxacin in aqueous by DBD plasma and UV: degradation performance, mechanism and toxicity assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431(3): 133360.
- [32] LIU Z, LAN H, WANG Y, et al. Highly efficient degradation of bisphenol a with persulfate activated by vacuum-ultraviolet/ultraviolet light (VUV/UV): experiments and theoretical calculations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132485.
- [33] JIN M, YU L, CHEN H, et al. Base-free selective conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a CoO_x-CeO₂ catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2021, 367: 2-8.