

防晒剂对氨基苯甲酸在硝酸根溶液中的光解研究

孟翠, 季跃飞, 曾超, 杨曦*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210046)

摘要: 以氙灯为模拟太阳光光源, 研究了防晒剂分子对氨基苯甲酸(PABA)在硝酸根溶液中的光解, 探讨了 pH 值、硝酸根离子的浓度和天然水体中广泛存在的腐殖质浓度对防晒剂 PABA 光解速率的影响. 结果表明, PABA 在硝酸根溶液中的光解反应符合一级动力学规律, PABA 的光化学反应速率随硝酸根离子浓度的提高显著增大, 其速率常数可由 0.0022 min^{-1} 增至 0.0179 min^{-1} ; 提高溶液 pH 能促进 PABA 的间接光解, 而加入 Suwannee 河腐殖酸(SRHA)和富里酸(SRFA)对 PABA 的间接光解产生抑制作用. 采用甲醇和异丙醇作为自由基分子探针鉴定了 $\cdot\text{OH}$ 在 PABA 光解过程中起了重要作用, 采用 SPE-LC-MS 方法鉴定了 PABA 的光解产物, 并提出了 PABA 在硝酸根溶液中可能的光解途径.

关键词: 防晒剂; 对氨基苯甲酸; 光解; 硝酸根; 活性氧

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2549-05

Photodegradation of UV Filter PABA in Nitrate Solution

MENG Cui, JI Yue-fei, ZENG Chao, YANG Xi

(State key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: The aqueous photolysis of a UV filter *p*-aminobenzoic acid (PABA) using Xe lamp as simulated solar irradiation source was investigated in the presence of nitrate ions. The effects of pH, concentration of nitrate ions and concentration of humic substance in natural water on the photodegradation of PABA were studied. The results showed that photodegradation of PABA in nitrate solution followed the first order kinetics. The increasing concentration of nitrate ion increased favored the photodegradation of PABA, of which the first order constant increased from 0.0022 min^{-1} to 0.0179 min^{-1} . The photodegradation of PABA promoted with the increase of pH while the increasing concentration of humic substance showed inhibiting effect. Hydroxyl radicals determined by the molecular probe method played a very important role in the photolysis process of PABA. Photoproducts upon irradiation of PABA in nitrate solution were isolated by means of solid-phase extraction (SPE) and identified by LC-MS techniques. The probable photoinduced degradation pathways in nitrate solution were proposed.

Key words: UV filter; *p*-aminobenzoic acid(PABA); photodegradation; nitrate ion; reactive oxygen species

防晒剂又称紫外滤光剂, 通过对 UVA 或 UVB 光子的吸收、反射和散射, 在一定程度上起到对紫外线辐射的阻断作用. 防晒剂已广泛应用于护肤、护发、织物处理及洗涤剂等产品^[1]. 这些产品的大量使用所引起的环境问题逐渐显露, 防晒剂已经成为一类新型污染物^[2~4]. 防晒剂化合物多为含有单环或多环的不饱和有机芳香类化合物, 具有光化学活性, 目前大量的研究仅从光稳定性角度出发考察防晒剂化合物, 而对于防晒剂进入环境介质后可能发生的各种光化学转化机制缺乏必要的研究.

硝酸根广泛存在于水环境^[5], 具有光化学活性, 阳光辐射下可光解生成 $\cdot\text{NO}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性中间体, 引发芳香族有机物的硝化、亚硝化和氧化反应, 对有机污染物的环境归趋和生态风险具有重要影响^[6]. 本研究主要分析了一种防晒剂分子对氨基苯甲酸(PABA)在硝酸根溶液中的光解, 考察了硝酸根离子浓度、腐殖质浓度对其光解行为的影响, 探讨了 $\cdot\text{OH}$ 在对氨基苯甲酸光解过程中的重要作用, 并

鉴定了在硝酸根条件下对氨基苯甲酸的光解产物, 提出了可能的光解途径, 以期深入了解防晒剂的环境归趋和全面评价其生态风险提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料

PABA(对氨基苯甲酸, 纯度 $\geq 98\%$), 购自 Sigma-Aldrich 公司; 甲醇(色谱纯), 购自 Tedia 公司; Suwannee 河腐殖酸(SRHA)和富里酸(SRFA), 购自国际腐殖质协会(IHSS); Milli-Q 超纯水(Millipore, $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 乙酸(色谱纯), 购自 Tedia 公司; Supelclean ENVI-18 小柱, 购自 Supelco 公司; 其余试剂均为分析纯.

