

# 氧化锌黄芩苷紫外屏蔽复合材料的制备与研究

余瑶瑶<sup>1</sup>, 孙晓敏<sup>1</sup>, 吴鑫<sup>1</sup>, 蔡悦<sup>1</sup>, 左士祥<sup>2</sup>, 姚超<sup>1\*</sup>

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.常州纳欧新材料科技有限公司, 江苏常州 213164)

**摘要:**将正硅酸乙酯在 pH=8~10 的条件下水解形成的 SiO<sub>2</sub> 包覆于纳米 ZnO 的表面制备 SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料, 以降低纳米 ZnO 的光活性。将天然药物黄芩苷(BA)包覆在 SiO<sub>2</sub>/ZnO 表面制得 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料, 使其兼具紫外屏蔽性能和抗氧化功效。通过 Zeta 电位、TEM、UV-Vis、FT-IR、TG 和 XRD 等方法对制得的材料进行表征。结果表明, SiO<sub>2</sub> 以 Si—O—Zn 键的形式结合在纳米 ZnO 表面, 适宜包覆量为 20%; 药物 BA 是以无定型的形式包覆在 SiO<sub>2</sub>/ZnO 表面, 最佳包覆量为 20%。抗氧化性实验结果表明, BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料对 DPPH 自由基和·OH 自由基的清除率与维生素 C 接近。防晒性能测试结果表明, BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料具有优异的紫外屏蔽能力。

**关键词:**纳米氧化锌; 二氧化硅; 黄芩苷; 自由基清除能力; 防晒指数

中图分类号: TQ658.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0143-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.027

## Preparation and study of zinc oxide baicalin ultraviolet shielding composite material

YU Yao-yao<sup>1</sup>, SUN Xiao-min<sup>1</sup>, WU Xin<sup>1</sup>, CAI Yue<sup>1</sup>, ZUO Shi-xiang<sup>2</sup>, YAO Chao<sup>1\*</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Changzhou Nano-materials S&T Co., Ltd., Changzhou 213164, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> formed by the hydrolysis of ethyl orthosilicate at pH = 8 - 10 is coated on the surface of ZnO nanoparticles to prepare SiO<sub>2</sub>/ZnO composites to reduce the photoactivity of ZnO nanoparticles. BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO composites are prepared through coating natural drug baicalin (BA) on the surface of SiO<sub>2</sub>/ZnO, which gains both UV shielding properties and antioxidant efficacy. The fabricated composites are characterized by means of zeta potential, TEM, UV-Vis, FT-IR, TG and XRD. Results show that SiO<sub>2</sub> is bonded in the form of Si-O-Zn bonds on the surface of nano ZnO, and the suitable coating amount is 20%. Baicalin, in the form of an amorphous form, is coated on the surface of SiO<sub>2</sub>/ZnO, and the optimal coating amount is 20%. Antioxidant experiments show that BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO composites have similar scavenging rates for DPPH radical and ·OH radical to vitamin C. Sunscreen performance tests show that BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO composites exhibit excellent UV shielding ability.

**Key words:** nano-ZnO; silica; baicalin; free radical scavenging capacity; sunscreen index

人体皮肤长时间直接暴露在太阳光下会产生极大的危害,因此,预防紫外线辐射显得尤为重要,其中,中波紫外线(UVB)和长波紫外线(UVA)对人体皮肤造成的伤害最大<sup>[1]</sup>。UVB是导致皮肤灼伤、间接色素沉着和皮肤癌的主要根源,也可使皮肤出现红肿现象,严重者还会伴有水泡、水肿、脱皮等症状;UVA具有强穿透能力和积累性,皮肤长期接受UVA的照射可导致皮肤弹性降低、粗糙变黑以及皱纹增多等一系列光老化现象<sup>[2-5]</sup>。

纳米氧化锌是一种性能优异的UVA防晒材料,安全无毒且对长波紫外线有着极好的屏蔽能力。而

且粉体具有良好的透明性,将其制成防晒剂涂布皮肤不会产生厚重假白的效果<sup>[6-7]</sup>。但是,纳米氧化锌也有明显的缺点<sup>[8]</sup>,如对UVB的紫外屏蔽能力较弱、光催化作用产生大量的自由基、加速皮肤的老化等。市场上的防晒剂会添加各类化学防晒物质与纳米氧化锌进行配合使用,以达到全波段的防晒效果。由于长期使用化学防晒剂会对皮肤造成损害,引起皮肤红肿、过敏甚至皮炎等一系列皮肤问题<sup>[9-10]</sup>。所以,对皮肤损害小且具有防晒性能的天然防晒物质越来越受到人们的关注。黄芩苷(Baicalin, BA)是从双子叶唇形科植物黄芩(Scutellaria baicalensis

