

• 研究论文 •

东莨菪内酯在水中的光解特性研究

汤荔枝, 丁伟*, 罗金香, 张永强, 张凯

(西南大学 植物保护学院 重庆 400716)

摘要: 实验室条件下, 采用高效液相色谱法研究了东莨菪内酯在水溶液中的光解特性以及初始质量浓度、光源、pH 值和温度等因素对其光解的影响。结果表明, 东莨菪内酯在水溶液中的光解均符合一级动力学方程。在初始质量浓度为 5~40 mg/L 范围内, 其光解速率随初始质量浓度的增大而降低; 在不同光源条件下, 其光解速率从大到小依次是: 500 W 高压汞灯 > 18 W 紫外灯 > 500 W 氙灯; 在 pH 值为 5~9 的缓冲溶液中, 其光解半衰期随 pH 值的升高而降低, pH 为 9 时的光解半衰期最短, 为 4.81 h; 在 5~65 °C 范围内, 其光解速率随温度升高呈先升高后降低趋势, 于 15 °C 时达到最大值。研究表明, 东莨菪内酯在水溶液中的光解与其初始质量浓度、光源、pH 值和温度相关。所得结果可为其环境风险评价提供参考。

关键词: 东莨菪内酯; 光解; 高效液相色谱

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2014.03.11

中图分类号: O657.72; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2014)03-0313-06

Study on photolytic characteristics of scopoletin in aquatic solutions

TANG Lizhi, DING Wei*, LUO Jinxiang, ZHANG Yongqiang, ZHANG Kai

(College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: The photolytic characteristics of scopoletin in aquatic solutions and its influential factors, including the initial mass concentrations, light sources, pH values and temperatures, were investigated by high performance liquid chromatography (HPLC) in laboratory conditions. The results demonstrated that the photodegradation pathways of scopoletin in water followed the first-order kinetics. The photolytic rate decreased with the increasing initial concentration of scopoletin in pure water at a range from 5 mg/L to 40 mg/L. The photolytic rates of scopoletin under different light sources showed the following sequence: 500 W high-pressure mercury lamp > 18 W UV lamp > 500 W xenon lamp. The photolysis half-life of scopoletin decreased with the pH of the buffer solution at a range from 5 up to 9. The result indicated that the shortest photolysis half-life of scopoletin was 4.81 h in the buffer solution of pH 9. The trend of photolytic rate of scopoletin at different temperatures from 5 °C to 65 °C was that the rate increased from 5 °C to 15 °C, and reached a maximum at 15 °C, and then decreased from 15 °C to 65 °C. The results showed that the photolysis rates of scopoletin in aquatic solutions were influenced by the initial mass concentrations, light sources, pH values and temperatures. The results

收稿日期: 2014-02-25; 修回日期: 2014-04-15.

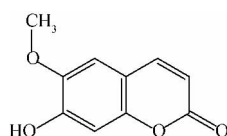
作者简介: 汤荔枝, 女, 硕士研究生, E-mail: huanle199021@163.com; * 丁伟, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物农药研究, E-mail: dwing818@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (31272058).

provided a scientific reference for environmental risk assessment of scopoletin.

Key words: scopoletin; photolysis; high performance liquid chromatography

东莨菪内酯(scopoletin)是植物体内一种重要的酚类植物抗毒素,属于香豆素类化合物,其化学名称为6-甲氧基-7-羟基香豆素(化学结构式见 Scheme 1),具有抗肿瘤、抗炎、抗氧化等多种药理活性^[1-4],同时还具有良好的杀虫、抗菌杀菌及化感等农用生物活性^[5-10]。张永强等^[11-13]曾报道从黄花蒿 *Artemisia annua* L. 7 月份叶中提取的东莨菪内酯对朱砂叶螨 *Tetranychus cinnabarinus* 和柑橘全爪螨 *Panonychus citri* 具有较强的触杀作用,表现出了一定的农用开发前景。由于东莨菪内酯良好的杀螨活性,全国农药标准化技术委员会已于 2012 年正式将其农药中文通用名称定为“甲氧香螨酯”,英文通用名称为 scopoletin。



