

ARA-2抗紫外辐射能力的研究

许 国 水

(应用化学系)

摘要 本文初步探讨了 ARA-2对紫外辐射线的吸收情况,并用活体兔子与人发作为载体进行验证,认为它是一种良好的抗辐射物质.

关键词 抗辐射,电磁波,紫外-可见分光光度计,荧光分光光度计,吸收率

0 前言

一般认为紫外线的电磁波谱区范围为200—400nm,人们又将200—290nm波谱区的紫外线称短波紫外线(Ultraviolet C,简称UVC),290—320nm为中波紫外线(Ultraviolet B,简称UVB),320—400nm为长波紫外线(Ultraviolet A,简称UVA),UVC能量约近 $10^2\text{eV}^{[1]}$ 它比UVB、UVA的能量约大1个数量级.尽管来自太阳紫外线中能量大的UVC已绝大部分被绕地球大气圈的臭氧层所吸收,但能量较低的UVA、UVB辐射到人体的皮肤时仍有一定的影响,而UVA、UVB对大多数的有机化合物也会导致各种变化,它能使高聚物老化、有机染料褪色等. UVA、UVB对人体的影响,一般认为当UVA、UVB的辐射经人体表皮而达神经、微血管、淋巴管、汗腺、皮脂腺、结缔组织和脂肪等的真皮与皮下组织时,就会使血管扩张而呈红肿,结缔组织发生变化而导致皮肤早期老化、皮癌、光角化等发生.并使皮肤中还原型黑色素转变为氧化型黑色素,致使皮肤晒黑,因而,人们都在为保护皮肤,延缓物质老化,减弱紫外线辐射的吸收而作各种防晒剂或抗老化剂的开发研究^[2],尤其今日大气圈的臭氧层日益遭到破坏的情况下更显得急需.

ARA-2为作者从天然植物中提取精制所得的化合物.该植物易于大面积栽培,原料易得,能实现作为经济作物来开发.该植物早在明朝已为李时珍入药于本草纲目中,当代的中华大药典也记载其药用价值,在南方民间早已视之为良好草药,广为应用,对人体皮肤未见有刺激性、光毒性、过敏性、光敏性等,在美洲甚至以其鲜植物作为菜肴.而近年来国内外已将其粗提物充为重要的化妆品添加剂,可见其可靠性与安全性甚高.

本文1990-07-05收到.

1 主要仪器与试剂

751G 型可见紫外分光光度计, 930型荧光光度计, 载荷试验计, 测气量计. 除 ARA-2外, 其它有关试剂均为 AR 级.

2 实验方法

1) 把几种具抗 UVB, UVA 辐射能力的物质与 ARA-2分别配成为100, 10ppm 两种不同浓度的无水乙醇溶液, 然后进行其对紫外辐射吸收情况的比较.

2) 把已成年(兔龄14个月)、体重2.45kg 健康活泼的白兔背部左侧面积 $6 \times 14\text{cm}^2$ 的毛剃除干净, 使其皮肤裸露, 其中面积 $6 \times 7\text{cm}^2$ 涂以浓度为100ppm 的 ARA-2水溶液2ml, 另 $6 \times 7\text{cm}^2$ 面积涂以蒸馏水, 置免于距45W 紫外灯管45cm 处受紫外光垂直辐射3h. 观察辐射过程皮肤变化情况, 受辐射结束后, 立即把其背部右侧面积 $6 \times 7\text{cm}^2$ 皮肤上的毛剃去, 立即进行比较.

3) 取刚剪下的健康男女青年头发各80支, 每支长14cm, 经用软肥皂、蒸馏水漂洗后凉干, 再把每支平分剪成A、B两段, 把A段分别浸入浓度为100ppm 的 ARA-2水溶液中, B段浸入蒸馏水中, 1min 后取出凉干, 然后平放排列在瓷盘中, 置于45W 紫外灯下辐射30min, 分别测其载荷限度.

4) 测定浓度为10ppm 的 ARA-2水溶液的荧光强度.

5) 以测气量计比较同浓度(100ppm)的二苯甲酮、ARA-2无水乙醇溶液的涂膜对紫外辐射的吸收效果. 其仪器装置如图1, 操作时, 将石英贮气筒卸下, 让筒口朝上, 把贮气筒浸涂好被测溶液, 待蒸发除去溶剂, 打开导气阀门F, 从筒口处注入正丁醇至满, 关闭阀门, 使筒口朝下, 将氮气从导气阀门注入贮气筒, 让正丁醇从筒口排入烧杯至留下5—8ml 时, 将筒口与毛细管与接口紧密套好, 通过导气阀门调整氮气使毛细管与贮气筒内液位成水平, 关闭阀门, 罩好暗箱, 记录液位高度, 开启紫外灯并同时按动秒表计时, 辐射至预定时间立即记录毛细管内液位上升高度, 计算贮气筒内氮气压力净增加数, 同法作 ARA-2等的检测.

