

异丙草胺光解体系中溶解氧的增强效应

王禹¹, 李发生¹, 王敏欣², 赵淑莉³, 高婕⁴, 谷庆宝¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012, E-mail: wangyunju@21cn.com; 2. 中化国际化肥贸易公司, 北京 100045;
3. 中国环境监测总站, 北京 100029; 4. 北京大学环境学院, 北京 100871)

摘要:研究了异丙草胺光解过程中溶解氧的协同效应, 在不同初始浓度溶解氧存在时异丙草胺在水中的光解规律. 随着溶解氧初始浓度的增加, 光解速率和效率均有提高, 其中最高和最低光解效率相差 30%. 初始溶解氧浓度达到 7.5 mg/L 后, 光解速率和效率出现了平台效应, 并且随着溶解氧浓度增加而有所下降. 伴随异丙草胺的光解, 溶解氧也有消耗, 可以推测溶解氧也参与了光反应. 通过对降解产物的分析, 发现含高浓度溶解氧和缺氧条件下的光解产物基本一致, 但部分光解产物生成量不同. 通过光解体系做自旋捕捉实验, 推测可能是通过单线态氧¹O₂ 机制进行光氧化.

关键词:光降解; 异丙草胺; 溶解氧; 单线态氧

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0094-06

Synergy Effect of Dissolved Oxygen in Photodegradation of Propisochlor in Aqueous Solution

WANG Yu¹, LI Fa-sheng¹, WANG Min-xin², ZHAO Shu-li³, GAO Jie⁴, GU Qing-bao¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China E-mail: wangyunju@21cn.com; 2. Sinochem International Fertilizer Trading Corp., Beijing 100045, China; 3. China National Environmental Monitoring Center, Beijing, 100029 China; 4. College of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The synergetic effect of dissolved oxygen (DO) in the photodegradation of propisochlor aqueous solution was investigated in the presence of UV. With the increase of dissolved oxygen concentration, from 0 to 7.5 mg/L, photodegradation of propisochlor was accelerated. After the concentration of 7.5 mg/L, the rate and efficiency of photodegradation stopped increasing and began to decrease when the concentration became higher. During the photolysis process, dissolved oxygen was consumed. It suggested that the oxygen took an active part in the photolysis. It was found by analysis that the photolysis products under different dissolved oxygen concentrations were almost the same, but the production of several products was different. Singlet oxygen (¹O₂) as the resonance intermediate in the photolysis systems was confirmed by electron spin resonance spin trapping experiments.

Key words: photolysis; propisochlor; dissolved oxygen; singlet oxygen

酰胺类除草剂是一类已被广泛使用的除草剂. 各种分解作用决定了它们进入自然界后在环境中的最终归趋. 国内外已有一些学者对此类除草剂在水环境中的降解行为进行了研究^[1,2], 通过在实验室内模拟自然环境, 分析了多种因素对此类除草剂降解的影响. 异丙草胺 (Propisochlor, 2-氯-N-(2-乙基-6-甲基-苯基)-N[(1-甲基乙氧基)-甲基]乙酰胺) 是一种新开发, 准备大量施用的酰胺类除草剂, 预先研究其在环境中的降解行为十分有意义.

自然水体中很多因素都能影响除草剂的光解. 水体中溶解氧含量 (Dissolved Oxygen, DO) 就是其中之一. DO 是一项重要的天然水质指标^[3]. DO 本身是天然反应最主要的氧化剂, 不同水体中 DO 的含量有很大的差别, 而且水体中 DO 的多少对于水体生物的生存和发展以及水中各种化合物的变化均有很大的影响. 分子氧在一些光化学反应中的作用是光猝灭剂从而抑制反应, 而在另外一些反应中, 它

不影响甚至可能参加反应^[4,5]. 国外已经进行了一些研究, 探讨 DO 的存在与否对有机物直接光解造成的影响^[6], 而国内文献及研究对于此类影响提及较少, 大多为定性描述. 本文主要对在有不同浓度的 DO 存在条件下, DO 对异丙草胺光化学降解的作用进行研究, 并从反应动力学角度对降解情况进行描述, 对异丙草胺在水体中的降解机理和降解途径进行了探讨.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

异丙草胺标准品 (纯度大于 98%, 国家农业部农药检定所提供); 超纯水 (中科院半导体研究所, 电

收稿日期: 2003-09-11; 修订日期: 2003-11-19

基金项目: 国家重点基础研究计划 973 前期研究项目 (2001CCB00700)

作者简介: 王禹 (1977~), 男, 辽宁沈阳人, 硕士, 助理研究员, 主要从事水环境分析化学与环境污染化学研究.