Scheme 1

农药的光化学降解与其在环境中的持久性密切相关,是影响农药在环境中归趋的重要依据之一,也是评价农药在水体中残留性的重要指标^[14]。目前尚未见有关东莨菪内酯光解的研究报道。笔者采用高效液相色谱仪,建立了水溶液中东莨菪内酯残留的分析方法,并在实验室条件下研究了其光解特性,以期东莨菪内酯的环境风险评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪(带 VWD 检测器,美国 Agilent 公司);BSA124S-CW 型电子天平(精确到 0.1 mg,北京赛多利斯科学仪器有限公司);LDZX-50KB 型立式压力蒸汽灭菌器(上海申安医疗器械厂);PB-10 型 pH 计(德国赛多利斯公司);CCT-3320 型超纯水系统(成都威思达智能科技有限公司);UV1000 紫外分光光度计(上海天美科学仪器有限公司);TES-1332A 照度计(东莞泰纳电子科技有限公司);BL-GHX-V 型光化学反应仪(上海比朗仪器有限公司),其中液面距光源 3.1 cm,配有 500 W 高压汞灯(照度为 $1.5 \times$

$10^5 \sim 1.6 \times 10^5$ lx)、18 W 紫外灯(254 nm,照度为 $1.25 \times 10^3 \sim 1.32 \times 10^3$ lx,平均紫外强度为 $1144 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)以及 500 W 氙灯(照度为 $2.9 \times 10^3 \sim 3.1 \times 10^3$ lx)。

东莨菪内酯(scopoletin)标准品(纯度 $\geq 99\%$,购于上海源叶生物科技有限公司),由于其微溶于水^[15],故用甲醇将该标准品配制成 1 000 mg/L 的母液;甲醇、磷酸为色谱纯,其余试剂均为分析纯;试验用水为灭菌后的纯水。

不同 pH 值缓冲溶液配制: pH 5、7、9 的缓冲液参考文献[16]方法配制, pH 6、8 的缓冲液参考文献[17]方法配制,均现配现用,使用前灭菌并重新进行 pH 校准。

1.2 测定方法

1.2.1 光解试验 分别取 40 mL 反应液于 6 支具塞夹套石英管中(长 60 mm,内径 7.5 mm),磁力搅拌下使反应液均匀受光,利用冷凝水控制反应液和光源温度,待光化学反应仪稳定后进行光解试验。以氙灯为光源时分别于光照后第 0、1、3、5、7、9、11 和 14 h 取样,以汞灯为光源时分别于光照后第 0、1、2、3、5、6、7 和 8 min 取样,以紫外灯为光源时取样时间为第 0、10、20、30、40、50、60 和 70 min。样品过 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜,避光保存。参考文献报道^[18],采用优化后的 HPLC 法检测溶液中东莨菪内酯的质量浓度,根据不同时间段溶液中东莨菪内酯的质量浓度拟合得到光解动力学方程。每处理重复 3 次,同时设黑暗对照。黑暗对照除试管用铝箔包裹外,其他条件均与光照处理相同。

1.2.1.1 初始浓度对水中东莨菪内酯光解的影响

用纯水将 1 000 mg/L 的东莨菪内酯母液分别稀释成 40、20、10 和 5 mg/L 的系列光反应液,于 500 W 氙灯下进行光解,反应液温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1.2.1.2 不同光源对水中东莨菪内酯光解的影响

用纯水将东莨菪内酯母液稀释成 10 mg/L 的反应液,分别于 500 W 高压汞灯、18 W 紫外灯和 500 W 氙灯下进行光解,反应液温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1.2.1.3 不同 pH 条件对水中东莨菪内酯光解的影响

分别用 pH 为 5、6、7、8、9 的缓冲液将东莨菪

内酯母液稀释成 10 mg/L 的反应液, 于 500 W 氙灯下进行光解, 反应液温度控制在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.1.4 不同温度对水中东莨菪内酯光解的影响

用纯水将东莨菪内酯母液稀释成 10 mg/L 的反应液, 于 500 W 氙灯下进行光解, 温度分别控制为 5、15、25、35、45、55 和 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温差不超过 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 HPLC 检测条件 采用 Agilent 1260 高效液相色谱仪进行测定。通过对流动相比例、进样量、色谱柱温度等进行优化, 确定其最佳检测条件为: Venusil XBP C_{18} 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); VWD 检测器; 柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$; 流速为 1 mL/min; 进样量为 10 μL ; 流动相: $V(\text{甲醇}): V(0.05\% \text{磷酸}) = 40: 60$; 检测波长 345 nm; 运行时间 18 min。在此条件下, 东莨菪内酯的保留时间约为 8.37 min。