收稿日期:2023-12-19;修回日期:2024-06-26

基金项目:常州市科技支撑计划(CE20215031);江苏省重点研发项目(BE2023747)

作者简介:余瑶瑶(1996-),女,硕士生,主要从事紫外屏蔽材料的研究,1159578205@qq.com;姚超(1969-),男,博士,教授,主要从事超细功能材料可控制备和表面修饰方面的研究,通讯联系人,yaochao420@163.com。

Georgi) 的干燥根中提取分离出来的一种黄酮类化合物,分子式为  $C_{21}H_{18}O_{11}$ , 在自然界中来源广泛、廉价易得<sup>[11]</sup>。生物实验已证明黄芩苷具有广泛的生物学活性<sup>[12]</sup>, 如抗炎、抗氧化<sup>[13-14]</sup> 和抗肿瘤<sup>[15]</sup> 等作用。黄芩苷对 UVB 还有防护作用, 可抵抗 UVB 诱导的红斑反应, 减轻皮肤水肿, 减少炎症细胞浸润<sup>[16]</sup>; 而且, 黄芩苷在促进炎症症状恢复的同时, 也在一定程度上加强了抗氧化作用<sup>[17-18]</sup>。

针对纳米氧化锌的优缺点, 笔者制备了一种在纳米氧化锌表面包覆二氧化硅后再与黄芩苷复合的防晒材料, 在提高纳米氧化锌光稳定的同时, 又能与黄芩苷协同发挥全波段紫外屏蔽作用, 并且黄芩苷的抗氧化能力还能够帮助皮肤抵抗光老化的损伤。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

纳米 ZnO, 常州纳欧新材料科技有限公司生产; 抗坏血酸 (AR)、无水乙醇 (AR)、七合水硫酸亚铁 (AR), 国药集团化学试剂有限公司生产; 正硅酸乙酯 (AR), 上海凌峰化学试剂有限公司生产;  $H_2O_2$  溶液 (AR)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (AR), 江苏强盛功能化学股份有限公司生产; 2,2-联苯基-1-苦基肼基 (DPPH, 96%), 上海麦克林生化科技有限公司生产; 黄芩苷 (80%)、水杨酸 (99%), 安耐吉化学试剂公司生产。

### 1.2 分析与表征

通过透射电子显微镜 (TEM, JEOL, JEOL-2010) 分析颗粒的形态; 利用 X 射线衍射仪 (XRD, SHIMADZU, D/MAX 2500) 表征复合材料的晶型结构和物相组成; 利用 Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano ZS) 测试不同待测样品的 Zeta 电位; 利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet, Nicolet 460) 分析复合材料的红外光谱; 利用热分析仪 (TG, TA, SDTQ600) 分析样品经过有机药物包覆前后的热稳定性; 利用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, SHIMADZU, UV-3600) 表征纳米氧化锌粉体的光学性能以及抗氧化特性; 利用紫外线透过率分析仪 (Labsphere, UV-2000S) 测量复合材料的防晒性能, 固定模拟防晒霜内的有效活性物质的质量分数保持 10% 不变。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 95% 乙醇分散液中纳米氧化锌粉体的包硅处理

利用 SFJ-400 型砂磨分散搅拌多用机将纳米氧

化锌粉体砂磨制备成浆液 (粉体与 95% 乙醇的质量比为 1/4), 并将制备的浆液加入四口烧瓶中, 升温至 65℃, 用硅酸钠溶液/氢氧化钠溶液调节浆液 pH 为 8~10, 然后加入一定质量的正硅酸乙酯乙醇溶液, 65℃ 下保温 3~5 h。抽滤, 洗涤, 烘干, 粗粉即为包覆二氧化硅的纳米氧化锌 ( $SiO_2/ZnO$ ) 粉体。

