

ESTUDIO DE LA FOTODEGRADACIÓN DE METILPARABENO Y PROPILPARABENO EN MEDIO ALCALINO POR IRRADIACIÓN A 254 nm

STUDY OF THE PHOTODEGRADATION OF METHYLPARABEN AND PROPYLPARABEN IN ALKALINE MEDIUM BY IRRADIATION AT 254 nm

Alba Afonso^{1,2}, Marta Díaz^{1,2}

Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, (1) Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, (2) Facultad de Ingeniería, Km 4, Comodoro Rivadavia (9000), Chubut - Argentina
(e-mail: albainesafonso@gmail.com)

Recibido: 07/07/2020 - Evaluado: 17/08/2020 - Aceptado: 23/09/2020

RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación de los parabenos (PBs) Metilparabeno (MP) y Propilparabeno (PP) por fotólisis directa, por irradiación a 254 nm, en medio alcalino a pH 11,0. Los cambios de concentración fueron determinados por espectrofotometría UV-Visible y se determinaron los rendimientos cuánticos (Φ) de fotodegradación con ferrioxalato de potasio como actinómetro. En las experiencias realizadas con ambos disruptores endócrinos en condiciones aireadas, con burbujeo de nitrógeno y con agregado de aditivos desactivadores de especies reactivas de oxígeno (ROS), se obtuvieron los correspondientes coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden (k). Los mismos muestran que la fotodegradación es inhibida para ambos PBs en soluciones con burbujeo de nitrógeno y en presencia de azida, demostrando la participación del oxígeno disuelto en solución. En la fotodegradación de los parabenos MP y PP con metanol y en solución aireada se obtuvieron valores de constante de velocidad similares.

ABSTRACT

In this work, the degradation of the parabens (PBs) methylparaben (MP) and propylparaben (PP) was studied by direct photolysis, by irradiation at 254 nm, in alkaline medium at pH 11.0. The concentration changes were determined by UV-Visible spectrophotometry and the quantum yields (Φ) of photodegradation were determined with potassium ferrioxalate as an actinometer. In the experiments carried out with both endocrine disruptors under aerated conditions, with nitrogen bubbling and with the addition of reactive oxygen species (ROS) deactivating additives, the corresponding pseudo-first order rate coefficients (k) were obtained. They show that photodegradation is inhibited for both PBs in solutions with nitrogen and in the presence of azide, demonstrating the participation of dissolved oxygen in solution. Similar rate constant values were obtained in the photodegradation of MP and PP parabens with methanol and in aerated solution.

Palabras clave: parabenos, disruptores endocrinos, fotodegradación, medio alcalino
Keywords: parabens, endocrine disruptors, photodegradation, alkaline medium

INTRODUCCIÓN

Actualmente se presta gran atención a la aparición en el medio ambiente, especialmente en distintos medios acuáticos de sustancias denominadas disruptores endocrinos (EDCs). Los EDCs son compuestos que, por exposición aún en bajas concentraciones, son capaces de alterar el equilibrio hormonal de seres humanos (Frederiksen *et al.*, 2011) y de otras especies de seres vivos. Inclusive, se estudia su implicancia en cáncer de mama (Darbre *et al.*, 2004; Haman *et al.*, 2015; Quirós-Alcalá *et al.*, 2018). La Organización Mundial de la salud (OMS) informa y alerta sobre EDCs y varios tipos de trastornos en la salud humana (Bergman *et al.*, 2013; Bledzca *et al.*, 2014) principalmente con el sistema hormonal. La mayor parte de EDCs son consumidos, excretados y devueltos al medioambiente, incorporándose a aguas naturales pudiendo dañar tanto a la flora acuática como a seres humanos.

Estos EDCs son de la más variada composición, algunos de ellos incluyen el grupo de hormonas naturales y sintéticas, pesticidas, plastificantes, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquifenoles y bisfenoles, como así también conservantes como los parabenos (PBs) incluidos en productos farmacéuticos y de cuidado personal (Bledzca *et al.*, 2009) usados en humanos, animales y acuicultura.

Los parabenos (PBs) son una serie homóloga de ésteres alquílicos de ácido parahidroxibenzoico (ver Fig. 1). Distintos tipos de PBs poseen diferentes funciones y aplicaciones, los de cadena alquílica más larga tienen mayor efecto sobre hongos patógenos de plantas y mezclas de PBs muestran ser un conservante más efectivo que cada PBs utilizado individualmente. Estos compuestos existen en algunas frutas y vegetales en la naturaleza, pero la mayoría de ellos se sintetizan a partir del ácido p-hidroxibenzoico durante el proceso a escala industrial y luego modificados para varios tipos de productos de uso diario (Yang *et al.*, 2018). Los más utilizados como conservantes antimicrobianos en muchos productos cosméticos y farmacéuticos son: metilparabeno (Nipagin), propilparabeno (Nipasol), butilparabeno (Nipabutil) y etilparabenos (ver Fig. 2) ya que extienden significativamente su fecha de caducidad.