1.2.3 添加回收率试验 用纯水稀释东莨菪内酯标准品母液, 使其质量浓度分别为 40、20、10、5 和 0.5 mg/L, 按 1.2.2 节条件进行测定。每个添加水平重复 5 次, 同时设不加药的空白对照。

1.3 结果计算与数据处理

按 (1) 式计算不同光照时间下东莨菪内酯的光解率。

$$\text{光解率}/\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

通过 (2) 式和 (3) 式分别计算东莨菪内酯在不同溶液中的光解动力学方程及半衰期^[19]。

$$c_t = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

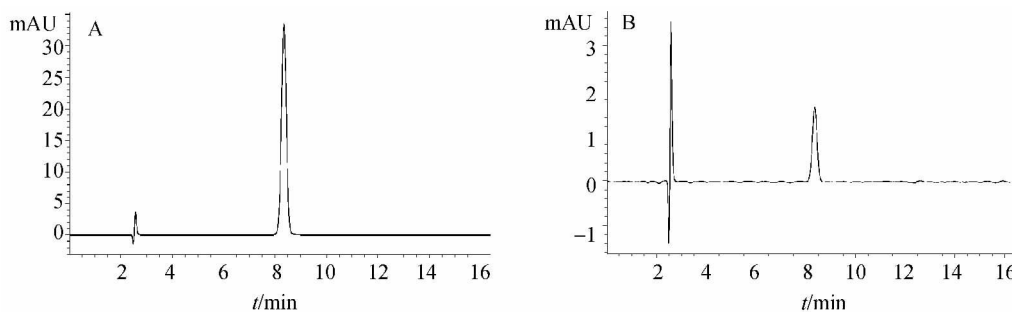
式中 c_t 为 t 时刻反应液中东莨菪内酯的质量浓度 (mg/L), c_0 为东莨菪内酯的初始质量浓度 (mg/L), k 为光解速率常数 (h^{-1}), $t_{1/2}$ 为光解半衰期 (h)。

试验数据采用 Excel 2003 和 SPSS statistic 17.0 软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 检测方法的准确度和精密度

在添加水平为 0.5、5、10、20 和 40 mg/L 时, 东莨菪内酯在纯水中的平均回收率在 84% ~ 96% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 1.9% ~ 0.38% 之间, 表明所建立方法的准确度及精密度均较好, 符合农药残留分析要求。东莨菪内酯标样及水中添加 0.5 mg/L 东莨菪内酯样品的色谱图见图 1。



A. 标样 Standard sample; B. 添加 0.5 mg/L Sample fortified 0.5 mg/L

图 1 东莨菪内酯标样及水中的添加回收色谱图 (345 nm)

Fig. 1 HPLC chromatogram of scopolatin standard solution and water sample fortified with scopolatin at level of 0.5 mg/L at 345 nm

2.2 东莨菪内酯在水中的光解特性

2.2.1 初始浓度对东莨菪内酯光解的影响 研究发现: 在试验设定的初始质量浓度范围内, 东莨菪内酯的光解均符合一级动力学方程 (表 1), 其光解速率与初始质量浓度呈负相关; 此外, 随着光解时间的推移, 单一浓度下的光解速率逐渐趋于平缓 (图 2)。这与武霓等^[20]的研究结果一致。分析其原因可能是由于反应初期水溶液中存在大量的东莨菪内酯分子, 它们相互之间对光子存在竞争吸收, 在光能一定

的条件下, 随东莨菪内酯初始质量浓度增加, 单位分子接受到的光能减少, 从而使其光解速率相应降低; 而随着反应时间延长, 光解产物增多, 光解产物在光能的激发下继续发生降解并与农药分子竞争吸收光能量, 从而使得光解速率趋于平缓^[20-21]。

2.2.2 不同光源对东莨菪内酯光解的影响 东莨菪内酯在不同光源下的光解结果均符合一级动力学方程 (表 2), 但光解速率存在显著差异, 其在 500 W 汞灯和 18 W 紫外灯下的光解速率明显高于在

