

Wpływ promieniowania UV na trwałość wybranych filtrów UV

Alicja GACKOWSKA, Jerzy GACA – Katedra Chemii i Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 301-304

Wstęp

Wzrost natężenia promieniowania docierającego do Ziemi spowodował, że naturalna ochrona organizmów żywych przed tym promieniowaniem przestaje być wystarczająca. Duża dawka promieniowania działa szkodliwie na powierzchnie wykonane z tworzyw sztucznych, powłoki malarskie, tekstylia, gumy i pigmenty, przyczyniając się do ich degradacji. W celu ochrony skóry ludzkiej przed szkodliwym działaniem promieniowania UV do produktów codziennego użytku, takich jak: kremy do rąk, kosmetyki, lakiery do włosów, balsamy do ciała, farby do włosów, szampony itp., dodawane są związki, które absorbują UVA w zakresie 320-400 nm i UVB (290-320 nm) [1]. Związki te są potocznie nazywane filtrami UV. Znane są zarówno organiczne jak i nieorganiczne substancje spełniające rolę filtrów UV [2]. Organiczne filtry UV zwykle zbudowane są z jednego lub więcej pierścieni aromatycznych, czasami połączone podwójnym wiązaniem węgiel-węgiel lub grupą karbonylową. Filtrami UV są między innymi pochodne benzofenonu, czy β -diketony, a w szczególności pochodne 1,3-diarilopropano-1,3-dionu [3, 4].

Badania środowiskowe wykazały obecność filtrów UV w wodach powierzchniowych pochodzących z terenów rekreacyjnych [5-7], basenów kąpielowych [1, 8, 9] oraz w ściekach komunalnych [10, 11]. Mimo że stosowanie filtrów UV jest ograniczone w porównaniu do innych substancji chemicznych (np. mydeł i detergentów), ich wpływ na środowisko może być istotny, ponieważ w większości filtry UV są wysoce lipofilowe i przenikając bezpośrednio do wód powierzchniowych, mogą być akumulowane przez organizmy żywe. Tym bardziej, że obecne w kąpieliskach filtry UV mogą ulegać przemianom, w wyniku czego istnieje możliwość kontaktu z organizmem ludzkim, zarówno samych filtrów jak i ich produktów przemian, które mogą być znacznie bardziej szkodliwe niż związki, z których powstały. Dodatkowo degradacja filtrów UV może być zintensyfikowana obecnością czynników środowiskowych (np. utleniaczy czy zasolenia), w konsekwencji czego mogą powstać nowe zanieczyszczenie środowiska wodnego. Właściwości filtrów UV wskazują, że różnorodne mechanizmy mogą być odpowiedzialne za ich zachowanie w środowisku. Do tej pory nie znaleziono odpowiedzi na pytanie, czy negatywne skutki wywołują same filtry UV, albo ich metabolity. Autorzy niektórych prac sugerują, że produkty uboczne, powstające w wyniku rozpadu filtrów, mogą mieć niekorzystny wpływ na ludzkie zdrowie, poprzez ich bezpośredni kontakt z powierzchnią skóry [3, 5].

Celem pracy było sprawdzenie fotostabilności wybranych filtrów UV w obecności czynnika utleniającego i chlorku sodu. Jako czynnik utleniający wybrano nadtlenek wodoru, który jest powszechnie stosowany w procesach oczyszczania ścieków i uzdatniania wód.

Ponadto, z uwagi na obecność jonów chlorkowych, zarówno w wodach powierzchniowych jak i w ściekach, oraz biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe o tym, że chlorki pełnią ważną rolę w fotochemicznym procesie usuwania filtrów UV z wód powierzchniowych [5, 8, 12], przeprowadzono badania wpływu chlorku sodu na trwałość filtrów.