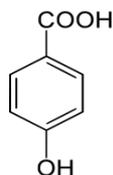


Fig. 1: Ácido para-hidroxibenzoico

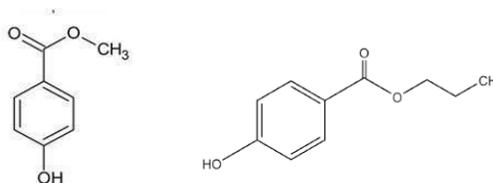


Fig. 2: Metilparabeno (izquierda) y Propilparabeno (derecha)

Los productos cosméticos que contienen el agua como su ingrediente principal son entorno ideal para el desarrollo de todo tipo de microorganismos (Barabasz *et al.*, 2019). Por lo tanto, los PBs son comúnmente incluidos en distintas formulaciones por ser baratos y efectivos bactericidas y fungicidas, con una efectividad importante en un amplio rango de pH, aunque actualmente está limitándose su utilización por haber sido incluidos en el anteriormente citado grupo de (EDCs).

Aunque los PBs se absorben rápidamente, metabolizados y excretados, solo el 2% de la cantidad recibida a través de la vía digestiva permanece en las células y no es excretado fuera del cuerpo. Se cree que la presencia de parabenos en el cuerpo puede conducir a una acción acumulativa que estimula la proliferación anormal de células debido su alta capacidad de penetrar las células grasas, por su liposolubilidad, acrecentada al aumentar la longitud de la cadena lateral de los mismos (Alloujami & Barguil, 2020).

El destino medioambiental de estos productos es en gran medida desconocido, y si en algunos casos se eliminan en plantas de tratamiento de aguas residuales, en otros casos, pueden escapar de los procesos de tratamiento convencionales, persistir en el medio ambiente a niveles inesperados, sufrir bioacumulación e incluso reaccionar con otros contaminantes para formar nuevos impredecibles contaminantes. Esta tendencia es consistente con

estudios previos, que demostraron que la toxicidad de los PBs es proporcional a su liposolubilidad (Yamamoto *et al.*, 2011; Barabasz *et al.*, 2019).

Dada su implicancia ambiental y a su bioacumulación detectada en diferentes medios acuáticos y sólidos (Pérez *et al.*, 2012), para la detección de PBs se han descrito diferentes técnicas analíticas (Nuñez *et al.*, 2008; Emnet, 2013). También se han desarrollado diversos métodos para su eliminación, incluyendo tratamientos biológicos por acción de enzimas o microorganismos, procesos de oxidación avanzada (AOP), como oxidación fotocatalítica con TiO_2 en suspensión, oxidación empleando ozono y ozono/UV, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, cloro o dióxido de cloro e, incluso, ultrasonido y fotodegradación utilizando persulfato activado usando xerogeles de carbono magnéticos que contienen hierro en solución acuosa (Bledzca *et al.*, 2010; Gmurek *et al.*, 2015a; Gomes *et al.*, 2017; Kheng *et al.*, 2010; Petala *et al.*, 2015; Doná *et al.*, 2019; Álvarez *et al.* 2020; Metheniti *et al.* 2017). El conocimiento sobre su impacto ambiental lleva al estudio de métodos alternativos más eficientes para la degradación de los PBs, principalmente los basados en la irradiación con luz solar en condiciones ambientales en presencia de materia orgánica y de colorantes orgánicos que pueden actuar como sensibilizadores (Gryglik & Gmurek, 2018; Foszpanczyk *et al.*, 2018).

Los PBs son transparentes a la luz solar y bajo irradiación con luz UV pueden absorber la luz y sufrir fotólisis directa en la superficie del ambiente acuático (Tsouranaki *et al.*, 2012) o sufrir una fotodegradación indirecta por intercambio con especies reactivas del oxígeno (ROS) u otros iones como el nitrato. Esto permite que a través de estos métodos se pueda remover o reducir su concentración (Gao *et al.*, 2014; Gmurek *et al.*, 2015b; Gomes & Tremiliosi-Filho, 2018; Sánchez *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2018).