500 W 氙灯下的。东莨菪内酯在高压汞灯、紫外灯和氙灯下的光解半衰期分别为 0.052 5、0.297 和 5.42 h, 其中氙灯下的光解半衰期是高压汞灯下的 103 倍左右, 而高压汞灯和紫外灯下的半衰期相对比较接近。这主要是由于 3 种光源所发射的光波在不同波段的能量分布差异显著, 同时还与东莨菪内酯自身的吸收波长有关。通常高压汞灯的发射光谱主要集中在紫外光区, 光的能量较高, 而氙灯光谱集中在可见光区, 光能较低^[22]。

表 1 不同初始质量浓度下东莨菪内酯的光解动力学参数
Table 1 Photolytic kinetics parameters of scopolamine at four different initial concentrations

初始质量浓度 Initial mass conc. / (mg/L)	光解动力学方程 Photolysis kinetics equation	决定系数 Determination coefficient(R^2)	半衰期 Half-life , $t_{1/2}$ /h
5	$c_t = 5.56e^{-0.215t}$	0.992	3.22
10	$c_t = 10.0e^{-0.128t}$	0.998	5.42
20	$c_t = 19.5e^{-0.0700t}$	0.999	9.90
40	$c_t = 39.0e^{-0.0354t}$	0.995	19.6

注: 光源为 500 W 氙灯; 反应温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

Note: Light source was 500 W xenon lamp; reaction temperature was $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

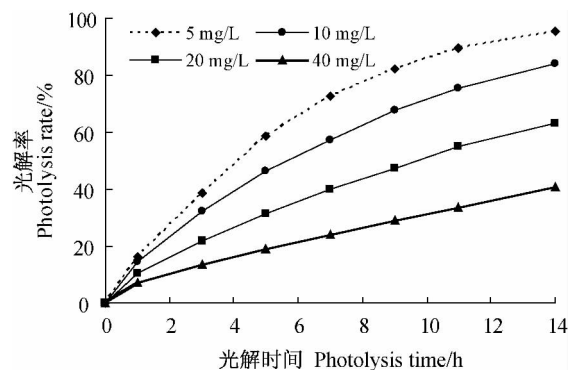
表 2 东莨菪内酯在不同光源下的光解动力学参数
Table 2 Photolytic kinetics parameters of scopolamine under different light sources

光源 Light sources	光解动力学方程 Photolysis kinetics equation	决定系数 Determination coefficient(R^2)	半衰期 Half-life , $t_{1/2}$ /h
500 W 高压汞灯 500 W high-pressure mercury lamp	$c_t = 9.11e^{-13.2t}$	0.972	0.052 5
18 W 紫外灯 18 W UV lamp	$c_t = 10.2e^{-2.33t}$	0.994	0.297
500 W 氙灯 500 W xenon lamp	$c_t = 10.0e^{-0.128t}$	0.998	5.42

注: 初始质量浓度为 10 mg/L; 反应温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

Note: Initial mass concentration was 10 mg/L; reaction temperature was $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

图 3 为东莨菪内酯在纯水中的吸收光谱。从中可看出, 东莨菪内酯在紫外光区吸收较强, 其最大吸收波长在 345 nm 处, 而在长波长区基本不吸收, 因此氙灯光波中能被东莨菪内酯吸收的部分所占比例很少。因此, 东莨菪内酯在高压汞灯下光解非常迅速, 在紫外光下次之, 在氙灯下光解速率最慢。



注: 光源为 500 W 氙灯; 反应温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

Note: Light source was 500 W xenon lamp; reaction temperature was $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

图 2 不同初始质量浓度东莨菪内酯在水中的光降解
Fig. 2 Photolysis of scopolamine with different initial concentrations in water

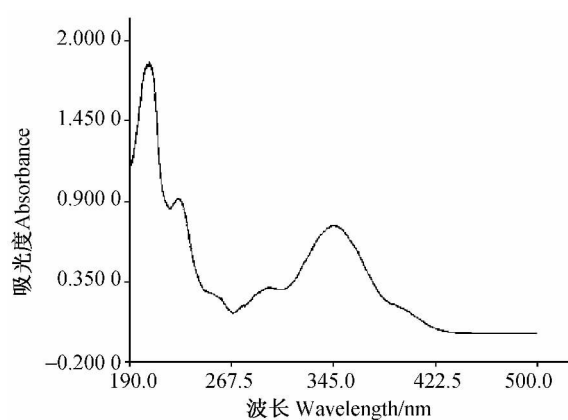


图 3 东莨菪内酯在纯水中的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of scopolamine in pure water