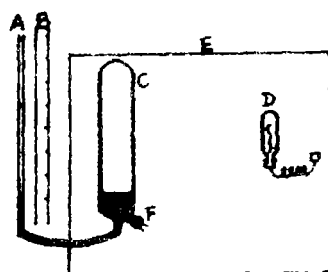


图1 测气量计装置

A 毛细管; B 标尺; C 石英贮气筒;
D 紫外光源; E 暗箱; F 导气阀门

3 实验结果与讨论

3.1 ARA-2对紫外辐射的吸收能力

表1中表明水杨酸乙酯、对氨基苯甲酸、二苯甲酮虽具强的抗 UVB 辐射, 但抗 UVA 辐射能力并不高, 唯有邻氨基苯甲酸薄荷酯与 ARA-2兼备较好的抗 UVB 与 UVA 辐射的能力. 且 ARA-2比前者更强, 其抗辐射能力为前者的1.5—1.7倍, 即使 ARA-2的浓度降为10ppm, 其抗

紫外辐射能力仍甚佳,可与美国常用为防晒剂、浓度比它高10倍的二苯甲酮相媲美.

表1 几种抗紫外辐射剂对 UVB 和 UVA 的吸收率

抗 辐 射 剂	浓 度 g / ml	吸收率100%-T														
		UVB(nm)							UVA(nm)							
		280	290	300	310	320	平均		330	340	350	360	370	380	390	400 平均
水杨酸乙酯	0.01	76.0	94.8	97.4	97.5	98.4	91.8		45.8	8.8	5.4	5.2	5.2	5.3	5.4	10.9
α-氨基苯甲酸	0.01	97.8	97.8	97.7	97.6	78.9	92.9		10.6	8.8	2.8	2.6	2.6	2.3	2.5	3.7
α-氨基苯甲酸薄荷酯	0.01	18.0	36.8	62.2	81.3	93.5	58.4		96.2	95.6	94.8	82.4	42.3	11.7	11.8	56.0
二 苯 甲 酮	0.01	91.9	90.2	58.1	18.3	14.3	54.6		16.5	15.0	14.0	19.6	7.0	3.4	1.8	8.6
	0.001	41.6	25.9	12.3	6.1	5.7	18.3		5.8	5.7	5.5	4.9	4.2	4.0	4.2	4.8
ARA-2	0.01	>98	>98	>98	>98	>98	>98		98.7	97.0	90.1	87.9	86.0	83.0	76.0	85.0
	0.001	40.5	48.0	42.3	49.9	42.0	44.5		36.0	30.0	25.2	23.0	21.8	20.9	18.0	23.5

3.2 动物活体皮肤试验

大白兔裸露的皮肤受 ARA-2保护后的抗紫外辐射能力不同于涂布蒸馏水的裸露的皮肤.其抗紫外辐射能力的实验结果如表2所示.涂过 ARA-2的皮肤耐辐射时间比不涂 ARA-2的长达1/4,即红斑始发时间比涂蒸馏水的皮肤出现的晚,其安全时间分别为150,90min,且在呈红斑的个数与红斑总面积也有极大的差别,在3h 的辐射过程中红斑个数相差9倍,总面积相差超过15倍,而未现红斑的皮肤充血程度也有明显不同,与其背部右侧的本底皮肤比较更为清楚.

表2 大白兔皮肤抗紫外辐射试验结果

光源功率 (W)	光源距离 (cm)	辐射时间 (min)	iwt ARA-2反肤区			涂蒸馏水皮肤区			本底 皮肤
			红斑总数	红斑面积累计	其它	红斑总数	红斑面积累计	其它	
			(个)	(mm ²)		(个)	(mm ²)		
45	50	30	0	0	全 区 域 未 见 充 血	0	0	全 区 域 微 呈 充 血	细 嫩 无 异 样
45	50	50	0	0		0	0		
45	50	70	0	0		0	0		
45	50	90	0	0		0	0		
45	50	110	0	0		0	0		
45	50	130	0	0		1	1.0		
45	50	150	0	0		2	2.5		
45	50	165	1	1.0		3	4.5		
45	50	180	2	2.0		18	31.0		

3.3 人发载荷限度比较

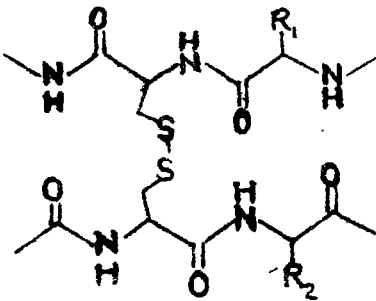
对刚离体的健康人发经处理后所作的受紫外辐射后的载荷限度情况如表3所示,它表明了不管是男发或女发都可用 ARA-2作保护,其单位横截面积(1×10⁻³mm²)平均载荷限度都有一定提高,提高的百分率男发为6.3—11.0%,女发为22.6—40.5%,说明 ARA-2对保护女发效果更好.

表3 ARA-2对人发的抗紫外辐射情况

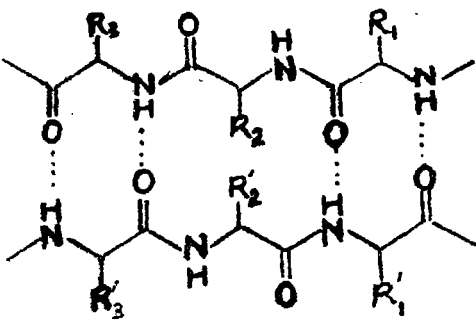
男				女			
支数	横截面积 (1×10^{-3} mm^2)	平均载荷限度 (g) A B	单位横截面积(1×10^{-3} mm^2)平均载荷 限度提高(%)	支数	横截面积 (1×10^{-3} mm^2)	平均载荷限度 (g) A B	单位横截面积(1×10^{-3} mm^2)平均载荷 限度提高(%)
3	3.6	96 72	9.3	2	1.8	40 24	37.0
4	3.7	100 71	11.0	6	1.9	40 24	35.1
3	4.0	100 72	9.7	8	2.0	41 25	40.5
5	4.1	101 73	9.4	11	2.1	41 25	40.5
8	4.2	104 73	10.1	11	2.2	43 26	29.7
8	4.3	105 78	8.1	12	2.3	45 27	29.0
7	4.4	106 79	7.8	11	2.4	46 27	29.0
10	4.5	107 80	7.5	8	2.5	49 30	25.3
7	4.7	108 80	7.5	5	2.6	46 29	22.6
6	4.8	111 83	7.0	4	2.8	48 29	23.4
4	4.9	112 84	6.8	2	2.9	50 30	23.0
3	5.0	113 85	6.6				
2	5.2	114 86	6.3				
4	5.3	116 87	6.3				
3	5.4	118 87	6.6				
3	5.5	120 89	6.3				

注:表中A指涂有ARA-2发段,B指涂蒸馏水发段.

Josedih P. Pavlicnk^[3]曾指出紫外线辐射是二硫键降解的主要原因,也是人发老化的主要原因.在构成毛发的主要成分角蛋白中,二硫键是导致蛋白质线型结构发生并联,并继而使线型直链中的>CO和>NH沿着直链并行而呈有规则的伸展^[4],这就便于使邻近的线型间通过氢键结合起来,致使构成毛发的角蛋白有很高的抗伸展强度,其部分结构情况如下



二硫键使线型结构并联



β 片层中线型多肽链间的氢键结合

当二硫键受紫外辐射时便产生降解,从而削弱线型结构上的>CO 或>NH 作有规则的配置,也就影响与另一线型结构上对应的>NH 或>CO 形成氢键的稳定性.因而想获得毛发具较强、较稳定的抗伸展强度就得尽量减少毛发对紫外线辐射的吸收,以保护二硫键的稳定性.

3.4 ARA-2吸收紫外辐射后的能量转化

从3.1节可认为 ARA-2具抗紫外辐射能力是因 ARA-2分子中某些能层的某些电子对紫外辐射中的 UVA 与 UVB 的辐射能量的吸收^[5],也即分子处于基态的最低振动能级向受激态的各个振动能级跃迁,而处于受激态的分子都要在 $10^{-13}-10^{-7}$ 的极短时间内作不同形式的转化而回到最低振动能级的基态.这些形式可归为热与光两方面,它们可以通过分子的振动弛豫、发射荧光、内转换与系内交联等形式而“退还”受激发时所吸收的能量,此外有的还可以通过寿命较长的磷光形式而转化能量.

表4为浓度10ppm 的 ARA-2吸收不同波长的激发光的能量而发射荧光的情况,说明其能量转化的一条途径是发射荧光.图2表明 ARA-2受紫外辐射波长为360与400nm 激发后发射的荧光光谱,其特点是所发出的荧光的波长短、强度大.由于光子的能量为 $E=h\nu=h/\lambda$,对于1摩尔光子的能量则为 $1.197\times 10^5/\lambda\text{kJ/mol}$.(λ 以 nm 表示),可见在短波长、高荧光强度下其E将较大,因而相对减弱 ARA-2作其它形式的能量转化,从而减弱载体所吸收的能量.

3.5 ARA-2涂膜对紫外辐射的吸收效果

显然,测气量计中毛细管内液柱的上升出自因贮气筒内氮气体积膨胀的结果,气体等温膨胀时所消耗的能量系来自紫外线辐射的能量,但由于不同涂膜的作用使其在同时间、同一光源所能获取的能量不同,即毛细管中液柱上升高度不一样.表5说明 ARA-2在吸收紫外辐射后,发射荧光前后的受激态的 ARA-2分子发生的振动弛豫与内转换方式所作的能

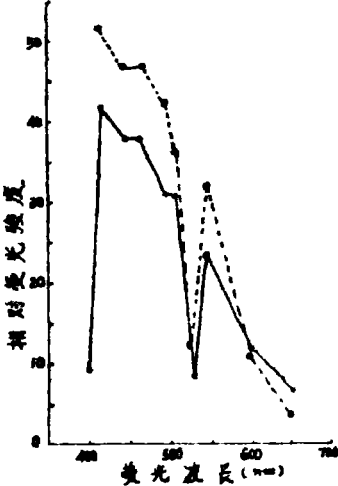


图2 ARA-2水溶液的荧光强度
激发光360nm—400nm·····

表4 ARA-2的荧光强度(浓度10ppm 水溶液)

灵敏度	激发光波长	不 同 波 长 nm 的 荧 光 强 度											
	(nm)	360	400	420	450	470	500	510	530	550	600	650	
3	330	2.5	1.2	2.1	2.5	2.3	1.5	2.0	0.5	2.3	2.0	2.0	
	360		9.5	42.0	37.5	38.1	30.5	31.0	8.2	24.0	12.0	6.0	
	400			52.5	46.0	47.1	42.0	36.0	11.0	27.5	11.0	3.5	
	420				19.0	19.0	11.0	17.1	13.5	13.5	6.5	2.5	
	450					18.0	9.5	15.5	3.0	13.0	6.0	2.5	
2	470						9.1	15.0	3.0	12.5	6.0	2.5	
	500							12.0	3.5	9.0	3.0	0.5	
	510								2.0	10.1	5.0	2.0	
	530									2.0	0.5	0.1	
	550										5.0	2.5	
	600											2.0	

量转化较之发射荧光的能量为弱,因涂 ARA-2的结果毛细管中液柱上升就远较吸收能力较弱

的二苯甲酮为低, 如果以本底所增加的压力作基数, 则 ARA-2能减少86. 5%的净增压力, 而二苯甲酮仅为10. 1%, 两者能力相差几达8—9倍.

表5 ARA-2和二苯甲酮涂膜对紫外辐射的吸收效果

涂膜名称	毛细管内正丁醇液柱上升高度 cm							贮气筒内氮气 压力增加量 Pa
	1	2	3	4	5	6	平均	
二苯甲酮	12. 75	12. 72	12. 70	12. 68	12. 71	12. 74	12. 72	8. 0
ARA-2	4. 12	4. 18	4. 20	4. 16	4. 17	4. 21	4. 17	0. 6
无水乙醇	14. 21	14. 18	14. 17	14. 20	14. 28	14. 18	14. 20	8. 9
本底(空白)	14. 15	14. 21	14. 20	14. 17	14. 19	14. 20	14. 18	8. 9

4 展望

今天, 人类已进入太空时代, 当离地球愈远、活动愈频繁, 遭受到的紫外辐射量就愈大, 因而对抗辐射剂的要求愈逼切, 而 ARA-2有着优异的抗辐射性能, 有可能以各种形式发展成为保护太空交通设备与人体的有效材料. 此外, ARA-2也有希望作为高聚物如橡胶、塑料、化纤、棉纱、纸张的抗老化剂, 也可供作医药、化妆品的有用材料.

参 考 文 献

[1] 柿岛博, *Fragrance J.* , 84(1987), 32—36.
[2] Fujii, *Fragrance J.* , 15, 4(1987), 97—103.
[3] 王建义, 几类防晒剂性能比较及其应用, *日用化学工业*, 3(1987), 25—27.
[4] Pavlichko, J. P. , *Drug & cosmetic industry*, 6(1985), 35.
[5] 北京医学院、北京中医学院主编, *中草药成分化学*, 人民卫生出版社, (1980), 474.
[6] Mann, C. K. , etal. , *Instrumental Analysis*, Harper & Row Publishers, (1974).

A Study of Uvioresistant Capability of ARA-2

Xu Guoshui

(Department of Applied Chemistry)

Abstract This paper inquires into the UV absorbancy of ARA-2, a natural UV absorber. Verifying by living rabbit and human hair as carrier, ARA-2 is believed to be a good uvioresistant substance.

Key words antiradiation, electromagnetic waves, UV-vis spectrophotometer, fluorospectrophotometer, absorpitivity