收稿日期: 2010-10-22; 修订日期: 2010-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(20977045); 近海海洋环境国家重点实验室开放课题项目(MELRS0921)

作者简介: 孟翠(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: mengcui6@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yangxi@nju.edu.cn

1.2 仪器

光化学反应器(NDC-2 型,配1 000 W 氙灯,南京胥江机电厂);高效液相色谱仪(HPLC, Agilent 1100,美国);液相质谱联用仪(LC-MS, Finnigan LCQ Advantage MAX, 美国);固相萃取装置(Supleco, 美国);精密 pH 计(Sartorius PB-10, 德国);TOC 分析仪(Shimadzu 2200, 日本)

1.3 实验方法

光化学反应器由一双层玻璃冷阱和玻璃反应器构成.1 000 W 氙灯置于玻璃冷阱内部.冷阱外侧放置石英试管,氙灯预热 10 min 后,将盛有 50 mL 样品溶液的石英试管放置在固定位置,定时取样 1 mL;待高效液相色谱分析.

1.4 分析方法

采用 HPLC 分析 PABA 的浓度.分析条件:Agilent TC-C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, i. d., 5 μm),流动相为甲醇/水 = 20/80(体积比,加 0.5% HAc),流速为 1.0 mL/min,检测波长为 282 nm,进样量为 10 μL.

光解产物的萃取和鉴定:将光照 6 h 后的 50 mL 反应溶液通过固相萃取装置分离萃取.依次用 5 mL 的甲醇和 10 mL 超纯水活化固相萃取柱 ENVI-18,然后将 50 mL 反应溶液转移至固相萃取柱中分离萃取,用 2 mL 超纯水洗涤后,用 2 mL 甲醇洗脱,最终对洗脱液进行 LC-MS 鉴定分析. LC-MS 分析条件:eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(150 mm × 2.1 mm, i. d., 5 μm)流动相为甲醇/水 = 40/60(体积比,加 0.5% HAc),流速为 0.2 mL/min;离子源为-ESI 源;喷雾电压为 4500 V;毛细血管温度为 300 ℃;进样量为 10 μL.

1.5 动力学计算

PABA 的光降解反应符合一级反应动力学方程: $\ln(c/c_0) = -kt$,式中 k 为光解速率常数, c_0 为 PABA 的初始浓度, c 为 t 时刻 PABA 的剩余浓度;光解半衰期以 $t_{1/2}$ 表示, $t_{1/2} = 0.693/k$.

2 结果与讨论

2.1 PABA 的直接光解动力学

初始浓度为 10 mg/L 的 PABA 水溶液在1 000 W 氙灯照射 4 h 后,直接光解转化率为 40.8%.且直接光解反应符合一级动力学方程,其反应速率常数为 0.002 2 min⁻¹,半衰期 $t_{1/2}$ 为 315 min.在 PABA 的暗反应对照实验中,没有发现 PABA 光解损耗,表明水解或热力学对 PABA 的光解反应没有影响.

对于有酸碱平衡的有机物,pH 值能够改变其在水体中存在的形态,从而改变其吸收光谱,进而显著影响有机物在天然水体中的直接光解^[7].本实验研究了浓度为 10 mg/L 的 PABA 在 pH 值为 3.0、7.0、9.0 的缓冲溶液中的直接光解.其光解反应符合一级动力学规律,速率常数分别为0.000 9、0.004 3、0.009 4 min⁻¹.可见,随着溶液的 pH 值增大,PABA 的直接光解速率增大.原因可能是随着溶液 pH 的增大,PABA 更多的以离子形态存在($pK_a = 4.67^{[8]}$),而 PABA 阴离子的光化学活性高于其分子形态^[9].