#### 1.3.2 黄芩苷/氧化硅/纳米氧化锌 (BA/ $SiO_2$ /ZnO) 复合防晒剂的制备

将 10 g 制备的  $SiO_2/ZnO$  复合材料分散在装有 95% 乙醇的四口烧瓶中, 将不同质量分数的黄芩苷 (BA) 溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中, 溶解后将 BA 倒入烧瓶内, 室温下搅拌 2 h, 随后转移至旋转蒸发器, 升温至 45℃, 抽去空气至负压为 0.1 MPa, 将溶液蒸发至分散液呈糊状, 离心后用热乙醇洗去游离的 BA, 水洗 3 次, 60℃ 烘干粉碎后得到 BA/ $SiO_2$ /ZnO 复合粉体。

### 1.4 抗氧化性实验

#### 1.4.1 DPPH 自由基清除实验

DPPH 清除能力根据 Blois 的所述方法进行测量并稍作修改<sup>[19]</sup>。配制 0.2 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液, 分别取 2 mL 不同质量浓度 (2, 4, 6, 8, 10 mg/mL) 的溶液, 混合均匀, 室温放置 30 min 后, 5 000 r/min 离心 5 min, 取上清液于 517 nm 处测吸光度, 用维生素 C 做阳性对照, 样品对 DPPH 自由基的清除率的计算式为:

$$\text{DPPH 自由基清除率}(\%) = [1 - (A_1 - A_2)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $A_0$  为 2 mL 无水乙醇+2 mL DPPH 溶液的吸光度;  $A_1$  为 2 mL 样品溶液+2 mL DPPH 的吸光度;  $A_2$  为 2 mL 样品溶液+2 mL 无水乙醇的吸光度。

#### 1.4.2 羟基自由基清除实验

羟基自由基清除能力的测定采用改进的 Smirnoff 的方法并稍作修改<sup>[20]</sup>。采用 Fenton 反应产生羟基自由基, 依次加入 2 mL 的  $FeSO_4$  溶液 (9 mmol/L)、2 mL 水杨酸乙醇溶液 (9 mmol/L) 和 2 mL 受试液, 混合后充分摇匀, 再加入 2 mL  $H_2O_2$  溶液 (8.8 mmol/L), 于 37℃ 下反应 30 min, 于 510 nm 处测定吸光度  $A$ , 平行测定 3 次, 取平均值, 以维生素 C 为阳性对照。计算各受试液对羟基自由基清除率:

$$\text{羟基自由基清除率}(\%) = [(A_0 - A_x + A_{x0})/A_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $A_0$  为空白对照液的吸光度;  $A_x$  为加入受试液后反应的吸光度;  $A_{x0}$  为不加  $H_2O_2$  的受试物的吸光度。

### 1.5 模拟防晒霜的防晒指数测试

采用紫外线透过率分析仪分析测试所制备复合材料的防晒指数。将 0.1 g 样品和 0.9 g 的甘油在研钵中研磨均匀至无颗粒状态,以此用作模拟防晒霜。依据 Colipa 标准进行测试,精准称取 32.5 mg 混合后的样品,并均匀分散于干净的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)板上,利用乳胶指套将防晒霜涂匀于整个样品板上并控制残量为 18.0 mg,测试样品 SPF 值和 PFA 值。

## 2 结果讨论

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 包覆量的确定

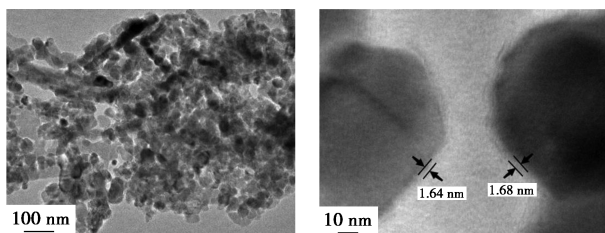
纳米 ZnO 由于光活性易产生自由基,而自由基会加速皮肤的老化,通过包覆 SiO<sub>2</sub> 可以降低 ZnO 的光活性,记作 SiO<sub>2</sub>(X)/ZnO,其中 X 表示 SiO<sub>2</sub> 的包覆质量分数。不同质量分数的 SiO<sub>2</sub> 包覆 ZnO 的等电点值如表 1 所示。由表 1 可知,纯 ZnO 材料的等电点为 9.12;随 SiO<sub>2</sub> 包覆质量分数的增加,其等电点逐渐减小;当包覆质量分数大于 20% 时, SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的等电点均在 2 左右,且不再发生变化,此时与 SiO<sub>2</sub> 的等电点(pH = 2.0)相接近,说明 SiO<sub>2</sub> 在 ZnO 表面最适宜的包覆质量分数为 20%。