El objetivo de este estudio fue investigar la fotodegradación de metilparabeno (MP) y propilparabeno (PP) en medio alcalino a pH 11,0 con irradiación a 254 nm, determinando los cambios de concentración durante la fotólisis por espectrofotometría UV-Visible y la obtención de los rendimientos cuánticos (Φ) de fotodegradación utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio. También se investigó el efecto de aditivos, conocidos desactivadores de especies reactivas de oxígeno, en la fotodegradación de los mismos.

METODOLOGÍA

Reactivos

Metilparabeno, Propilparabeno y Azida sódica de Sigma Chem., fueron usados como se recibieron. Hidróxido de sodio y Fosfato ácido de dipotasio tri hidratado de Merck, fueron utilizados como se recibieron, para preparar el buffer de fosfato pH 11,0. Metanol grado H.P.L.C de Sintorgan. Alumbre férrico, oxalato de potasio, ácido sulfúrico, 1,10-fenantrolina, acetato de sodio y fluoruro de sodio fueron provistos por Biopack y fueron usados para la actinometría química utilizando ferrioxalato de potasio como actinómetro. Las soluciones acuosas fueron preparadas con agua bidestilada.

Espectros de absorción

Los espectros de absorción del estado fundamental fueron medidos a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Agilent 8453 con arreglo de diodos. El máximo de absorción fue medido con una exactitud de 1 nm. El medio de reacción se ajustó con un buffer de fosfato pH 11,0. La solución stock fue diluida y medida en una celda de cuarzo de 4 cm³ de capacidad. Las experiencias de fotólisis se realizaron con soluciones buffer pH 11,0 de MP y PP con valores de concentración inicial entre 2×10^{-4} y 6×10^{-5} M. La fotólisis se realizó durante 120 minutos hasta conversión menor a 10% y de esta manera evitar los efectos de la posible presencia de productos en el mecanismo de la reacción. La fuente de irradiación fue una lámpara de mercurio de baja presión a 254 nm de 6 W de potencia a temperatura ambiente. Los espectros de absorción fueron medidos antes y después de la irradiación. Los experimentos se realizaron por cuadruplicado y se procesaron con el programa de código abierto SciDavis 0.2.4 y el error en las cifras se representaron con la desviación estándar.

Se realizaron experiencias con la mezcla de reacción en condiciones aireadas y con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos. En los experimentos de fotólisis estacionaria fueron utilizados metanol (5×10^{-3} M) y azida sódica (5×10^{-3} M) como desactivadores del radical hidroxilo (OH^\cdot) y de oxígeno singlete ($^1\Delta_g$) respectivamente.

Determinación de rendimientos cuánticos de fotodegradación

Se determinaron los rendimientos cuánticos (Φ) de fotodegradación siguiendo el procedimiento de Baxendale y Bridge, utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio (Hatchard & Parker, 1956; Kuhn *et al.*, 2004). Se colocaron 4 mL de la solución de PBs en la celda de reacción, luego se efectuó la fotólisis por 10 minutos. Se realizaron experiencias en soluciones aireadas, con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos y en presencia de azida sódica y metanol. Las concentraciones iniciales de las soluciones de MP estuvieron en el rango $2,4$ a $2,7 \times 10^{-4}$ M y las concentraciones iniciales de PP se encontraron entre $6,3 - 6,9 \times 10^{-5}$ M. Se registraron los espectros de absorción de las soluciones antes y después de irradiar a 254 nm, para determinar la cantidad de moléculas de PBs que reaccionaron en el intervalo de tiempo de irradiación (a partir de la absorbancia a 296 nm) y la fracción de luz absorbida por la solución (a partir de la absorbancia a 254 nm). Se colocaron 4 mL de la solución de ferrioxalato de potasio en la celda de cuarzo con tapón de teflón y se la irradió el mismo tiempo que las soluciones de MP y PP. Luego se tomaron 3 mL de la solución de ferrioxalato de potasio fotolizada y se agregaron 1,2 mL de la solución de 1,10-fenantrolina al 0,1 %m/V, 1,2 mL de solución de acetato de sodio 0,25 M para ajustar el pH y 0,4 mL de solución de fluoruro de sodio 0,05 M, para acelerar la formación del complejo de color, y se llevó a 10 mL con agua destilada. Se preparó una solución de referencia con 3 mL de la solución actinométrica sin fotolizar, siguiendo el mismo procedimiento. La manipulación de las soluciones actinométricas se realizó bajo luz roja, se las dejó en reposo durante 90 minutos, resguardadas de la luz, para luego medir la absorbancia a 510 nm. Los rendimientos cuánticos de fotodescomposición de MP y PP, representados por Φ de fotodescomposición, se calcularon a partir de (ec.1):

$$\Phi_{\text{fotodescomposición}} = \frac{n_{PBs} \Phi_{Ac} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}})}{n_{Fe^{2+}} (1 - 10^{-A_{PBs,\lambda}})} \quad (1)$$