2.2.3 pH 值对东莨菪内酯光解的影响 东莨菪内酯在不同 pH 值缓冲溶液中的光解规律均符合一级动力学方程(表 3), 其光解速率随 pH 值的增大而加快。由黑暗对照可知, 处理期间东莨菪内酯在不同 pH 值缓冲溶液中均未降解, 排除了东莨菪内酯在处理期间水解的可能性, 表明水中东莨菪内酯的降解途径为光降解。由表 3 可看出, pH 值对水溶液中东莨菪内酯的光解具有明显影响, 在 500 W 氙灯照射下, 东莨菪内酯在 pH 值为 9 的缓冲液中光解速率最快, 其半衰期比在 pH 5 时缩短了 8.09 h; pH 在 6、7、8 范围内时, pH 值对东莨菪内酯光解速率的影响很小。其原因可能是由于东莨菪内酯属于酯类物质, 除光解外, 其在碱性溶液中吸收光能还同时发生了光水解的缘故^[23]。

表3 东莨菪内酯在不同 pH 值下的光解动力学参数
Table 3 Photolytic kinetics parameters of scopoletin
in different pH value buffer solutions

缓冲液 pH 值 pH value of buffer solutions	光解动力学方程 Photolysis kinetics equation	决定系数 Determination coefficient(R^2)	半衰期 Half-life , $t_{1/2}$ /h
5	$c_t = 9.47e^{-0.0539t}$	0.990	12.9
6	$c_t = 9.93e^{-0.0960t}$	0.999	7.22
7	$c_t = 9.93e^{-0.0986t}$	0.998	7.03
8	$c_t = 10.0e^{-0.103t}$	0.998	6.73
9	$c_t = 10.9e^{-0.144t}$	0.983	4.81

注: 光源为 500 W 氙灯; 初始质量浓度为 10 mg/L; 反应温度为 25 °C ± 1 °C。

Note: Light source was 500 W xenon lamp; initial mass concentration was 10 mg/L; reaction temperature was 25 °C ± 1 °C.

2.2.4 温度对东莨菪内酯光解的影响 从表 4 中可看出, 在 5 ~ 65 °C 下, 东莨菪内酯的光解符合一级动力学方程, 且光解速率随温度升高呈先升高后降低的趋势, 其中在 15 °C 时光解速率达到最大值 0.135 h⁻¹, 即半衰期最短为 5.13 h。光解速率仅在 5 ~ 15 °C 范围内随温度的升高而加快, 可能是由于光化学反应不是普通的热反应, 因此温度对光解速率增加的作用有限; 而在 15 ~ 65 °C 范围内, 光解速率随温度的升高而降低, 其原因可能是由于东莨菪内酯本身的结构特性, 其酚羟基的 H 易电离成为 H⁺, 从而表现出弱酸性^[24], 当温度升高时, 电离平衡正向移动, H⁺ 增多, 溶液的酸性增大。根据 2.2.3 节结果, 酸性增大将不利于东莨菪内酯光水解反应的进行, 因而使得其光解速率降低。

表4 东莨菪内酯在不同温度下的光解动力学参数
Table 4 Photolytic kinetics parameters of scopoletin
at different temperatures

温度 Temperature / °C	光解动力学方程 Photolysis kinetics equation	决定系数 Determination coefficient(R^2)	半衰期 Half-life , $t_{1/2}$ /h
5	$c_t = 10.0e^{-0.110t}$	0.998	6.30
15	$c_t = 9.83e^{-0.135t}$	0.999	5.13
25	$c_t = 10.0e^{-0.128t}$	0.998	5.42
35	$c_t = 9.98e^{-0.116t}$	0.999	5.98
45	$c_t = 9.87e^{-0.103t}$	0.998	6.73
55	$c_t = 9.98e^{-0.0955t}$	0.998	7.26
65	$c_t = 10.1e^{-0.0857t}$	0.998	8.09

注: 光源为 500 W 氙灯; 初始质量浓度为 10 mg/L。

Note: Light source was 500 W xenon lamp; initial mass concentration was 10 mg/L.