表 1 复合材料不同 SiO<sub>2</sub> 包覆质量分数的等电点

$w[\text{SiO}_2(X)/\text{ZnO}]/\%$	等电点	$w[\text{SiO}_2(X)/\text{ZnO}]/\%$	等电点
0	9.12	20	2.17
5	7.56	30	2.13
10	5.53		

### 2.2 TEM 分析

SiO<sub>2</sub>(20)/ZnO 的 TEM 图如图 1 所示。从图 1 (a) 中可以看出, SiO<sub>2</sub>(20)/ZnO 为大小不一的颗粒状氧化锌;从图 1 (b) 中可以看出,在高倍电镜下能够清楚地看到 ZnO 颗粒表面有一层薄薄的膜状物质,此为 SiO<sub>2</sub> 在纳米 ZnO 表面的包覆层,经测量, SiO<sub>2</sub>(20)/ZnO 颗粒表面的包覆层厚度约为 1.68 nm。

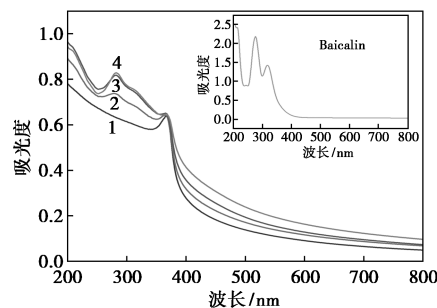


(a) SiO<sub>2</sub>(20)/ZnO 低倍 TEM 图 (b) SiO<sub>2</sub>(20)/ZnO 高倍 TEM 图

图 1 SiO<sub>2</sub>(20)/ZnO 复合材料的 TEM 图

### 2.3 黄芩苷(BA) 包覆量的确定

BA 包覆量对 SiO<sub>2</sub>/ZnO 的 UV-Vis 性能变化关系的影响如图 2 所示。由图 2 可知,纯 BA 在波长 244、275、315 nm 处均有明显的吸收峰,表明 BA 对 UVB 有着较好的吸收;从图 2 谱线 1 中可以看出,纯 ZnO 的吸光度最低,随着 BA 包覆量的增加,复合材料在 244、275、315 nm 处的吸光度也随之增加。从图 2 谱线 3 中可以看出,当 BA 包覆量为 20% 时,其吸光度值增加明显;从图 2 谱线 4 中可以看出,当 BA 包覆量为 30% 时,吸光度值增加有限,这是因为游离态的 BA 在洗涤过程中被洗去。因此,BA 的最适宜的包覆量为 20%。

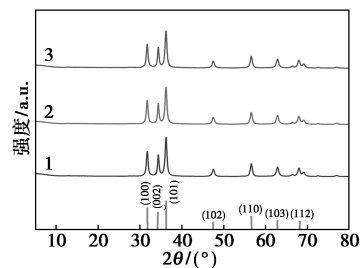


1—ZnO; 2—BA(10%)/SiO<sub>2</sub>/ZnO; 3—BA(20%)/SiO<sub>2</sub>/ZnO;  
4—BA(30%)/SiO<sub>2</sub>/ZnO

图 2 BA 不同包覆量的 UV-Vis 吸收曲线

### 2.4 XRD 分析

ZnO、SiO<sub>2</sub>/ZnO 和 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, SiO<sub>2</sub>/ZnO 和 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 与标准氧化锌(JCPDS No.89-1397)的衍射峰完全符合,在 2θ 分别为 31.8、34.4、36.3、47.5、56.6、62.9° 和 68.0° 处的衍射峰分别对应 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面。包覆 SiO<sub>2</sub> 和 BA 的 ZnO 并没有出现新衍射峰,说明 SiO<sub>2</sub> 和 BA 以无定形的状态存在于 ZnO 的表面,且包覆之后 ZnO 的峰并没有减弱或者消失。