2.2 PABA 的间接光解动力学

2.2.1 硝酸根浓度的影响

硝酸根广泛存在于天然水体中,其环境浓度与地理位置和农业活动有着密切联系,一般为 10⁻³ ~ 10⁻⁵ mol/L^[10].Zafiriou 等^[11]的研究表明,水环境中的硝酸根离子具有光化学活性,对天然水体中污染物质的光降解起到了重要的作用.本实验研究了初始浓度为 10 mg/L 的 PABA 在不同浓度硝酸根溶液中的光降解动力学情况.结果如表 1 所示.由表 1 可见,PABA 在不同浓度的硝酸根溶液中的光降解反应均符合一级动力学规律.随着硝酸根离子浓度的增大,PABA 的光解速率不断增快.有研究表明^[11],在去离子水和天然水体中,NO₃⁻ 浓度与光解产生的·OH 稳态浓度呈线性正相关.所以硝酸根离子浓度的增大会光诱导产生更多的·OH 和·NO₂,而·OH 和·NO₂ 会参与 PABA 的光解反应,这和随后的产物分析结论相一致.

表 1 PABA 在不同浓度硝酸根溶液中的光降解动力学 (n = 8)

Table 1 Kinetics of PABA photolysis induced by nitrate ions of various concentrations (n = 8)			
$c_{NO_3^-}/mmol \cdot L^{-1}$	$k \times 10^3/min^{-1}$	$t_{1/2}/min$	r^2
0	2.2	315	0.99
0.4	10.1	68	0.98
0.8	13.6	50	0.99
2.0	17.5	39	0.99
4.0	17.9	38	0.98

2.2.2 pH 值的影响

实验证明,在硝酸根浓度为 0.8 mmol/L、PABA 初始浓度为 10 mg/L 的条件下,PABA 在纯水体系以及 pH 为 3.0、7.0、9.0 的缓冲体系中,其光解均符合一级动力学方程,速率常数分别为 0.013 6、0.002 5、0.021 3、0.02 6 min⁻¹(图 1).可见,随着

溶液 pH 值增大,PABA 光解速率增大. 这可能是因为随着 pH 值的升高,PABA 更多地以离子形态存在 ($pK_a = 4.67$), 羰基上氧原子的负电荷增加了苯环上的电子云密度,有利于亲电性的羟基进攻苯环而发生光化学转化^[12].

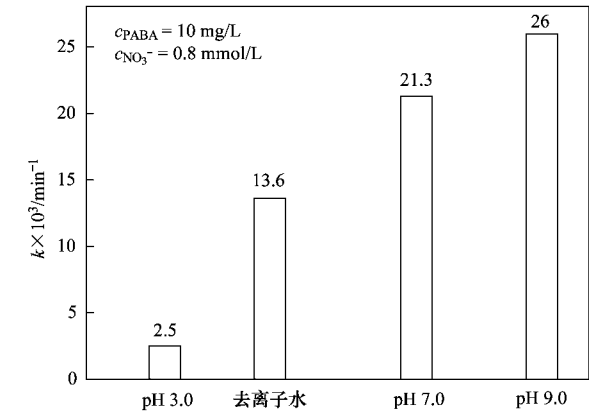


图 1 不同 pH 条件下 PABA 在硝酸根溶液中的光解反应速率常数

Fig. 1 Kinetic rate constants of PABA photodegradation under different pH in nitrate solution

2.2.3 腐殖质的影响

腐殖质是天然溶解有机质的重要组成部分,环境浓度(以 C 计)达 0.3 ~ 30 mg/L,天然腐殖质具有光化学活性,可以吸收太阳光辐射生成各种活性中间体引发天然水体的光化学反应,也可作为光敏化剂诱发有机物的光化学降解,从而影响水环境中有机污染物的归趋^[13~15]. 本实验中研究了 Suwannee 河腐殖酸(SRHA)和富里酸(SRFA)对 PABA 在硝酸根溶液中的光降解的影响. 在硝酸根浓度为 0.8 mmol/L 的溶液中,不同浓度的 SRHA 和 SRFA 对 10 mg/L 的 PABA 的光降解的影响如图 2 所示. 结果表明当向硝酸根溶液中分别加入 SRHA 和 SRFA 后,PABA 的光解速率均降低,且随着腐殖质浓度的增大,PABA 的光解速率显著降低. 但加入 SRHA 和 SRFA 后,PABA 的光解过程仍符合一级反应动力学规律,其动力学反应速率常数 k 、 r^2 见表 2.