3 结论

不同条件下, 东莨菪内酯在水溶液中的光解均符合一级动力学方程。其光解速率与初始质量浓度、光源、pH 值及温度相关: 不同初始浓度下, 东莨菪内酯的光解速率随初始质量浓度的增大而降低; 不同光源下, 其光解速率从大到小依次为 500 W 高压汞灯 > 18 W 紫外灯 > 500 W 氙灯, 即东莨菪内酯在高压汞灯下光解最快; 不同 pH 值下, 其光解速率随 pH 值的增大而升高, 即东莨菪内酯在碱性条件下光解最快; 在 5 ~ 65 °C 范围内, 其光解速率随温度升高呈先升高后降低趋势。东莨菪内酯光解反应机理及光解产物的研究正在进行中。

参考文献(Reference):

- [1] KIM H J, JANG S I, KIM Y J, et al. Scopoletin suppresses pro-inflammatory cytokines and PGE₂ from LPS-stimulated cell line, RAW 264.7 cells [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75 (3 - 4): 261 - 266.
- [2] EFFERTH T, HERRMANN F, TAHRANI A, et al. Cytotoxic activity of secondary metabolites derived from *Artemisia annua* L. towards cancer cells in comparison to its designated active constituent artemisinin [J]. *Phytomedicine*, 2011, 18 (11): 959 - 969.
- [3] NOH J R, GANG G T, KIM Y H, et al. Antioxidant effects of the chestnut (*Castanea crenata*) inner shell extract in *t*-BHP-treated HepG2 cells, and CCl₄-and high-fat diet-treated mice [J]. *Food Chem Toxicol*, 2010, 48 (11): 3177 - 3183.
- [4] GNONLONFIN G J B, SANNI A, BRIMER L. Review scopoletin: a coumarin phytoalexin with medicinal properties [J]. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 2012, 31 (1): 47 - 56.
- [5] PETERSON J K, HARRISON H F, JACKSON D M. Biological activities and contents of scopolin and scopoletin in sweetpotato clones [J]. *HortScience*, 2003, 38 (6): 1129 - 1133.
- [6] VERA N, POPICH S, LUNA L, et al. Toxicity and synergism in the feeding deterrence of some coumarins on *Spodoptera frugiperda* Smith (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. *Chem Biodivers*, 2006, 3 (1): 21 - 26.
- [7] TAGUCHI G, FUJIKAKA S, YAZAWA T, et al. Scopoletin uptake from culture medium and accumulation in the vacuoles after conversion to scopolin in 2,4-D-treated tobacco cells [J]. *Plant Sci*, 2000, 151 (2): 153 - 161.
- [8] DUTSADEE C, NUNTA C. Induction of peroxidase, scopoletin, phenolic compounds and resistance in *Hevea brasiliensis* by elicitor and a novel protein elicitor purified from *Phytophthora palmivora* [J]. *Physiol Mol Plant P*, 2008, 72 (4 - 6): 179 - 187.
- [9] KIM Y O, LEE E J. Comparison of phenolic compounds and the effects of invasive and native species in East Asia: support for the