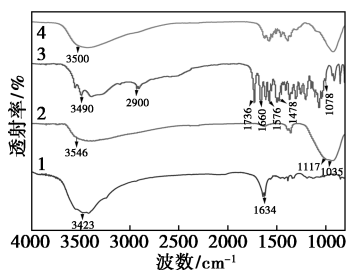


1—ZnO; 2—SiO<sub>2</sub>/ZnO; 3—BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO

图 3 不同材料的 XRD 图

### 2.5 FT-IR 分析

ZnO 包覆 SiO<sub>2</sub> 和 BA 前后的样品红外光谱如图 4 所示。从图 4 谱线 1 中可以看出,纯 ZnO 在 3 423 cm<sup>-1</sup>和 1 634 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为亲水粉体表面—OH 的伸缩振动和弯曲振动。从图 4 谱线 2 中可以看出,SiO<sub>2</sub>/ZnO 在 1 200~1 000 cm<sup>-1</sup>是宽而强的复杂吸收带,为 1 035 cm<sup>-1</sup>处 Si—O—Si 键的吸收峰和 1 117 cm<sup>-1</sup>处 Si—O—Zn 键的振动吸收峰相互交叠所致,可知 SiO<sub>2</sub> 和 ZnO 发生了键合作用。从图 4 谱线 3 中可以看出,纯 BA 在 3 490 cm<sup>-1</sup>处为黄芩苷分子的缔合羟基吸收峰,2 900 cm<sup>-1</sup>处为 C—H 伸缩震动<sup>[21]</sup>;1 736 cm<sup>-1</sup>和 1 660 cm<sup>-1</sup>处的峰分别为葡萄糖醛酸以及吡喃酮环的 C=O 的特征吸收峰;1 611、1 575、1 478、1 450 cm<sup>-1</sup>均为苯环骨架震动峰;1 078 cm<sup>-1</sup>处为 C—O—C 的对称和不对称伸缩振动;900~690 cm<sup>-1</sup>多个吸收峰是苯环取代。由图 4 中谱线 4 可知,BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 的红外谱图没有新键生成,则 BA 以物理吸附的方式与 SiO<sub>2</sub>/ZnO 结合。

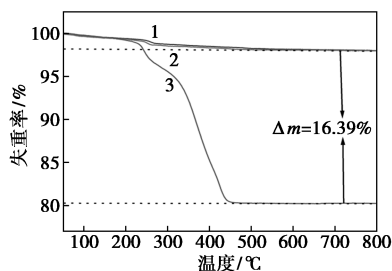


1—ZnO;2—SiO<sub>2</sub>/ZnO;3—BA;4—BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO

图 4 ZnO 包覆不同物质的 FT-IR 谱图

### 2.6 热重分析

通过热重分析 BA 对 SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的包覆情况,结果如图 5 示所示。从图 5 中可以看出,ZnO 以及 SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料在 250~300℃ 区间内质量损失分别为 2.86%和 3.31%,这是由于材料表面吸附水的丧失;在 200~450℃ 的温度范围内,



1—ZnO;2—SiO<sub>2</sub>/ZnO;3—BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO

图 5 不同材料的热失重曲线

BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 材料有 1 个明显的失重过程,这归因于 BA 的燃烧失重。经计算可知,复合材料中 BA 质量分数为 20% [ $m(\text{BA})/m(\text{SiO}_2/\text{ZnO}) = 20/100$ ] 时,理论包覆量为 16.67%,实际包覆量为 16.39%。

### 2.7 DPPH 自由基清除率

自由基是引起机体衰老、诱导细胞凋亡、导致免疫性损伤和肿瘤的因素之一<sup>[22]</sup>,而抗氧化剂可以清除体内自由基,保护细胞组织免受氧化作用的伤害,起到抗衰老、抗癌等作用。SiO<sub>2</sub>/ZnO、BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 以及维生素 C 对 DPPH 自由基的清除率如表 2 所示。由表 2 可知,SiO<sub>2</sub>/ZnO 的自由基清除率极低,最高只有 0.04%;SiO<sub>2</sub>/ZnO 与 BA 复合后,当 BA 包覆量为 20%、质量浓度为 2 mg/mL 时,DPPH 自由基清除率为 84.13%;随着质量浓度的增加,对 DPPH 自由基清除率也增加,在 10 mg/mL 清除率达 89.76%,接近阳性对照物维生素 C 的自由基清除率,说明 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 对 DPPH 自由基有着良好的清除率。