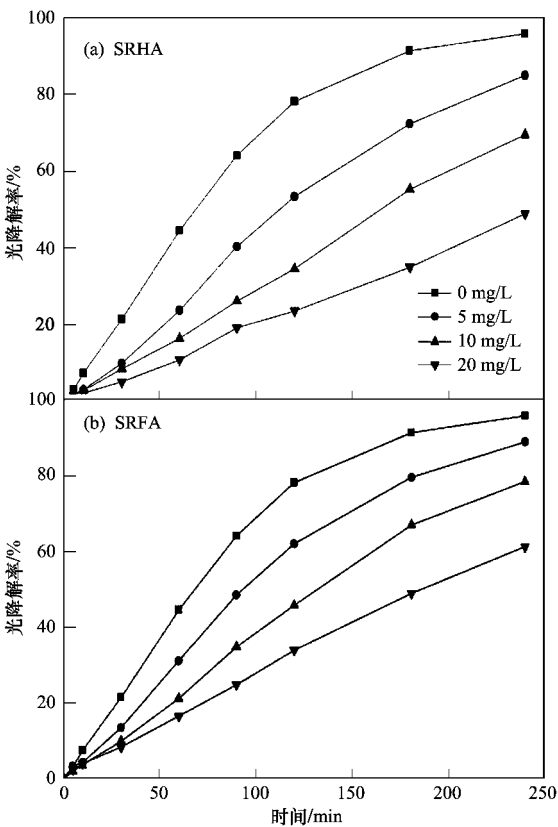


图 2 腐殖质浓度对 PABA 的光降解率的影响

Fig. 2 Effects of humic substance concentration on the PABA photodegradation

SRHA 抑制了 PABA 的光解反应速率,可能原因是 SRHA 具有内滤作用,使 PABA 和 NO_3^- 吸收的光子量减少,从而影响 PABA 的光解作用和 $\cdot\text{OH}$ 的产率;同时,SRHA 可能对硝酸根离子光照后产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有淬灭效应^[16].

SRFA 的氧元素含量及 O/C 值、羧基含量均高于 SRHA^[17]. 由于这些指标都与发色基团有关,因此,对比于 SRHA,SRFA 可能对 PABA 光降解有更多的光诱导促进作用. 有研究表明^[18] SRFA 光敏诱导降解有机污染物主要以能量转移为主. 但实验中 SRFA 同样抑制了 PABA 的光降解速率,这可能是因为光解液中溶解氧消耗了三重激发态的 $^3\text{SRFA}^*$

表 2 腐殖质浓度对 PABA 在硝酸根溶液中光解速率的影响 (n = 8)

Table 2 Influence of humic substance on the photolysis reaction constant of PABA in the 8 mmol · L ⁻¹ nitrate solution (n = 8)					
<i>c</i> _{SRHA} /mg · L ⁻¹			<i>c</i> _{SRFA} /mg · L ⁻¹		
	<i>k</i> × 10 ³ /min ⁻¹	<i>r</i> ²		<i>k</i> × 10 ³ /min ⁻¹	<i>r</i> ²
0	13.6	0.99	0	13.6	0.99
5	7.2	0.97	5	8.7	0.99
10	4.5	0.97	10	5.9	0.98
20	2.6	0.98	20	3.7	0.99

含量,阻碍了³SRFA* 把能量有效的传递给 PABA,从而抑制了 PABA 的直接光降解反应^[19,20]. 其确切的机制还需要进一步的研究.

2.3 ·OH的鉴定

有机物的光催化降解过程中,活性氧物质 ROS (如¹O₂、·OH、O₂^{·-})起着很重要的作用^[21]. 但是水溶液中·OH的稳态浓度低,寿命短,难以直接测定. 一般借助分子探针物质与羟基反应生成稳定的或持久的产物进行间接测定,利用产物的富集或探针物质的减少来反映活性氧物种信息^[22]. 甲醇和异丙醇作为·OH典型的淬灭剂,其与·OH的反应速率常数分别为 $0.97 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $1.9 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[23].

本实验中采用甲醇和异丙醇作为分子探针来鉴定硝酸根溶液体系在光照后是否存在·OH并影响 PABA 光降解过程. 结果如图 3 所示,PABA 在硝酸根溶液中光照射 4 h 降解率为 96%,当向硝酸根溶液中加入过量的甲醇和异丙醇后 PABA 的光降解率分别降低了 40% 和 45%. 表明硝酸根在光照的作用下产生·OH,并在 PABA 的光降解过程中起了主导作用.