导 $< 0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$); 乙腈 (HPLC 级, MERCK 公司); 甲醇 (HPLC 级, DIKMA 公司); 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (TEMP); 1, 4-二氮杂二环 (2, 2, 2)-辛烷 (DABCO); 5, 5-二甲基-1-吡咯啉氮氧化合物 (DMPO); 超氧化物歧化酶 (SOD); 高纯氮, 高纯氧 (均为 99.99%, 北京特种气体厂); 自制光降解反应器; JPB-607 便携式 DO 测定仪 (电极可测量温度, 上海精密科学仪器有限公司); HITACHI U-3210 型紫外-可见分光光度计 (HITACHI 公司, 日本)。

HITACHI D-2500 型高效液相色谱仪 (HITACHI 公司, 日本), 带 L-4200 型紫外检测器, 检测波长 $\lambda = 224 \text{ nm}$, 灵敏度为 0.002 AUFS , 色谱柱为 Hypersil BDS C_{18} ($5 \mu\text{m}$) $4.0 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$, 流动相为乙腈-水 (80/20, V/V), 流速 0.6 mL/min , 异丙草胺的保留时间大约为 5.4 min 。

ESP-300 型 X 波段 EPR 仪 (德国 Bruker 公司)。

Finnigan Trace GC 2000/Trace MS 型气-质联用仪。色谱柱: DB-5, $30 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m}$; 进样口温度: 250°C ; 柱温: 100°C 保持 1 min , 以 10°C/min 的速率程序升温至 230°C , 保持 1 min , 再以 30°C/min 的速率程序升温至 290°C , 保持 1 min ; GS/MS 接口温度: 250°C ; 检测室温度: 200°C ; 电离方式: EI; 电子能量: 70 eV ; 载气: 99.999% 的 He。

1.2 实验方法

1.2.1 光反应实验

光反应中采用的光降解反应器为本研究组自行设计并制作, 容积约 3.5 L , 中间为 20 W 中压汞灯 (北京光电源厂), 灯外套置石英冷却管 (反应中通入冷凝水, 保持反应体系不受影响)。仪器外壁用铝箔包裹, 充分利用光反射, 增大光强。反应时放入 DO 测定电极, 对水溶液中 DO 含量进行实时测定。整个光反应器在反应中保持密封, 避免内外气体流通。为保证反应器内溶液循环, 使用磁力搅拌器进行搅拌。

用质量浓度 50 mg/L 的异丙草胺纯水溶液置于光反应器内, 同时用 DO 测定仪实时对 DO 浓度进行测定。溶液中的初始 DO 浓度采用充入高纯氮氧的方法来调节。为防止容器内残余空气对反应造成干扰, 初始反应时反应容器内应充满反应溶液。光反应持续 5 h , 在不同时间 ($0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ h}$) 取出反应液样品, 测定不同时间异丙草胺浓度变化, 同时测定溶液的 DO 含量的变化。采用的 DO 初始浓度分别为 $0, 1.5, 2.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5, 9.3, 10.5$ 和 20 mg/L , 反应温度始终保持为 $16 \sim 17^\circ\text{C}$ 。

光反应终止后, 用乙酸乙酯提取光解终产物, 应用 GC-MS 测定分析产物结构^[7]。

1.2.2 顺磁共振 (EPR) 波谱实验^[8]

将添加了捕获剂的浓度为 50 mg/L 的异丙草胺纯水溶液置于石英毛细管中, 充氮气或氧气后密闭, 放入样品管内, 在室温下用 265 nm 的激光照射, 同时观察其 EPR 信号变化。同时做空白实验, 包括只有捕获剂而不含异丙草胺的样品实验、只有异丙草胺而没有添加捕获剂的样品实验、有捕获剂和异丙草胺而无光照的实验, 进行对照。

(1) 单线态氧的探测 实验时在溶液中添加 TEMP 来捕获单线态氧 $^1\text{O}_2$, 然后用 EPR 方法检测 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-N-氧自由基的生成情况, 之后往体系中添加 DABCO, 检测 EPR 信号的变化情况, 根据自由基谱线的生成和消失情况可以推断反应中是否产生 $^1\text{O}_2$ 。