Donde n_{PBs} representa la cantidad de moléculas de MP y PP consumidas en el tiempo de irradiación a 254 nm, $(1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}})$ y $(1 - 10^{-A_{PBs,\lambda}})$ corresponden a la fracción de luz absorbida por el actinómetro y por los PBs. $n_{Fe^{2+}}$ es la cantidad de iones Fe^{2+} obtenidos durante la fotólisis de la solución actinométrica y Φ_{Ac} corresponde al rendimiento cuántico de fotorreducción del actinómetro a 254 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de absorción de las soluciones irradiadas de ambos PBs presentan un máximo de absorción a 296 nm para ambos PBs (ver Fig. 3), donde el corrimiento batocrómico producido, con respecto al informado a pH 7 de 256 nm, que concuerda con datos de literatura (Bledzka *et al.*, 2009; Tsourounaki, *et al.* 2012). Este cambio podría ser atribuido a la presencia de las especies aniónicas de ambos PBs en medio alcalino, es decir, a la desprotonación y consecuente formación del anión, favoreciendo la mayor absorción y movilidad del electrón π , en concordancia con lo expuesto por Álvarez *et al.* (2020).

Los resultados obtenidos de la fotólisis a 254 nm, en medio alcalino, muestran cambios en los espectros de absorción que pueden atribuirse a la fotodegradación de los PBs estudiados.

De las experiencias de fotólisis estacionaria de las soluciones aireadas de MP y PP a pH 11,0 y con las curvas de calibración obtenidas, se determinaron las concentraciones de ambos PBs en las distintas condiciones experimentales. En todas las experiencias realizadas el periodo de fotólisis fue 120 minutos. Con los datos obtenidos se representó el logaritmo natural de la concentración relativa de MP y PP en solución acuosa a pH 11,0 en función del tiempo de fotólisis (Ver Fig. 4 y 5). La regresión lineal de los gráficos obtenidos, indica que la reacción de fotodegradación de MP y PP presenta una cinética de pseudo- primer orden ($R^2 > 0,96$). Los coeficientes

de velocidad de pseudo-primer orden (k) fueron obtenidos a partir de (ec.2):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs} t \quad (2)$$

donde: C_0 es la concentración inicial (M) de MP y PP y C es la concentración al tiempo t en minutos (min). K_{obs} es el coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden (min^{-1}) y depende de C_0 . Los coeficientes de velocidad de degradación obtenidos para ambos PBs, decrecen con el aumento de C_0 , esto se puede atribuir a las interacciones más eficientes, entre la radiación y las moléculas de MP y PP en soluciones diluidas. Estas observaciones, están de acuerdo a lo reportado por Dhaka *et al.* (2017) y Gomes y Tremiliosi-Filho (2018).

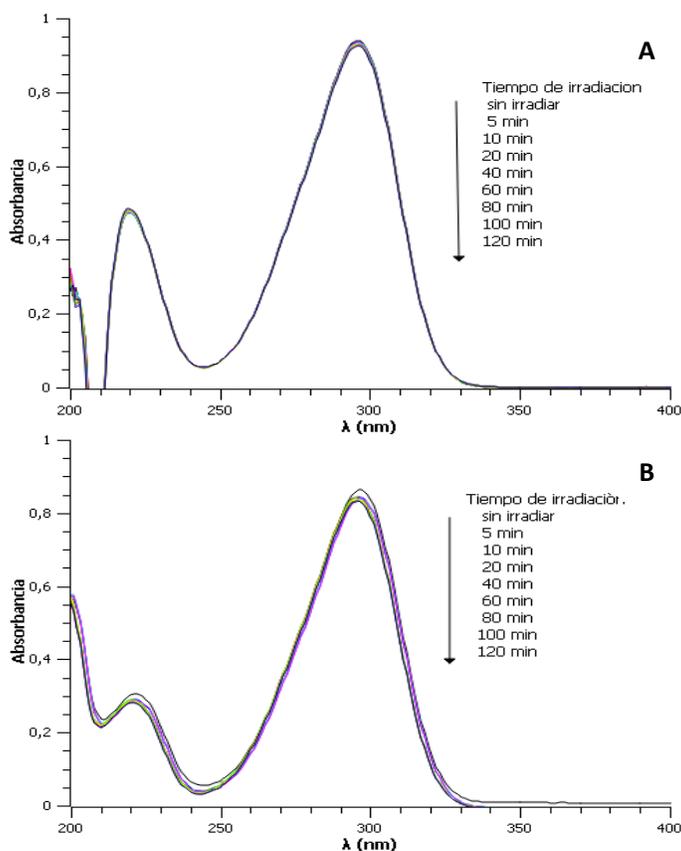


Fig. 3: Espectros de absorción de MP (A) y PP (B) en medio alcalino, a distintos tiempos de irradiación.