- novel weapons hypothesis [J]. *Ecol Res*, 2011, 26(1): 87 – 94.
- [10] BHOWMIK P C, INDERJIT. Challenges and opportunities in implementing allelopathy for natural weed management [J]. *Crop Prot*, 2003, 22(4): 661 – 671.
- [11] 张永强, 丁伟, 赵志模, 等. 黄花蒿提取物对朱砂叶螨生物活性的研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(3): 720 – 726.
ZHANG Yongqiang, DING Wei, ZHAO Zhimo, et al. Studies on acaricidal bioactivities of the extracts from *Artemisia annua* L. against *Tetranychus cinnabarinus* Bois. (Acari: Tetranychidae) [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(3): 720 – 726. (in Chinese)
- [12] 张永强, 丁伟, 田丽, 等. 黄花蒿提取物对柑橘全爪螨的生物活性[J]. 中国农业科学, 2009, 42(6): 2217 – 2222.
ZHANG Yongqiang, DING Wei, TIAN Li, et al. Acaricidal bioactivity of *Artemisia annua* L. extracts against *Panonychus citri* (Acari: Tetranychidae) [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2009, 42(6): 2217 – 2222. (in Chinese)
- [13] 张永强. 黄花蒿杀螨物质活性追踪及杀螨作用机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
ZHANG Yongqiang. Studies on acaricidal action mechanism and bio-guided isolation of bioactive substance from *Artemisia annua* L. [D]. Chongqing: Southwest University, 2008. (in Chinese)
- [14] FILIPE O M S, SANTOS S A O, DOMINGUES M R M, et al. Photodegradation of the fungicide thiram in aqueous solutions. Kinetic studies and identification of the photodegradation products by HPLC-MS/MS [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 993 – 1001.
- [15] 魏丽娟, 周金培, 戴岳. 天然产物东莨菪素的研究进展[J]. 海峡药学, 2009, 21(4): 10 – 13.
WEI Lijuan, ZHOU Jinpei, DAI Yue. Progress in the study of natural product scopolin [J]. *Strait Pharmaceutical Journal*, 2009, 21(4): 10 – 13. (in Chinese)
- [16] 朴秀英, 王晓军, 陶传江, 等. 磺酰脲除草剂单嘧磺隆水解和水中光解研究[J]. 现代农药, 2012, 11(4): 42 – 45.
PIAO Xiuying, WANG Xiaojun, TAO Chuanjiang, et al. Hydrolysis and photolysis of sulfonylurea herbicide monosulfuron in water [J]. *Modern Agrochemicals*, 2012, 11(4): 42 – 45. (in Chinese)
- [17] 楼书聪. 化学试剂配制手册[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002.
- LOU Shucong. Chemical Reagent Preparation Manual [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 2002. (in Chinese)
- [18] 张紫佳, 张勉, 朱恩圆, 等. 丁公藤类药材及其混用品中总东莨菪内酯的含量测定[J]. 中国药理学杂志, 2004, 39(12): 936 – 938.
ZHANG Zijia, ZHANG Mian, ZHU Enyuan, et al. Determination of total scopolin in *Caulis erycibes* and its adulterants [J]. *Chin Pharm J*, 2004, 39(12): 936 – 938. (in Chinese)
- [19] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[S]. 2004.
National Environmental Protection Agency. The experimental rule of security evaluation of chemical pesticide [S]. 2004. (in Chinese)
- [20] 武霓, 刘晓凤, 王鸣华. 甲萘威在液相中的光化学降解研究[J]. 吉林农业大学学报, 2013, 35(2): 206 – 210.
WU Ni, LIU Xiaofeng, WANG Minghua. Photochemical degradation of carbaryl in various solvents [J]. *J Jilin Agric Univ*, 2013, 35(2): 206 – 210. (in Chinese)
- [21] 孙晓燕, 赵百萍, 王鸣华. 溴虫腈在不同溶剂中的光化学降解[J]. 农药学报, 2013, 15(4): 469 – 474.
SUN Xiaoyan, ZHAO Baiping, WANG Minghua. Study on photochemical degradation of chlorfenapyr in different solvents [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2013, 15(4): 469 – 474. (in Chinese)
- [22] 刘芃岩, 刘海娣, 李冰. 水相低浓度甲氰菊酯的光降解研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(3): 136 – 140.
LIU Pengyan, LIU Haidi, LI Bing. Study on the photochemical degradation of fenprothrin of low concentration in water phase [J]. *Environ Sci Tech*, 2013, 36(3): 136 – 140. (in Chinese)
- [23] 邹雅竹, 龚道新, 汪传刚. 顺式氰菊酯在不同 pH 值下的光化学降解[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 32(3): 333 – 335.
ZOU Yazhu, GONG Daoxin, WANG Chuangang. On photolysis of α -cypermethrin in different buffer solutions [J]. *J Hunan Agric Univ: Nat Sci*, 2006, 32(3): 333 – 335. (in Chinese)
- [24] 颜朝国. 有机化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2007: 244.
YAN Chaoguo. Organic Chemistry [M]. Zhengzhou: Zhengzhou University Press, 2007: 244. (in Chinese)

(责任编辑: 唐 静)