表 2 SiO<sub>2</sub>/ZnO、BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 和 V<sub>c</sub> 对

BA/SiO <sub>2</sub> /ZnO 质量 浓度/(mg·mL <sup>-1</sup> )	DPPH 自由基的清除率 %		
	V <sub>c</sub>	SiO <sub>2</sub> /ZnO	BA/SiO <sub>2</sub> /ZnO
2	95.51	0.01	84.13
4	96.43	0.02	87.32
6	96.74	0.03	87.92
8	97.11	0.04	88.40
10	97.52	0.04	89.76

### 2.8 羟自由基清除能力

SiO<sub>2</sub>/ZnO、BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 以及维生素 C 对·OH 自由基的清除率如表 3 所示。从表 3 中可以看出,SiO<sub>2</sub>/ZnO 对·OH 自由基的清除率最高为 0.62%;当 BA 包覆 SiO<sub>2</sub>/ZnO 后,对·OH 自由基的清除率显著提高;BA 包覆量为 20%时,·OH 自由基清除率在质

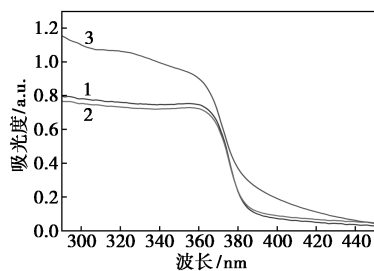
表 3 SiO<sub>2</sub>/ZnO、BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 和 V<sub>c</sub> 对

BA/SiO <sub>2</sub> /ZnO 质量 浓度/(mg·mL <sup>-1</sup> )	·OH 自由基的清除率 %		
	V <sub>c</sub>	SiO <sub>2</sub> /ZnO	BA/SiO <sub>2</sub> /ZnO
2	96.43	0.18	86.33
4	97.57	0.27	87.14
6	98.72	0.36	89.69
8	99.06	0.47	90.08
10	99.63	0.62	90.54

量浓度为 2 mg/mL 时为 86.33%;随着质量浓度的增加,清除·OH 自由基的能力也随之增加,在质量浓度为 10 mg/mL 清除率达 90.54%,与阳性对照物维生素 C 对·OH 自由基的清除能力相当,说明 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 对·OH 自由基有着良好的清除能力。

## 2.9 防晒性能的评价

ZnO、SiO<sub>2</sub>/ZnO、BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 的防晒测试结果如图 6 和表 4 所示。由图 6 曲线 1 可知,纯纳米 ZnO 的防晒指数  $SPF = 5.63$ 、 $PFA = 3.62$ ;由图 6 曲线 2 可知,纳米 ZnO 包硅后防晒指数略有降低, $SPF = 4.72$ 、 $PFA = 3.58$ ,这是由于表面被 SiO<sub>2</sub> 包覆后,相同测试条件下,纳米氧化锌的质量分数有所下降,导致防晒测试值低于纯纳米氧化锌;由图 6 曲线 3 可知,BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 防晒指数明显提升, $SPF = 10.08$ 、 $PFA = 7.96$ 。从表 4 中可以看出,ZnO、SiO<sub>2</sub>/ZnO、BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的 PA 值同 SPF 值的变化趋势相一致。说明添加药物 BA 后,制备的 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料不仅拥有抗氧化的作用,还对紫外线有明显的防护效果。



1—ZnO;2—SiO<sub>2</sub>/ZnO;3—BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO

图 6 不同复合材料的防晒性能测试

表 4 不同材料的防晒测试结果

项目	SPF	PFA	PA
ZnO	5.63	3.62	+
SiO <sub>2</sub> /ZnO	4.72	3.58	+
BA/SiO <sub>2</sub> /ZnO	10.08	7.96	++

## 3 结论

SiO<sub>2</sub> 以 Si—O—Zn 化学键的形式与 ZnO 结合,BA 以物理吸附的形式结合在 SiO<sub>2</sub>/ZnO 的表面,当 SiO<sub>2</sub> 和 BA 的包覆量均为 20% 时,形成的 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的防晒值  $SPF = 10.08$ 、 $PAF = 7.96$ ,而纯 ZnO 的防晒值  $SPF = 5.63$ 、 $PAF = 3.62$ ,说明 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料显著提高了纳米氧化锌对 UVA 和 UVB 的紫外屏蔽能力。

加入 BA 可以使防晒剂具有抗氧化作用,BA 对 DPPH 自由基和·OH 自由基有着良好的清除能力。当包覆量为 20%、质量浓度为 10 mg/mL 时,BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 对 DPPH 自由基的清除率为 89.76%,·OH 自由基的清除率为 90.54%,说明 BA/SiO<sub>2</sub>/ZnO 具有优异的抗氧化能力。

## 参考文献

- [1] Kollias N, Ruvolo J E, Sayre R M. The value of the ratio of UVA to UVB in sunlight [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2011, 87 (6): 1474–1475.
- [2] Li L, Chong L, Huang T, et al. Natural products and extracts from plants as natural UV filters for sunscreens: A review [J]. *Animal Models and Experimental Medicine*, 2023, 6(3): 183–195.
- [3] Yang J W, Fan G B, Tan F, et al. The role and safety of UVA and UVB in UV-induced skin erythema [J]. *Frontiers in Medicine*, 2023, 10(7): 1163–1169.
- [4] Dai X, Jing J, Jia Y, et al. A non-retinol RAR- $\gamma$  selective agonist tectorigenin can effectively inhibit the UVA-induced skin damage [J]. *British Journal of Pharmacology*, 2022, 179(19): 4722–4737.
- [5] Ahn S, An S, Lee M, et al. A long-wave UVA filter avobenzene induces obesogenic phenotypes in normal human epidermal keratinocytes and mesenchymal stem cells [J]. *Archives of Toxicology*, 2019, 93(7): 1903–1915.
- [6] 姚超, 吴凤芹, 林西平, 等. 纳米技术与纳米材料(VI)——纳米氧化锌在防晒化妆品中的应用 [J]. *日用化学工业*, 2003, 33(6): 393–397.
- [7] Ginzburg A L, Blackburn R S, Santillan C, et al. Zinc oxide-induced changes to sunscreen ingredient efficacy and toxicity under UV irradiation [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2021, 20: 1273–1285.
- [8] Shanmugapriya P, Thanuja M Y, Anusuya T, et al. Biologically prepared ZnO nanoparticles for effective transparent sunscreen applications [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(9): 255–257.
- [9] 方武荣. 防晒剂中纳米氧化锌的安全性研究进展 [J]. *化工管理*, 2015, (18): 38–39.
- [10] Xiong H M. ZnO nanoparticles applied to bioimaging and drug delivery [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(37): 5329–5335.
- [11] 张琳, 周化更, 刘沛, 等. 黄芩药材中黄芩苷的提取纯化工艺优化 [J]. *河北医学*, 2016, 22(2): 177–180.
- [12] Katiyar S K. Skin photoprotection by green tea: Antioxidant and immunomodulatory effects [J]. *Current Drug Targets-Immune, Endocrine & Metabolic Disorders*, 2003, 3(3): 234–242.
- [13] Wang Y, Yang J, Li X, et al. The metabolism of baicalin in rat and the biological activities of the metabolites [J]. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2012, 2012, (9): 404–529.
- [14] Han D H, Lee Y, Ahn J H. Biological synthesis of baicalein derivatives using *Escherichia coli* [J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2016, 26(11): 1918–1923.

(下转第 154 页)

为:pH 为 6、吸附材料质量浓度为 2.0 g/L、处理时间为 240 min,此时,脱汞率可达 99.96%,出水质量浓度为 0.04 mg/L,可以实现达标排放的目的。

(3)模拟废水 pH 在 5~9 的范围内 FeS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料能保持 90%以上的脱汞率,100 mmol/L 以下浓度的 Cl<sup>-</sup> 复合材料 FeS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的脱汞率能保持在 88.9%以上,高浓度 Cl<sup>-</sup> 对脱汞率有明显抑制效果,此外,10 mmol/L 共存阳离子 Cu<sup>2+</sup> 对脱汞过程的抑制效果明显,Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup> 的存在对脱汞过程影响不大,脱汞率仍能保持在 99%以上,为解决工业化生产中存在的问题提供了一定的参考。

(4)以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体进行负载后,明显减缓了 FeS 的变质过程,前 26 d 均能保持 97.3%的脱除率,证明了其长效稳定性。