En las experiencias de fotólisis realizadas en soluciones acuosas a pH 11,0 de MP (Fig. 4), se puede observar que las condiciones de las soluciones deben ser consideradas en su fotodegradación. La degradación de soluciones acuosas a pH 11,0 de MP en soluciones aireadas luego de 120 minutos de irradiación es lenta ($k=0,000148 \text{ min}^{-1}$). Se observa un decaimiento de la velocidad de degradación en comparación con las experiencias con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos, para remover el oxígeno disuelto de las soluciones acuosas ($k=0,000114 \text{ min}^{-1}$). Para poder establecer el mecanismo de reacción y la posible participación de especies reactivas del oxígeno en la fotodegradación de PBs, se realizaron experiencias auxiliares, en presencia de desactivadores de estas especies reactivas. En presencia de azida sódica, conocido desactivador de $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ (Luo *et al.*, 2019), la velocidad de la reacción decae en comparación con la solución aireada ($k=0,000115 \text{ min}^{-1}$). Estos resultados sugieren la participación de $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ debe ser confirmada por otros métodos directos de detección.

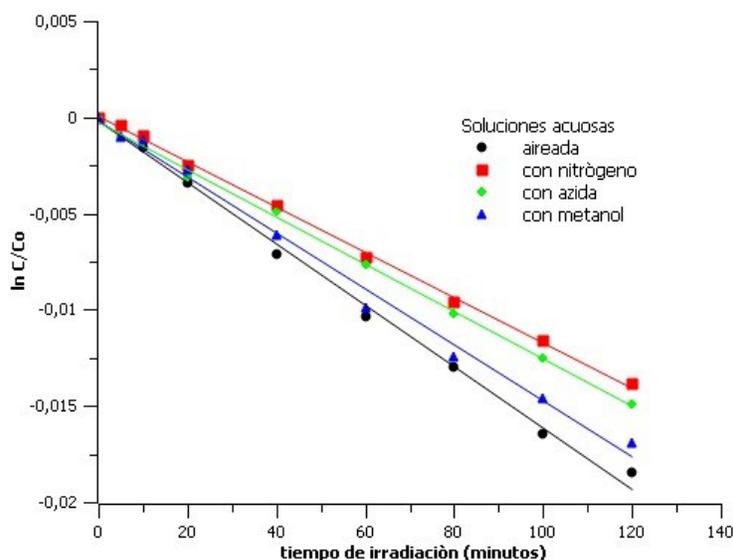


Fig. 4: Variación del logaritmo natural de la concentración relativa de MP en medio alcalino en diferentes condiciones, con el tiempo de fotólisis.

Los resultados de la fotólisis con metanol, un desactivador del radical $\text{OH}\cdot$ (Yin *et al.*, 2019), no sugieren la participación del radical $\text{OH}\cdot$ en su fotodegradación ($k=0,000137 \text{ min}^{-1}$). Estos resultados están de acuerdo con reportes anteriores de Gmurek *et al.* (2015b) y Tsourounaki *et al.* (2012), utilizando t-butanol como desactivador de $\text{OH}\cdot$, en la reacción de fotodegradación de MP.

El rendimiento cuántico de fotodegradación obtenido para MP (Tabla 1) de $3,1 \times 10^{-3}$, indica su baja fotoreactividad y concuerda con lo informado por Gmurek *et al.* (2015b).