Część eksperymentalna

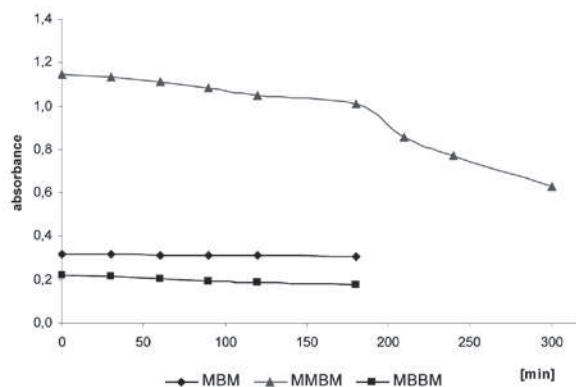
Do badań zastosowano następujące filtry UV: 1-(4'-t-butylofenylo)-3-(4''-metoksyfenylo-)propano-1,3-dion (MBBM), 1,3-bis-(4'-metoksyfenylo)propano-1,3-dion (MMBM) i 1-(4'-t-metoksyfenylo)-3-fenylpropano-1,3-dion (MBM) oraz eter koronowy $C_{12}H_{24}O_6$ (EK). Badania przeprowadzono na następujących układach: MMBM/UV; MMBM/UV/

H_2O_2 ; MMBM/UV/ H_2O_2 /NaCl; MBBM/UV; MBBM/UV/ H_2O_2 ; MBBM/UV/ H_2O_2 /NaCl; MBM/UV; MBM/UV/ H_2O_2 ; MBM/UV/ H_2O_2 /NaCl; MBBM/ H_2O_2 /NaCl/EK. Przygotowano następujące stężenia reagentów: filtry UV 10^{-5} mol/l; H_2O_2 0,25 mol/l; NaCl 0,025 mol/l. Wpływ promieniowania UV na trwałość filtrów UV badano przy zastosowaniu lampy ksenonowej typ KZ6103. Zmiany w maksimum absorpcji danego związku obserwowano przy użyciu spektrofotometru Agilent 8452 A.

Filtry UV użyte do badań otrzymano z Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydziału Chemicznego, Politechniki Śląskiej.

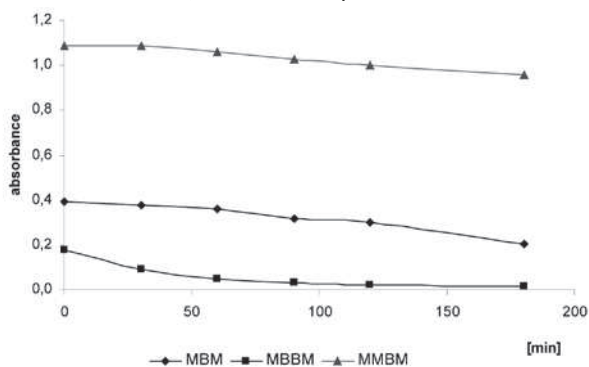
Omówienie wyników

Badania trwałości MBBM, MBBM i MBM w metanolu wykazały, że związki te są odporne na działanie promieniowania UV. Wprowadzenie do układu utleniacza (nadtlenku wodoru) spowodowało zmiany w trwałości badanych związków. Najbardziej trwałym związkiem okazał się MBM. Po 180 min. naświetlania absorbancja przy $\lambda_{max} = 354$ nm się nie zmieniła. W przypadku MBBM absorbancja przy $\lambda_{max} = 362$ nm. zmalała o 10%. Przedłużając czas naświetlania do 300 min zaobserwowano spadek o kolejne 30%. Natomiast w układzie z udziałem MBBM absorbancja przy $\lambda_{max} = 360$ nm zmalała o 20% (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ promieniowania UV na układ Filtr/ H_2O_2

Otrzymane wyniki wskazują, że wybrane filtry UV są odporne na działanie promieniowania UV. Jednak w obecności czynnika utleniającego ich trwałość maleje. Wiadomo, że nadtlenek wodoru pod wpływem promieniowania UV jest źródłem rodników, które z kolei mogą atakować cząsteczki filtrów tworząc nowe rodniki, pochodne diketonów.