(2) 超氧负离子的探测 用自旋捕获法, 以 DMPO 捕捉超氧负离子 $\cdot\text{O}_2^-$, 通过测定自旋加合物 $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^-$ 的生成与否, 来推断体系中是否有超氧负离子 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成。同时可以用 SOD 加入体系中后加合物信号的消失与否来验证 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成与否。

2 结果与讨论

2.1 不同 DO 浓度的光解体系中异丙草胺浓度变化规律

将具有不同初始 DO 浓度的 50 mg/L 异丙草胺水溶液分别置于光反应器中进行光解, 在反应开始后 $0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ h}$ 取反应液样品, 应用液相色谱进行分析测定。

根据测定数据计算反应各时刻异丙草胺的光降解率, 以反应时间为横坐标, 异丙草胺的光降解率为纵坐标作图, 得到异丙草胺在不同 DO 浓度条件下的光降解曲线 (图 1)。由图 1 可以看出, 同一体系中异丙草胺的光降解率随着时间的延长而逐渐增大。体系的初始 DO 浓度不同时, 异丙草胺的光反应趋势一致。如果用相同反应时间的降解率衡量, 最高与最低降解率之间相差达 $15\% \sim 30\%$ 。当体系中 DO 的浓度为 7.5 mg/L 时, 异丙草胺的光降解率最大, 光降解反应进行最快, 增大或减小体系中 DO 的浓度都会使其光降解率有所降低。说明 DO 可能参与了异丙草胺的光降解反应, 而且对反应有明显的促进作用; 同时还存在一个最佳 DO 浓度值, 超过此限度值对异丙草胺光降解的促进作用不再明显甚至还有一定的抑制。

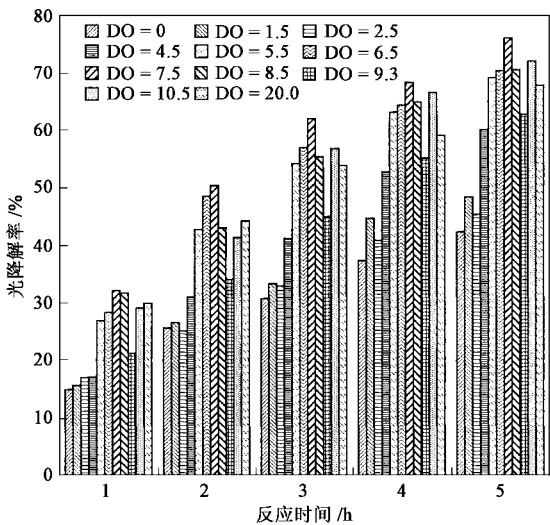


图 1 相同反应时间不同 DO 体系中异丙草胺光降解率的比较

Fig.1 Comparison of photodegradation rates of propisochlor at the same reaction time in different DO systems

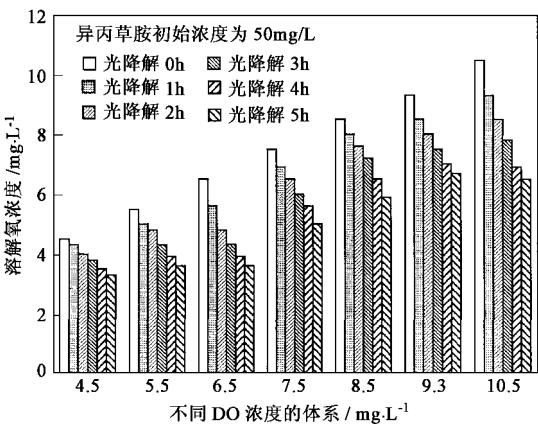


图 2 不同反应体系中 DO 浓度随时间的变化

Fig.2 Change of DO concentration in different systems during photolysis

2.2 光解体系中 DO 的变化

考察几种 DO 含量相对高一些的体系,将 DO 电极测出的 DO 含量与对应反应时间作图,得到不同体系中 DO 浓度随时间的变化规律,图 2 所示为异丙草胺初始浓度为 50 mg/L 的溶液得到的结果.可以看出,从 DO 初始浓度为 4.5 mg/L 到 DO 10.5 mg/L 的 7 个体系中,都是随着反应的进行,DO 的浓度逐渐下降,即反应过程中 DO 逐渐被消耗.说明 DO 参与了异丙草胺的光降解反应.

2.3 体系中含有 DO 时异丙草胺的光解动力学规律

将所得数据进行回归处理,寻找异丙草胺在不同 DO 含量条件下光降解的反应动力学规律.由于判断 DO 可能参与了光解过程,所以在进行回归处理时按一级和二级 2 种动力学规律进行拟合.