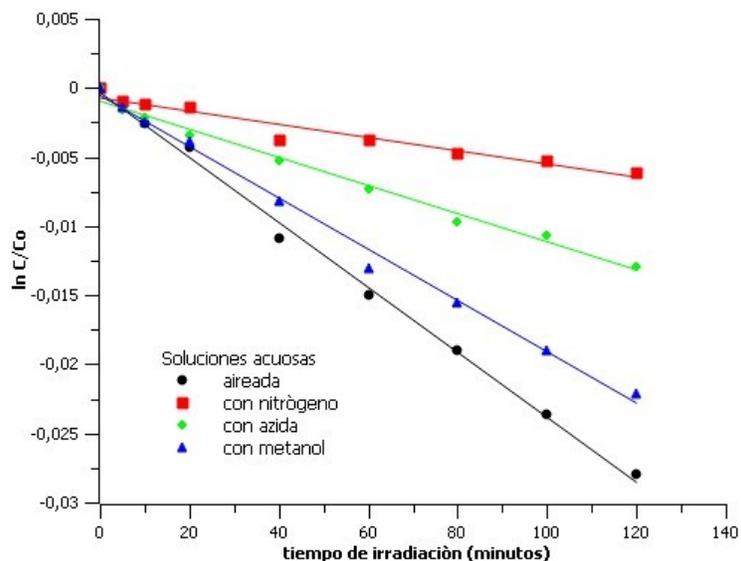


Fig. 5: Variación del logaritmo natural de la concentración relativa de PP en medio alcalino en diferentes condiciones, con el tiempo de fotólisis.

En el caso del PP, se puede observar en la Fig. 5 que, también las condiciones de la solución durante la fotodegradación, deben ser consideradas. La degradación de PP en solución aireada ($k= 0,000193 \text{ min}^{-1}$) es mayor que la de MP ($k= 0,000148 \text{ min}^{-1}$), esta información coincide con estudios anteriores de Gmurek *et al.* (2015b) y (Álvarez *et al.*, 2020), la misma podría ser atribuida al aumento de reactividad al crecer el grupo alquilo. El contenido de oxígeno en la solución durante la fotodegradación de PP es un factor importante. La velocidad de fotodegradación decae en soluciones con burbujeo de nitrógeno ($k= 0,000048 \text{ min}^{-1}$). En comparación con la solución aireada, la fotólisis del PP al principio es similar en ambas condiciones, con el tiempo de irradiación la velocidad de reacción disminuye, de acuerdo a lo informado por Gmurek *et al.* (2015b).

Los resultados de la fotólisis con metanol sugieren la no participación de este radical en su fotodegradación ($k= 0,000176 \text{ min}^{-1}$), esta diferencia en los resultados obtenidos con la solución aireada puede deberse al error experimental del método. Los resultados obtenidos coinciden con lo informado por Wan *et al.* (2018), utilizando t-butanol como desactivador de $\text{OH}\cdot$. Además, coincide con los resultados de Bledzca *et al.* (2009); Tsouranaki *et al.* (2012); Gmurek *et al.* (2015b) y Álvarez *et al.* (2020).

De las experiencias realizadas en presencia de azida sódica, los resultados obtenidos indican que la velocidad de fotodegradación decae con respecto a la solución aireada ($k= 0,000111 \text{ min}^{-1}$). Estos resultados sugieren la participación de $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ y no coinciden con los reportados por Wan *et al.* (2018) y Gomes y Tremiliosi-Filho (2018). Su participación debe ser confirmada por otros métodos directos de detección.

El rendimiento cuántico de fotodegradación obtenido para PP (Tabla 1) de $1,2 \times 10^{-3}$, indica su baja fotoreactividad y concuerda con lo informado por Gmurek *et al.* (2015b).

Los resultados obtenidos en este trabajo de los coeficientes de velocidad de pseudo-primero orden en las distintas condiciones de la solución, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Coeficientes de velocidad de pseudo-primero orden y Rendimientos cuánticos obtenidos de la reacción de fotodescomposición para MP y PP en soluciones a pH 11,0 en las condiciones experimentales.

PBs	Características de la Solución	$K_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Φ de fotodescomposición
MP	Aireada	(1,48 ± 0,21)	(0,0031 ± 0,0006)
	con burbujeo de Nitrógeno	(1,14 ± 0,60)	(0,0017 ± 0,0003)
	Con azida $5 \times 10^{-3} \text{ M}$	(1,15 ± 0,59)	(0,0019 ± 0,0005)
	Con metanol $5 \times 10^{-3} \text{ M}$	(1,37 ± 0,62)	(0,0030 ± 0,0004)
PP	Aireada	(1,93 ± 0,50)	(0,0012 ± 0,0001)
	con burbujeo de Nitrógeno	(0,48 ± 0,08)	(0,0003 ± 0,00007)
	Con azida $5 \times 10^{-3} \text{ M}$	(1,11 ± 0,60)	(0,0008 ± 0,0001)
	Con metanol $5 \times 10^{-3} \text{ M}$	(1,76 ± 0,40)	(0,0010 ± 0,0008)