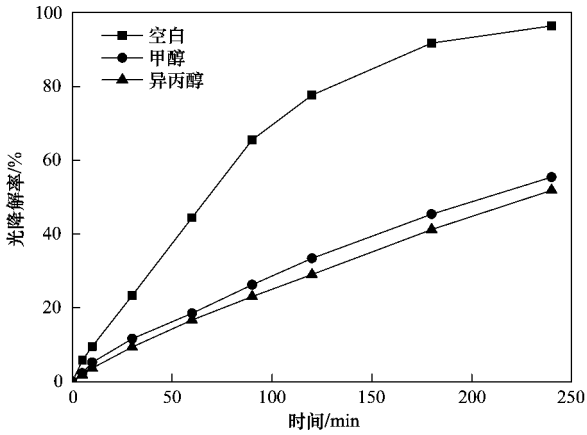


图 3 甲醇和异丙醇对 PABA 在硝酸根溶液中光解的淬灭效应
Fig. 3 Quenching effect of methanol and isopropanol on photolysis of PABA in the nitrate solution

2.4 光解产物的鉴定

实验中采用 LC-MS 方法鉴定 PABA 在硝酸根溶液中的光解产物,如图 4 所示. 根据质谱信息,推测了 PABA 在硝酸根溶液中光解的主要可能产物,其结构见表 3.

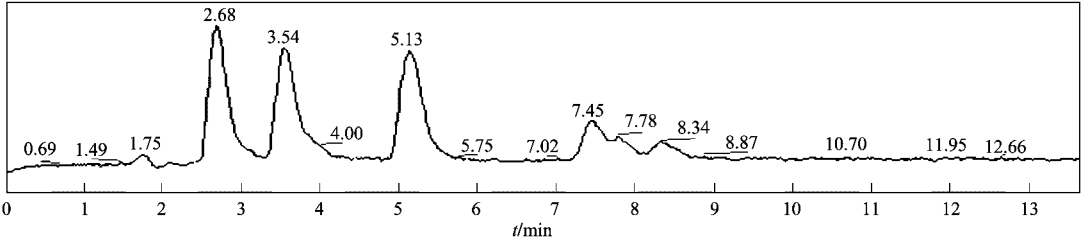


图 4 PABA 的光解产物总离子色谱图
Fig. 4 TIC of PABA photodegradation products in nitrate solution

表 3 PABA 在硝酸根溶液中光解产物的 LC/MS 分析结果			
Table 3 LC/MS analysis results for PABA photoproducts in nitrate solution			
编号	保留时间/min	主要质谱碎片 <i>m/z</i>	
I	2.68	153 [M-H] ⁻ , 109[M-COOH] ⁻	
II	3.54	137 [M-H] ⁻ , 93[M-COOH] ⁻	
III	5.13	181 [M-H] ⁻ , 137[M-COOH] ⁻	
IV	7.45	182 [M-H] ⁻ , 138[M-COOH] ⁻	

PABA 在硝酸根溶液中可能的光解途径如图 5 所示. 硝酸根在光照的作用下,首先生成·OH和·NO₂等活性氧物质,·OH取代 PABA 上的—NH₂生成芳香族取代衍生物 II;·NO₂进攻 PABA 的苯环,生成相应的加成产物 III,产物 II 在·OH和·NO₂的作用下进一步生成芳香族加成产物 I 和产物 IV.

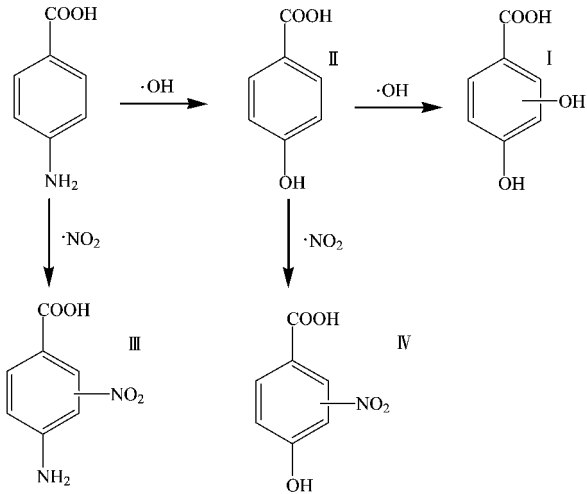


图 5 PABA 在硝酸根溶液中的可能的光解途径
Fig. 5 Probable photodegradation pathways of PABA in the presence of nitrate ion