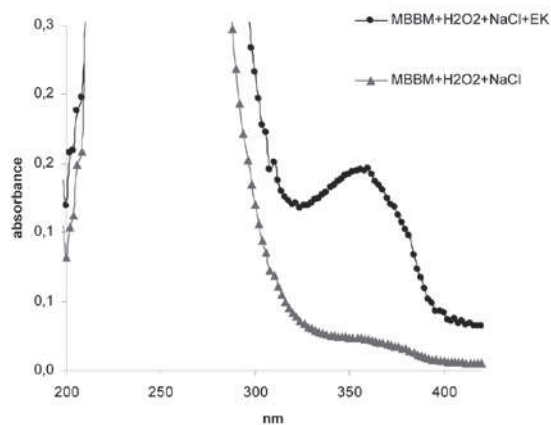


Rys. 2. Wpływ promieniowania UV na układ Filtr/ H_2O_2 /NaCl

Z uwagi na możliwość kontaktu filtrów UV z wodami słonymi przeprowadzono badania układu filtr UV/nadtlenek wodoru w obecności chlorku sodu. W reakcji z MBBM, po 180 minutach, wartość absorpcji zmalała o 90%, w układzie z MBM o 50%. Wpływu chlorku sodu nie zaobserwowano w przypadku reakcji z MMBM (rys. 2).

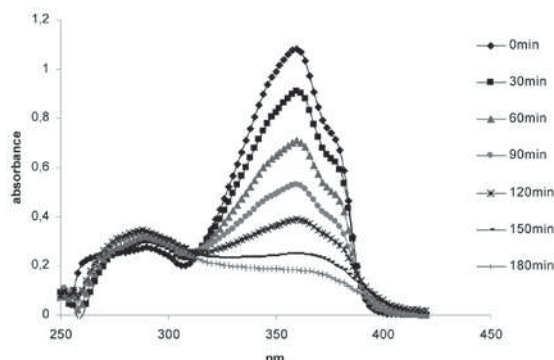
Interesujący jest wpływ chlorku sodu. W dwóch z trzech badanych układów z udziałem NaCl zaobserwowano spadek wartości absorpcji przy λ_{max} . Można przypuszczać, że jony chlorkowe mogą brać udział w reakcji z nadtlenkiem wodoru tworząc, pochodne HOCl, który z kolei w reakcji z nadtlenkiem wodoru przyczynia się do powstawania rodników chlorowych. Rodniki te, podobnie jak OH^\cdot , atakują filtry UV powodując ich fotodegradację.

Biorąc pod uwagę wcześniejsze badania dotyczące układu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaCl}/\text{UV}$ z innymi związkami [13], przyjęto hipotezę, że nie tylko jony Cl^- przyczyniają się do degradacji filtrów UV, ale także obecne w układzie jony Na^+ . W celu sprawdzenia założonej hipotezy, do układu zawierającego MBBM, nadtlenek wodoru i chlorek sodu, dodano eter koronowy, który wiąże jony Na^+ . Badania wykazały, że po 180 min. naświetlania układu MBBM/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaCl}/\text{EK}$, wartość absorpcji zmalała o 50%, podczas gdy bez udziału eteru o 90% (rys. 3). Otrzymane wyniki potwierdzają wpływ jonów Na^+ na degradację MBBM.



Rys. 3. Wpływ obecności eteru koronowego (EK) na fotostabilność układu MBBM/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaCl}$

Badania trwałości filtrów wykazały, że w rozpuszczalniku polarnym wszystkie trzy związki są fotostabilne. W celu sprawdzenia, czy zmiana rozpuszczalnika na niepolarny wpłynie na trwałość filtrów, przeprowadzono reakcję z udziałem MBBM w czterochlorku węgla. Zaobserwowano, że forma enolowa omawianego związku stosunkowo szybko rozkłada się, przechodząc w formę ketonową, czego dowodem jest malejąca wartość absorpcji przy długości fali $\lambda = 360$ nm, a wzrastająca przy $\lambda = 288$ nm (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ promieniowania UV na fotodegradację MBBM w CCl_4