CONCLUSIONES

El conocimiento de la cinética y mecanismo presentado en este trabajo es un inicio de estudio a la predicción de la conducta y transformación de los parabenos estudiados. La fotodegradación de metilparabeno y propilparabeno en medio alcalino, a pH 11,0 con irradiación a 254 nm, sigue una cinética de pseudo-primero orden. Los valores de los coeficientes de velocidad de pseudo-primero orden obtenidos muestran que la reacción es inhibida para ambos en las soluciones con burbujeo de nitrógeno confirmando la importancia de la presencia de oxígeno disuelto para su degradación. Los valores obtenidos de rendimiento cuántico de la reacción en este trabajo coinciden con los reportados en literatura en estudios similares. En la fotodegradación de metilparabeno y propilparabeno se sugiere

la participación de oxígeno singlete, aunque no se encontraron datos en bibliografía que permitan confirmarlo, por lo tanto, deberían realizarse experiencias específicas. La participación del radical hidroxilo en la fotodegradación de ambos PBs, ha sido descartada.

Finalmente se puede concluir que, la fotodegradación de metilparabeno y propilparabeno en solución acuosa en medio alcalino, a pH 11,0 con irradiación a 254 nm, resulta un método viable para un futuro y podría resultar una alternativa el buscar catalizadores verdes que contribuyan a su eliminación o mayor grado de degradación en medios acuosos naturales.

REFERENCIAS

- Alloujami, L. & Barguil, S. (2020). Stomach Cancer and Parabens. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 32 (1), 18-24.
- Álvarez, M.A., Ruidíaz-Martínez, M., Cruz-Quesada, G., López-Ramón, M.V. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M. *et al.* (2020). Removal of parabens from water by UV-driven advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.*, 379(1), 122334.
- Barabasz, W., Pikulicka, A.; Wzorek, Z. & Nowak, A. (2019). Ecotoxicological aspects of the use of parabens in the production of cosmetics. *Czasopismo Techniczne*, 12, 99–124. DOI 10.4467/2353737XCT.19.126.11451
- Bergman, A., Heindel, J.J., Jobling, S. & Kidd, K.A. (2013). *United Nations Environment Programme and World Health Organization. State of the science of endocrine disrupting chemicals*. R. Thomas Zoeller (Ed.). WHO Press. Ginebra, Suiza.
- Bledzca, D., Gromadzinska, J. & Wojciech, W. (2014). Parabens. From environmental studies to human health. *Environ. Int.*, 67, 27-42.
- Bledzca, D., Gmurek, M., Gryglik, M., Olak, M., Miller, J.S. & Ledakowicz, S. (2010). Photodegradation and advanced oxidation of endocrine disruptors in aqueous solutions. *Catal. Today*, 151, 125-130.
- Bledzca, D., Gryglik, D. & Miller, J.S. (2009). Photodegradation of butylparaben in aqueous solutions by 254 nm. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 203(2-3), 131-136.
- Dhaka, S., Kumar, R., Khan, M.A., Paeng, K-J, Kurade, M.B. & Kim, S-J. (2017). Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. *Chem. Eng. J.*, 321, 11-19.
- Darbre, P.D., Aijarrah, A, Miler W.R., Coldman, N.G., Sauer, M.J. & Pope G.S. (2004). Concentrations de Parabens in human breast tumours. *J. Appl. Toxic.*, 24, 5-13.
- Doná, G., Carpiné, D., Dantas, T.L.P., de Castillos, F. & Igarashi-Mafra, M. (2019). Efficient remove methylparaben by ozonation process. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 2441-2454.
- Emnet, P.J. (2013). *Presence, Fate and Behaviour of emerging micropollutants in New Zealand and Antarctic coastal environment*. Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, University of Canterbury. New Zealand. <https://ir.canterbury.ac.nz/handle/10092/8535>
- Foszpanczyk, M., Bdnarczyk, K., Drozdek, E., Martins, R.C., Ledakowicz, S. & Gmurek, M. (2018). Comparison of photocatalytic and photosensitized oxidation of paraben aqueous solutions under sunlight. *Water Air Soil Pollut.*, 229, 362.
- Frederiksen, H., Jørgensen, N. & Andersson, A.M. (2011). Parabens in urine, serum and seminal plasma from Danish men detreminated by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 21 (3), 262-271.

- Gao, Y., Taicheng, A., Fang, H., Ji, Y. & Guiying, L. (2014) Computational consideration on advanced oxidation degradation of phenolic preservative, methylparaben, in water: mechanisms, kinetics and toxicity assessments. *J. Hazard. Mater.*, *278*, 417-425.
- Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, O. & Ledakowicz, S. (2015a). Influence of dissolved organic matter in natural and simulate water on photochemical decomposition of butylparaben. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, *13*, 28.
- Gmurek, M., Ledakowicz, S., Rossi, A., Martins, R. & Quintana-Ferreira, R.M. (2015b). Photodegradation of single and mixture of parabens- Kinetic, by- products identification and cost-efficiency analysis. *Chem. Eng. J.*, *276*, 303-314.
- Gomes, F.E.R. & Tremiliosi-Filho, G. (2018) Photolysis of parabens using medium - pressure mercury lamps: Toxicity effects in MCF7, Balb/c 3T3 cells and Ceriodaphnia dubia. *Chemosphere*, *208*, 325-334.
- Gomes, J.F., Leal, I., Katarzyna, B., Gmurek, M., Stelmachowsky, M. & Diak, M. (2017). Photocatalytic ozonation using doped TiO₂ catalysts for the removal of parabens in water. *Sci. Total Environ.*, *609*, 329-340.
- Gryglik, M. & Gmurek, M. (2018). The photosensitized oxidation of mixture of parabens in aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, *25*, 3009-3019.
- Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C. & Munoz, J-F. (2015). Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Res.*, *68*, 1-11.
- Hatchard, C.G. & Parker, C. A. (1956). A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proc. Roy. Soc.* *76*, 518-536.
- Kheng, S.T., Noorsaadah, A.R. & Mhd, R.B.A. (2010). Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. *Chemosphere*, *81*, 1446-1453.
- Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E. & Schmidt, R. (2004). Chemical actinometry, IUPAC technical report. *Pure & Appl. Chem.*, *76*, 2105-2146.
- Luo, R., Li, M., Wang, C., Zhang, M., Khan, M.A.N. & Sun, X. (2019). Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition. *Water Res.*, *148*, 416-424.
- Metheniti, M.E., Frontistis, Z., Ribeiro, R.S., Silva, A M.T., Faria, J.L. & Mantzavinos, D. (2017). Degradation of propyl paraben by activated persulfate using iron-containing magnetic carbon xerogels: investigation of water matrix and process synergy effects. *Environ. Sci. Pollut. R.*, *25*(1), 1-10.
- Nuñez, L., Tado J.L., García-Valcárcel A.I. & Turiel E. (2008). Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadruple mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, *1214*, 178-182.
- Pérez, R., Albero, B., Miguel, E. & Sánchez-Brunete, C. (2012). Determination of parabens and endocrine-disrupting alkylphenols in soil by gas chromatography–mass spectrometry following matrix solid-phase dispersion or in column microwave-assisted extraction: a comparative study. *Analytical and bioanalytical chemistry*, *402*(7), 2347-2357.
- Petala A., Frontistis Z., Antonoupoulou M., Konstantinou I., Kondarides D.I. & Mantzavinos D. (2015). Kinetics of ethyl paraben degradation by simulated solar radiation the presence of N-doped TiO₂ catalysts. *Water Res.*, *81*, 157-166.
- Quirós-Alcalá, L., Burckley, J.P. & Boyle, M. (2018). Parabens and Measures of Adiposity Among Adults and Children From the U.S. General Population: NHANES 2007-2014. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, *221*(4), 652- 660. 0.01016/j.ijheh.02018.03.00

Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J. & Dominguez, J. R. (2013). Advanced Photochemical Degradation of Emerging pollutants: Methylparaben. *Water Air Soil Pollut.*, 224 (5), 1-12.

Tsourounaki, K., Aroniada, G. & Psillakis, E. (2012). *Photodegradación of methylparaben in various environmental aqueous solutions by 254 nm irradiation*. 3^{ED} International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management. Crete.

Yamamoto, H., Tamura, I., Hirata, T., Kato, J., Kagota, K., Katsuki, S. *et al.* (2011). Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. *Sci. Total Environ.*, 410–411, 102-111.

Yang, H., Zhang, H. & Wu, H. (2018). Review on Life Cycle of Parabens: Synthesis, Degradation, Characterization and Safety Analysis. *Current Organic Chemistry*, 22 (8), 769-779.

Yin, Ch., Ye, T., Yongwei, Y., Li, W. & Ren, Q. (2019). Detection of hydroxyl radicals in sonoelectrochemical system. *Microchem. J.*, 144, 369-376.

Wan, L.M., Zhao, X., Zi, F.Z. & Tie, F.X. (2018). Concentrations and fate of parabens and their metabolites in two typical wastewater treatment plants in northeastern China. *Sci. Total Environ.*, 644, 754-761.