3 结论

(1) 防晒剂对氨基苯甲酸的直接光解反应符合一级反应动力学规律. 当 pH 升高时, 其光解速率增大. PABA 在硝酸根溶液中的间接光解反应符合一级反应动力学规律. 提高 pH 值和硝酸根浓度有利于 PABA 的光解.

(2) 水体腐殖质 SRFA 和 SRHA 均抑制了 PABA 在硝酸根溶液中的光解, 且反应符合一级反应动力学规律. 硝酸根溶液在光照的条件下会生成活性很强的羟基自由基, 可以作用于 PABA 分子的苯环, 生成一系列的芳香族衍生物.

参考文献:

- [1] Silvia Díaz-Cruz M, Llorca M, Barcelo D, *et al.* Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2008, **27** (10):873-887.
- [2] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al.* The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 2006, **313** (5790):1072-1077.
- [3] Poiger T, Buser H R, Balmer M E, *et al.* Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters; regional mass balance in two Swiss lakes [J]. *Chemosphere*, 2004, **55** (7):951-963.
- [4] Plagellat C, Kupper T, Furrer R, *et al.* Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland [J]. *Chemosphere*, 2006, **62** (6):915-925.
- [5] Squillace P J, Scott J C, Moran M J, *et al.* VOCs, pesticides, nitrate, and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (9):1923-1930.
- [6] Brezonik P L, Fulkerson-Brekken J. Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32** (19):3004-3010.
- [7] Jiao S J, Zheng S R, Yin D Q. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20** (7):806-813.
- [8] Seydel J, Butte W. P-aminobenzoic acid derivatives: mode of action and structure-activity relationships in a cell-free system [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1977, **20** (3):439-447.
- [9] Chen Z L, Cao G Q, Song Q J. Photo-polymerization of triclosan in aqueous solution induced by ultraviolet radiation [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, **8** (1):33-37.
- [10] Shankar M V, Kerhoas L, Einhorn J, *et al.* Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: Kinetics and pathways [J]. *Chemosphere*, 2007, **66** (4):767-774.
- [11] Zafriou O C, True M B. Nitrate photolysis in seawater by sunlight [J]. *Marine Chemistry*, 1979, **8** (1):9-32.
- [12] 刘钰, 杨曦, 高颖. 扑热息痛在硝酸根溶液中的光解研究[J]. *环境科学*, 2007, **28** (4):1274-1279.
- [13] Chen J, Gu B, Leboeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2002, **48** (1):59-68.
- [14] Vialaton D, Richard C, Baglio D, *et al.* Phototransformation of 4-chloro-2-methylphenol in water; influence of humic substances on the reaction [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, **119** (1):39-45.
- [15] 邓南圣, 吴峰. 光环境化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [16] Housari F, Vione D, Chirona S, *et al.* Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010, **9** (1):78-86.
- [17] International Humic Substances Society [EB/OL]. <http://www.ihss.gatech.edu/elements.html>. 2010-09.
- [18] Richard C, Vialaton D, Aguer J P, *et al.* Transformation of monuron photosensitized by soil extracted humic substances: energy or hydrogen transfer mechanism [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, **111** (3):265-271.
- [19] 展满军, 杨曦, 杨洪生, 等. 天然水体腐殖质对双酚 A 光降解影响的研究[J]. *环境科学学报*, 2005, **25** (6):816-820.
- [20] Halladja S, Amine-Khodja A, Boulkamh A, *et al.* Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents [J]. *Chemosphere*, 2007, **69** (19):1647-1654.
- [21] Zhan M J, Yang X, Xian Q M, *et al.* Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances [J]. *Chemosphere*, 2006, **63** (3):378-386.
- [22] Warneck P, Wurzinger C. Product quantum yields for the 305nm photodecomposition of NO_3^- in aqueous solution [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1988, **92** (22):6278-6283.
- [23] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants of hydrate electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17** (2):513-886.