Podsumowanie i wnioski

Badania na układach modelowych wykazały, że badane związki są odporne na działanie promieniowania UV w rozpuszczalniku polarnym. Odporne są także na działanie samego czynnika utleniającego i samego

chlorku sodu. Natomiast w układzie H_2O_2 -UV zachodzi fotodegradacja filtrów. Na przykładzie z udziałem MBBM zaobserwowano, że proces fotodegradacji filtru zostaje zintensyfikowany, gdy do układu H_2O_2 -UV wprowadzono dodatkowo NaCl. Na tym etapie badań autorzy nie potrafili odpowiedzieć na pytanie dlaczego obecność chlorku sodu odgrywa tak istotną rolę w tym procesie. O ile wpływ jonów chlorkowych można wytłumaczyć przemianami, jakie zachodzą na etapie jon chlorkowy-nadtlenek wodoru, to trudno znaleźć odpowiedź, jaką rolę odgrywa jon Na^+ . Inny przebieg reakcji zaobserwowano, gdy proces naświetlania przeprowadzono w rozpuszczalniku niepolarnym czterochlorku węgla.

Literatura

- Diaz-Cruz S.M., Llorca M., Barcelo D.: *Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment*. Trends in Analytical Chemistry 2008, **27**, 10, 873-886.
- European Commission. Council Directive 76/768/EEC of 27 July 1976 http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/cosmetics/documents/directive/index_en.htm.
- Zawadiak J., Jakubowski B., Wierzbicki P.: *Filtry UV na bazie pochodnych 1,3-diarylopropano-1,3-dionu*. Przemysł Chemiczny 2007, **86**, 7, 680-683.
- Andrea I., Bringhen A.: *A UVA filter (4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane): photoprotection reflects photophysical properties*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 1997, **37**, 147-150.
- Straub J.O.: *Concentrations of UV filter ethylhexyl methoxycinnamate in the aquatic compartment: a comparison of modeled concentrations for Swiss surface waters with empirical monitoring data*. Toxicology Letters 2002, **131**, 29-37.
- Poiger T., Buser H.R., Balmer M.E., Bergqvist P.A., Müller M.D.: *Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes*. Chemosphere 2004, **55**, 951-963.
- Giokas D.L., Sakkas V.A., Albanis T.A.: *Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-photodiode array detection and gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A 2004, **1026**, 289-293.
- Sakkas V.A., Giokas D.L., Lambropoulou D.A., Albanis T.A.: *Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid. Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water*. Journal of Chromatography A 2003, **1016**, 211-222.
- Negreira N., Canosa P., Rodriguez I., Ramil M., Rubi E., Cela R.: *Study of some UV filters stability in chlorinated water and identification of halogenated by-products by gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A 2008, **1178**, 206-214.
- Giokas D.L., Salvador A., Chisvert A.: *UV filters: From sunscreens to human body and the environment*. Trends in Analytical Chemistry 2007, **26**, 5, 360-374.
- Li W., Ma Y., Guo C., Hu W., Liu K., Wang Y., Zhu T.: *Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in wastewater reclamation plant*. Water Research 2007, **41**, 3506-3512.
- Rodil R., Moeder M., Altenburger R., Schmitt-Jansen M.: *Photostability and phototoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2009, **395**, 1513-1524.
- Gaca J., Gackowska A.: *Wpływ promieniowania UV na przemiany eterów tert-butylovych w środowisku wodnym*. Przemysł Chemiczny 2006, **85**, 8-9.

Dr inż. Alicja GACKOWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (obecnie Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego) (1999) Doktorat na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ART Bydgoszczy (2006). Jest współautorem 11. prac publikowanych w czasopiśmie naukowym i 15. posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Prof. dr hab. Jerzy GACA jest absolwentem Wydziału Chemii UAM (1963) Doktorat w 1976 r. na Wydziale Chemii UMK, habilitacja na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Lipsku (1990) Tytuł profesora uzyskał w 2007 r. W 2002 r. uhonorowany tytułem dr h.c. Uniwersytetu Technologicznego w Jarosławiu (Rosja). W swoim dorobku ma wiele wyróżnień i nagród, w tym Nagród Ministra Szkolnictwa Wyższego oraz Marszałka Województwa. Jest autorem lub współautorem: 22. rozdziałów w książkach i monografiach, 191. artykułów w prasie naukowo technicznej, 32. patentów, 83. opracowań dla przemysłu, 27. wdrożeń oraz 210. wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych.