

文章编号: 1673-3851 (2014) 02-0112-05

紫外线吸收剂增进氨基酸光稳定性的作用研究

徐从刚^a, 王宗乾^a, 崔志华^{a,b}, 何锐君^a, 陈维国^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要:以汞灯模拟日光光源,研究苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-FAST W 对羊毛中所含氨基酸和常用染料光解性能的作用。探讨了不同 pH 环境对酪氨酸光解的影响以及与氨基酸复合的光降解过程中各氨基酸之间的相互作用。结果表明:在没有紫外线吸收剂保护的条件下,相同光源下 pH 值对酪氨酸的光降解影响较大,其中 pH 4 和 pH 10 时都会加速酪氨酸的光降解,pH 8 时酪氨酸的光解率较低;使用苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-FAST W,可以使酪氨酸的光解率从 70.1% 降至 36.1%,色氨酸的光解率由 100% 降至 88.1%,酸性染料的光解率由 72.3% 降至 37.8%。酪氨酸能将吸收的光子的能量转移给色氨酸,促进其光降解进程,同时酪氨酸和色氨酸会将吸收的光子的能量转移给组氨酸、苯丙氨酸和染料,促进其光解。

关键词:苯并三唑类;紫外线吸收剂;酪氨酸;光降解;氨基酸;羊毛

中图分类号:TS102.311 **文献标志码:**A

0 引言

随着人类对舒适生活的追求和现代工业的发展,地球环境遭到了严重的破坏。臭氧空洞的出现,不仅使地球暴露在更多的紫外线照射下,人类的身体健康受到越来越多的伤害,严重者罹患皮肤癌和白内障等疾病。羊毛、丝绸等蛋白质纤维织物因其舒适、高贵而受到人们的喜爱。然而,蛋白质纤维织物在强烈的光照下容易出现泛黄、脆损等现象,严重影响了其服用性能^[1]。

蛋白质中含有的酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、组氨酸等氨基酸,能够吸收 250~320 nm 紫外线,特别是酪氨酸、色氨酸在 280 nm 附近有强烈的吸收,这是造成蛋白质光致降解的主要原因^[1-2]。其中酪氨酸吸收的能量还会迅速转移给色氨酸和胱氨酸^[3],促进后者的光降解化学反应^[4]。在紫外线照射下,酪氨酸发生光氧化反应,生成 3,4-二羟基苯丙氨酸。有些学者认为,蛋白质纤维织物的泛黄是因为酪氨酸和色氨酸等氨基酸发生了降解,生成了新的发色基团^[5]。此外,蚕丝中酪氨酸、色氨酸等和光氧化泛黄产物还

会共同吸收 320 nm 以上紫外线,吸收的光能会破坏蛋白质大分子链,引起羊毛纺织品机械性能的变化^[1-2]。还有人认为,蛋白纤维在光照下肽链也发生了氧化,形成了脱氢多肽或酮酯酰多肽,并且引入了一些不饱和官能团如碳碳双键或碳氮双键,肽链发生的变化最终会引起了蛋白纤维的泛黄和脆损^[5]。

当酸性染料上染蚕丝等蛋白纤维,染料在光照条件下除了自身受光照降解,纤维的光降解也会加速染料的光降解,某些酸性染料也会加速纤维的光降解^[6],长时间光照后织物的色泽会有很大的变化。

本文将通过测试添加商品苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-FAST W 前后酪氨酸、色氨酸、组氨酸和苯丙氨酸及染料的光降解率,分析各种氨基酸光降解性能之间的相互作用,揭示苯并三唑类紫外线吸收剂改善染色的羊毛耐光性相关机理。

1 材料和方法

1.1 实验药品

UV-FAST(尤维定)W LIQ 羊毛紫外线吸收剂

收稿日期: 2013-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51173168, 21106135)

作者简介: 徐从刚(1987-),男,硕士研究生,安徽蚌埠人,主要从事纺织品染整理论与新技术的研究。

通信作者: 陈维国, E-mail: wgchen62@126.com

(亨斯迈纺织染化有限公司);L-酪氨酸(阿拉丁试剂有限公司);L-色氨酸(上海迪柏化学品技术有限公司);L-苯丙氨酸(阿拉丁试剂有限公司);L-组氨酸(天津市永大化学试剂开发中心);甲酸(无锡市展望化工试剂有限公司);染料酸性红(杭州下沙恒生化工有限公司);酸性黄色染料 AHY-H(浙江理工大学陈维国实验室合成)。

1.2 仪器

光化学反应仪(XPA-II型,配500 W汞灯,365 nm,南京胥江机电厂);DKB-1915型低温恒温槽(上海精宏实验设备有限公司);HP1100高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);Cany紫外可见分光光度计(美国瓦里安公司);BS210S分析天平(北京赛多利斯天平有限公司);pHS-3C pH计(杭州奥立龙仪器有限公司)。

1.3 光降解实验方法

光降解实验在XPA-II型光化学反应仪中进行的。该仪器中玻璃冷井内外接有循环冷凝水,可以保持光反应仪内温度在10℃以下。将12个试管样品放入反应仪中,每隔1 h取1只试管,最多至12 h的汞灯照射。为模拟羊毛上各种氨基酸的质量比^[7],选择酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸和组氨酸质量分别为0.110、0.034、0.023 g和0.084 g。将各种氨基酸分别溶于500 mL pH 4的甲酸水溶液中。分别装于石英试管中在紫外光下进行照射。将不同光照时间取出的试样经过膜过滤,通过液相色谱定量研究其光降解率^[8]。

1.4 HPLC分析实验

ZORBAX SB-C18(180 mm×4.6 mm),内径为5 μm;流速1.0 mL/min;进样量20 μL;柱温30℃;最大压力26 MPa;梯度:0~9 min流动相比例从V(乙腈):V(10 mmol/L甲酸水溶液)=5:95转变到V(乙腈):V(甲酸水溶液)=95:5;9 min后流动相比例维持在V(乙腈):V(甲酸水溶液)=95:5;停止时间12.50 min;后运行时间12.50 min;检测波长:210、276、330、380 nm。

2 结果与讨论

2.1 苯并三唑类紫外线吸收剂的光稳定作用

如图1所示,紫外线吸收剂UV-FAST W的主要吸收区间在210~230 nm,260~370 nm,吸收峰是在220、298 nm和325 nm。故UV-FAST W对某些波段的紫外线有良好的吸收,可以降低某些波段紫外线的危害。

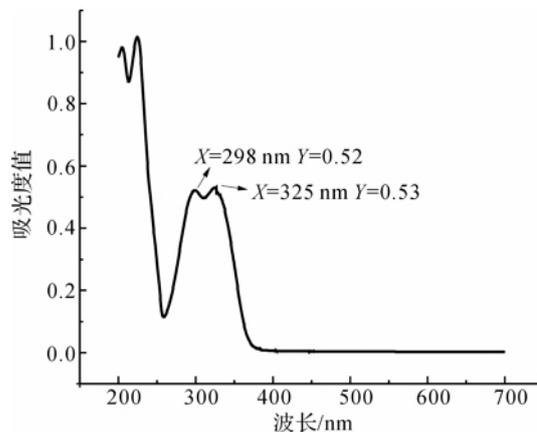


图1 UV-FAST W的紫外可见光谱图

2.2 介质pH值对酪氨酸光降解性能的影响

为了探讨不同pH的介质对酪氨酸光降解性能的影响,配制pH 4、pH 8、pH 10等不同的溶液环境,并在相同的条件下进行光照。实验结果如图2所示。由图2可知,不同pH环境的酪氨酸紫外可见吸收光谱稍有不同,pH 4和pH 8时吸收光谱相同,当pH 10和pH 12,主要吸收峰向可见光区偏移,并且吸光性能增强。如图3所示,pH 8、pH 4和pH 10的酪氨酸光照12 h的降解率分别为33.7%、54.9%和70.1%。可见酪氨酸在pH 8时

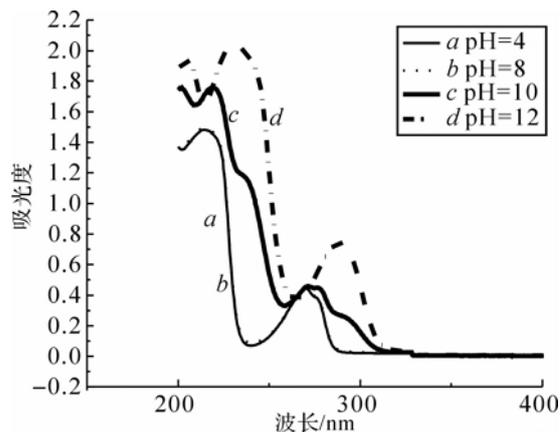


图2 酪氨酸在不同pH环境中的紫外吸收光谱图

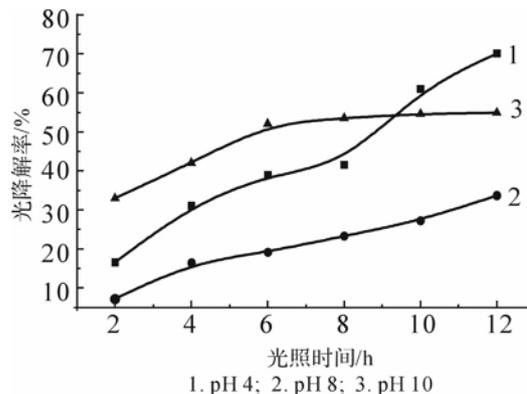


图3 不同pH环境对酪氨酸光降解性能的影响

降解率最低,在偏酸或偏碱环境中会加剧酪氨酸的降解。研究还发现,不同 pH 的酪氨酸溶液在经过相同时间的光处理后呈现出不同的颜色,pH 4 时溶液颜色呈淡黄色,pH 8 时溶液呈微棕红色,pH 10 时溶液呈棕红色。这可能是不同 pH 环境下,酪氨酸的光降解的产物不同。为模拟人体汗液偏酸的环境,在后面的研究中选 pH 4 的甲酸水溶液作为溶剂。

2.3 氨基酸的光降解性能

由 HPLC 谱图得知,酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸和组氨酸的保留时间分别是 2.36、4.18、3.66、1.37 min。

如图 4 可知,曲线 1、曲线 2 所示只有酪氨酸和色氨酸有明显的光降解现象发生,光照 12 h 后,酪氨酸和色氨酸的光降解率分别为 70.1% 和 100%,并且颜色出现明显的泛黄;图 4 中曲线 3、曲线 4 所示苯丙氨酸和组氨酸的光降解率较低,12 h 光处理后的光解率分别为 5.6% 和 5.3%。并且没有颜色泛黄等现象发生。可见羊毛等蛋白纤维泛黄现象可能主要是由于酪氨酸和色氨酸发生光降解作用引起的,因其生成了黄色的光降解产物^[5],验证了前言中提出的第一种假说。

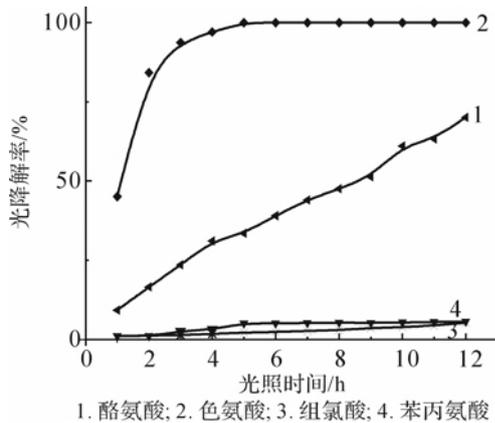


图 4 酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸和组氨酸的光降解率

2.4 混合氨基酸的紫外光降解性能

有文献报道,酪氨酸吸收的能量会迅速转移给色氨酸和胱氨酸,促进后者的光化学反应,加速其降解。故将酪氨酸和色氨酸按照羊毛上氨基酸的质量比混合溶于甲酸水溶液,然后对其进行光照,并和单独的酪氨酸光照后的数据进行对比。

如图 5(a)所示,按照羊毛上酪氨酸与色氨酸的质量比加入 0.110 g 酪氨酸和 0.034 g 色氨酸制成混合溶液,12 h 后酪氨酸的光降解率为 43.3%,而将溶液中色氨酸的部分换成等物质的量的酪氨酸

0.030 g 后,酪氨酸的 12 h 降解率升高为 58.9%。两组数据对比可以看出,色氨酸的加入反而降低了酪氨酸的降解率。由以上数据可以推断酪氨酸能将吸收的光子的能量传递给色氨酸,促进色氨酸的光降解,而自身的光降解率则降低。如图 5(b)所示,酪氨酸、色氨酸、组氨酸和苯丙氨酸的混合溶液在紫外灯照射下,各种氨基酸都有明显的降解,光照 12 h 后,酪氨酸、色氨酸、组氨酸和苯丙氨酸的光降解率为 36.0%、83.8%、40.7% 和 16.6%。而图 4 中曲线 3、4 的数据表明,组氨酸和苯丙氨酸单品在甲酸水溶液中的降解率很低,几乎不降解。以上数据相比,我们可以推断:组氨酸和苯丙氨酸吸收光子较少,降解率较低,但是可以吸收酪氨酸和色氨酸吸收光子转化后的能量,进而发生更多光降解反应。

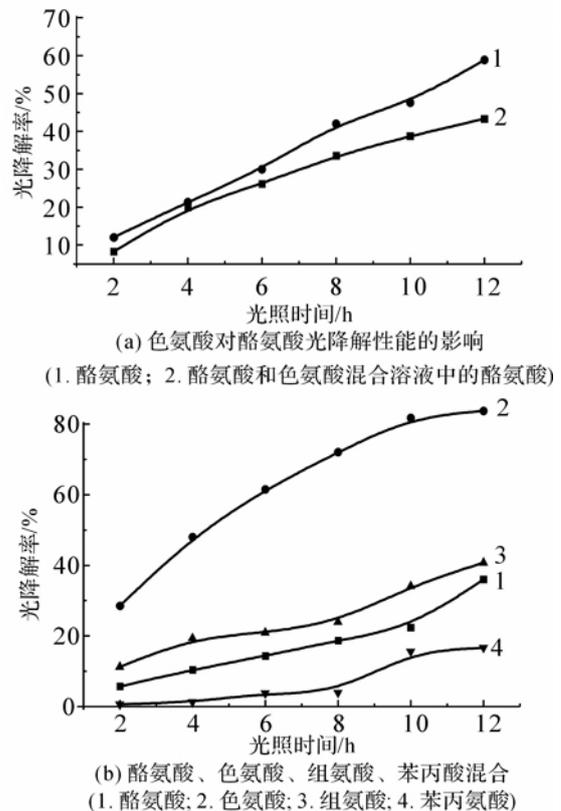


图 5 酪氨酸、色氨酸、组氨酸和苯丙氨酸在光降解过程中的相互作用

2.5 UV-FAST W 对氨基酸光降解性能的作用

UV-FAST(尤维定)W 羊毛紫外线吸收剂是一种磺酸化苯并三唑衍生物,其主要用于户外的、可能遭受剧烈暴晒的羊毛染色织物。UV-FAST W 对于羊毛织物有很好的紫外线防护效果,提升羊毛织物的耐紫外性能。

如图 6(a)中曲线 1 和图 6(b)中的曲线 1 所示,光处理 12 h 后,酪氨酸和色氨酸的降解率分别为 70.1% 和 100%。在酪氨酸和色氨酸的甲酸溶液中加入 3.5% (owf) 的 UV-FAST W (即酪氨酸与 UV-FAST W 的质量比为 5 : 1 的比例),光照 12 h 后,酪氨酸和色氨酸的降解率分别降为 36.1% 和

73.3%。可见 UV-FAST W 对酪氨酸和色氨酸有很好的保护效果。因为紫外线吸收剂 UV-FAST W 吸收了紫外线并将光子转化成热能的形式释放出去,大大减少了能与酪氨酸和色氨酸接触的光子数量,从而达到保护氨基酸残基,降低羊毛泛黄脆损的作用。

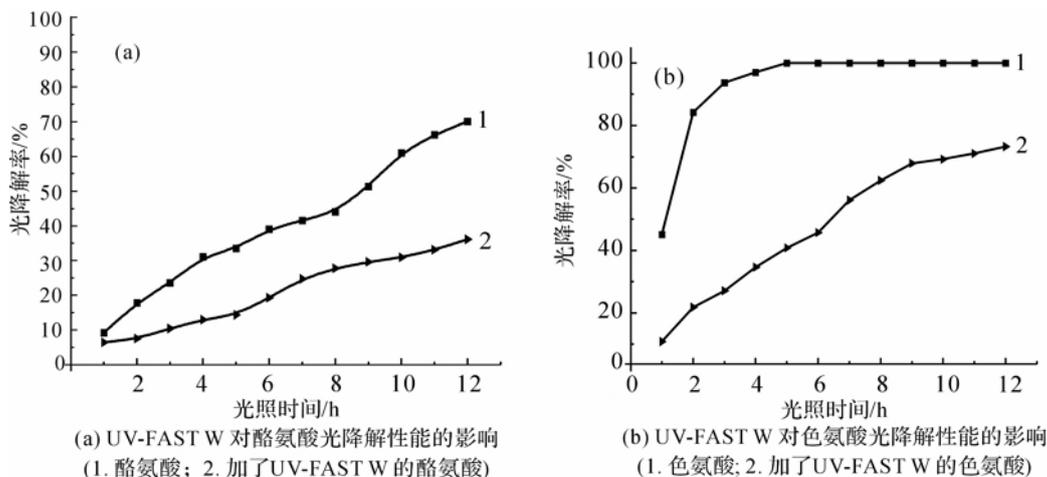


图 6 UV-FAST W 对酪氨酸和色氨酸的保护作用

2.6 UV-FAST W 对染料和混合氨基酸的紫外光降解性能的影响

实验采用了两种染料,一种是酸性黄色染料,另一种是酸性红色染料,染料添加的浓度为 owf 值 1%。如图 7(a)所示,单独加入活性染料在甲酸溶液中光照 12 h 后的降解率为 72.3%;加入 3.5%

(owf) 的 UV-FAST W 后,其降解率为 37.8%,降解率明显降低。图 7(b)可知,单独加入酸性染料光照 12 h 的光降解率为 22.1%,加入 UV-FAST W 后其降解率降为 8.3%。这就表明 UV-FAST W 对染料也有很好的保护作用,能显著地降低其光降解率。

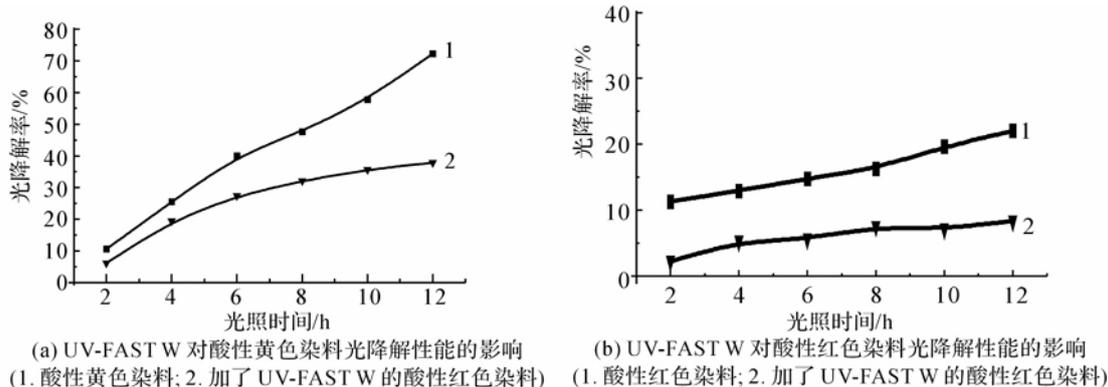


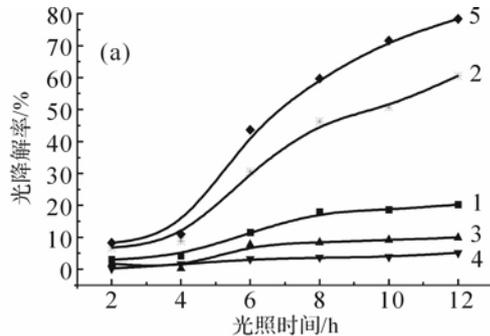
图 7 UV-FAST W 对酸性染料的保护作用

图 8 是各种氨基酸的质量比与羊毛织物中各氨基酸的质量比相同,染料的加入量按照 1% (owf),以此来模拟羊毛,研究其光降解的实验结果。如图 8(a)可知,酪氨酸、色氨酸、组氨酸、苯丙氨酸和酸性红色染料的混合溶液在紫外线下光处理 12 h 的降解率分别为 20.2%、60.6%、9.9%、5.1%、78.4%。与图 5 中四种氨基酸混合后 12 h 的光解率相比,光降解率均有明显的下降;与图 7 中单独的酸性红色

染料 12 h 的光降解率相比,酸性红染料和四种氨基酸混合后其降解率明显较高,由 22.1% 升高至 78.4%。氨基酸的加入加速了酸性染料的降解,因为染料在氨基酸降解产物的参与下,发生了光还原反应进而提高了染料的光降解率。而染料的加入则降低了各种氨基酸的降解率。根据图 5 实验结果笔者还推测,氨基酸中酪氨酸和色氨酸能将吸收光子获得能量转移给染料,加速促进了染料的光降解,而

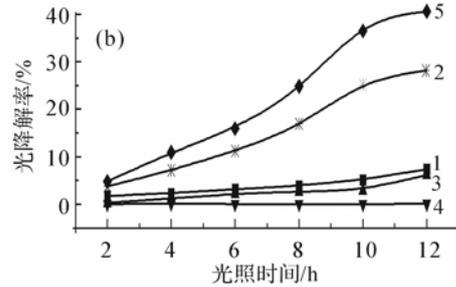
自身的降解率则有了明显的下降。

图8(b)可知,加入了UV-FAST W后,氨基酸和染料的光降解率都有了明显的下降。酪氨酸、色氨酸、组氨酸、苯丙氨酸和染料12 h的光解率分别



(a) 氨基酸和染料混合
(1.酪氨酸; 2. 色氨酸; 3. 组氨酸; 4. 苯丙氨酸; 5. 酸性红染料)

为7.4%、28.1%、6.2%、0.07%、40.6%。可见苯并三唑类紫外线吸收剂UV-FAST W对氨基酸和染料的混合溶液有很好的抗紫外效果,提高了其耐紫外光性能。



(b) 加了UV-FAST W的氨基酸和染料混合
(1.酪氨酸; 2. 色氨酸; 3. 组氨酸; 4. 苯丙氨酸; 5. 酸性红染料)

图8 UV-FAST W对氨基酸和染料混合组分的保护作用

3 结论

a) 环境酸碱性会影响氨基酸的光降解性能,偏酸性或偏碱性都会促进酪氨酸的光降解。

b) 在羊毛蛋白质所含的氨基酸中,酪氨酸和色氨酸具有明显的光降解特性,组氨酸和苯丙氨酸的光降解率较低;酪氨酸和色氨酸能吸收光子的能量并转移给组氨酸和苯丙氨酸,促进其降解。氨基酸与染料混合后会促进染料的光降解,可能是将吸收的能量转移给染料而加速其光降解。

c) 苯并三唑类紫外线吸收剂UV-FAST W能很好地降低氨基酸和染料的光降解率,提高氨基酸和染料的光稳定性。所以推论,UV-FAST W能很好地改善羊毛纺织品的耐光色牢度,降低紫外线对羊毛纺织品的损伤。

参考文献:

[1] Millington K R. Photoyellowing of wool, part 1: factors affecting photoyellowing and experimental techniques [J]. *Color Technol*, 2006, 122: 169-186.

- [2] Smith G J. New trends in photobiology photodegradation of keratin and other structural proteins[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1995, 27: 187-198.
- [3] Millington K R, Church J S. The photodegradation of wool keratin II: proposed mechanisms involving cystine [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1997, 39: 204-212.
- [4] Church J S, Millington K R. Photodegradation of wool keratin, part 1: vibrational spectroscopic studies [J]. *Biospectroscopy*, 1996, 2: 249-258.
- [5] Baltova S, Vassileva V, Valcheva E. Photochemical behaviour of natural silk-I: kinetic investigation of photoyellowing [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 60: 5340.
- [6] Massafra M R, Selli E. Kinetic study on the sunlight-induced degradation of acid azo dyes on silk [J]. *Dyes and Pigments*, 1999, 40: 171-180.
- [7] 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 196-197.
- [8] 季跃飞, 曾超, 孟翠, 等. 阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 481-485.

(下转第132页)

basically consistent. This indicates that the viscosity of STF will not sharply increase or influence people's activities. With the increase in SiO₂ content from 0 to 45%, the absorbed energy per unit area increases to 87.4 J·m²/kg from 78.8 J·m²/kg. This means the bulletproof property of STF-flexible composites becomes better. The descending order of the influences of the layering angles on bulletproof property is as follows: 45°, 90° and 0°.

Key words: composite; shear thickening fluid; ballistic property; energy consumption mode

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 116 页)

Research of Effects of UV Absorber on Improving Photostability of Amino Acids

XU Cong-gang^a, WANG Zong-qian^a, CUI Zhi-hua^{a,b}, HE Kai-jun^a, CHEN Wei-guo^{a,b}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effects of benzotriazole-type UV absorber UV-FAST W on light degradation of amino acid and common dye in the wool are studied through using the mercury lamp to simulate sunlight source. The influences of different pH environments on light degradation of tyrosine and the interactions of different amino acids in the process of light degradation with compound amino acid are discussed. The results show that pH value had a great influence on the light degradation of tyrosine under the condition of the same light source without protection of UV absorber, in which both pH 4 and pH 10 could accelerate the light degradation of tyrosine, while the photo degradation ratio of tyrosine is relatively low at pH 8. Tyrosine photolysis rate can fall from 70.1% to 36.1%; tryptophan photolysis rate can fall from 100% to 88.1%; the photolysis rate of acid dyes can fall from 72.3% to 37.8% under the condition of using benzotriazole-type UV absorber UV-FAST W. Tyrosine can transfer the energy from the photon to tryptophan for promoting its light degradation. Meanwhile, tyrosine and tryptophan can transfer the energy from the photon to histidine, phenylalanine and dye for promoting their light degradation.

Key words: benzotriazole type; UV absorber; tyrosine; light degradation; amino acid; wool

(责任编辑: 张祖尧)