### 参考文献

- [1] Qin X F, Zhou S Q, Li H, *et al.* Enhanced natural releases of mercury in response to the reduction in anthropogenic emissions during the COVID-19 lockdown by explainable machine learning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22 (24): 15851-15865.
- [2] 王小强.电石法聚氯乙烯生产中的汞污染治理[J].石油石化物资采购,2020,(19):78.
- [3] 姬红.氯乙烯生产过程中含汞废水处理工艺技术研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [4] 常青.FeS 处理电镀重金属废水的研究[D].西安:西安科技大学,2006.
- [5] 孙悦,周晓馨,楼子墨,等.铁基纳米材料功能化及对水中汞离子的去除[J].化学进展,2016,(8):1156-1169.
- [6] 李雪晴.金属硫化物催化剂的制备及其去除水体中 Cr(VI) 的性能研究[D].苏州:苏州大学,2021.
- [7] 何旺.超重力法制备硫化亚铁及其除铬性能研究[D].太原:中北大学,2021.
- [8] Wolthers M, Gaast S J V D, Rickard D. The structure of disordered mackinawite[J]. *American Mineralogist*, 2003, 88 (11/12): 2007-2015.
- [9] Gong Y Y, Liu Y Y, Xiong Z, *et al.* Immobilization of mercury by carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles: Reaction mechanisms and effects of stabilizer and water chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (7): 3986-3994.
- [10] Sun Yue, Lv Dan, Zhou Jiasheng, *et al.* Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 452-461.
- [11] Yang P Z, Luo S, Liu H Y. Aqueous ozone decomposition kinetics in a rotating packed bed [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96: 11-17.
- [12] 张卫凤,周武,王秋华.相变吸收捕集烟气中 CO<sub>2</sub> 技术的发展现状[J].化工进展,2022,41(4):2090-2101.
- [13] Axe L, Anderson P R. Sr diffusion and reaction within Fe oxides: Evaluation of the rate-limiting mechanism for sorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 175 (1): 157-165.
- [14] Gong Y, Tang J, Zhao D. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review [J]. *Water Research*, 2016, 89: 309-320.
- [15] Xiong Z, He F, Zhao D, *et al.* Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles [J]. *Water Res*, 2009, 43 (20): 5171-5179.
- [16] Boutsika L G, Karapanagioti H K, Manariotis I D. Aqueous mercury sorption by biochar from malt spent rootlets [J]. *Water Ail & Soil Pollution*, 2014, 225 (1): 1-10.
- [17] Zhu J, Lou Z M, Liu Y, *et al.* Adsorption behavior and removal mechanism of arsenic on graphene modified by iron-manganese binary oxide (FeMnOx/RGO) from aqueous solutions [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (83): 67951-67961. ■
- [15] Song L, Zhu S, Liu C, *et al.* Baicalin triggers apoptosis, inhibits migration, and enhances anti-tumor immunity in colorectal cancer via TLR4/NF-κB signaling pathway [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2022, 46 (3): 13703-13703.
- [16] Zhou B R, Jin S L, Chen X E, *et al.* Protective effect of the Baicalin against DNA damage induced by ultraviolet B irradiation to mouse epidermis [J]. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 2008, 24 (4): 175-182.
- [17] Woźniak D, Dryś A, Matkowski A. Antiradical and antioxidant activity of flavones from *Scutellariae baicalensis radix* [J]. *Natural Product Research*, 2015, 29 (16): 1567-1570.
- [18] Miocinovic R, McCabe N P, Keck R W, *et al.* In vivo and in vitro effect of baicalin on human prostate cancer cells [J]. *International Journal of Oncology*, 2005, 26 (1): 241-246.
- [19] Blois M S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical [J]. *Nature*, 1958, 181 (4617): 1199-1200.
- [20] Smirnoff N, Cumbes Q J. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28 (4): 1057-1060.
- [21] Jian J J, Hui R D. Preparation of high-purity baicalin from *Scutellaria baicalensis* Georgi [J]. *Natural Product Research*, 2008, 22 (16): 1410-1412.
- [22] Lim H W, Kohli I, Ruvolo E, *et al.* Impact of visible light on skin health: The role of antioxidants and free radical quenchers in skin protection [J]. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 2022, 86 (3): 27-37. ■

(上接第 147 页)