表 1 是 2 种回归分析的结果.比较可以看出,无论以异丙草胺的消耗还是以 DO 的消耗来表示反应的速率,其规律都和一级反应动力学规律吻合得很好.而按二级反应动力学规律进行拟合的结果则不太理想,回归方程的相关性相对较差.所以 DO 参与的条件下,异丙草胺的光降解过程应遵从一级反应动力学规律.

2.4 不同 DO 浓度光解体系中异丙草胺光降解产物的差异

表 1 DO 初始浓度不同的体系中异丙草胺的光降解动力学规律
Table 1 Kinetic photodegradation of propisochlor in water with different DO

体系 DO 浓度/ mg·L ⁻¹	一级动力学回归结果				二级动力学回归结果	
	<i>t</i> 时刻与异丙草胺浓度 <i>c_t</i> 的关系		<i>t</i> 时刻与 DO 浓度 <i>c_{DO_t}</i> 的关系		$\ln(c_{DO_t}/c_t)$	相关系数 <i>R</i> ²
	<i>c_t</i> · <i>t</i>	相关系数 <i>R</i> ²	<i>c_{DO_t}</i> · <i>t</i>	相关系数 <i>R</i> ²		
0	<i>c_t</i> = 47.608e ^{-0.1063<i>t</i>}	0.98				
1.5	<i>c_t</i> = 49.312e ^{-0.1328<i>t</i>}	0.9891				
2.5	<i>c_t</i> = 48.785e ^{-0.1179<i>t</i>}	0.9865				
4.5	<i>c_t</i> = 48.566e ^{-0.1837<i>t</i>}	0.9988	<i>c_{DO_t}</i> = 4.5433e ^{-0.0634<i>t</i>}	0.995	$\ln(c_{DO_t}/c_t) = 0.098t - 2.4425$	0.9188
5.5	<i>c_t</i> = 52.158e ^{-0.2326<i>t</i>}	0.9922	<i>c_{DO_t}</i> = 4.5272e ^{-0.085<i>t</i>}	0.9906	$\ln(c_{DO_t}/c_t) = 0.1476t - 2.2446$	0.9724
6.5	<i>c_t</i> = 50.195e ^{-0.2381<i>t</i>}	0.9773	<i>c_{DO_t}</i> = 6.2988e ^{-0.086<i>t</i>}	0.984	$\ln(c_{DO_t}/c_t) = 0.1195t - 2.0755$	0.9669
7.5	<i>c_t</i> = 48.621e ^{-0.2766<i>t</i>}	0.9872	<i>c_{DO_t}</i> = 7.5305e ^{-0.0781<i>t</i>}	0.992	$\ln(c_{DO_t}/c_t) = 0.1985t - 1.8651$	0.9714
8.5	<i>c_t</i> = 48.07e ^{-0.2382<i>t</i>}	0.9875	<i>c_{DO_t}</i> = 8.6437e ^{-0.0715<i>t</i>}	0.9768	$\ln(c_{DO_t}/c_t) = 0.1557t - 1.6921$	0.8916
9.3	<i>c_t</i> = 49.561e ^{-0.194<i>t</i>}	0.9984	<i>c_{DO_t}</i> = 9.1651e ^{-0.0653<i>t</i>}	0.9919	$\ln(c_{DO_t}/c_t) = 0.1287t - 1.6878$	0.9986
10.5	<i>c_t</i> = 48.424e ^{-0.2546<i>t</i>}	0.9929	<i>c_{DO_t}</i> = 10.359e ^{-0.0966<i>t</i>}	0.9936	$\ln(c_{DO_t}/c_t) = 0.1581t - 1.5421$	0.9892
20	<i>c_t</i> = 46.054e ^{-0.21324<i>t</i>}	0.976				

通过光降解产物的液相色谱图和 GC-MS 谱图,分析不同 DO 浓度体系中异丙草胺光降解产物

的差异.图 3、4 是 DO 初始浓度分别为 0 mg/L 和 7.5 mg/L 体系中反应 5h 后光降解产物的 HPLC

图 3 比较 2 图可以看出, DO 初始浓度不同, 光降解产物也存在差异. 进行对比可发现, 含氧量高时, 光降解产物的峰面积大, 并且产物峰数目较多, (2) ~ (9) 均为产物峰; 而不含氧的体系中, 产物峰的面积小, 并且数目少. 图 5 显示了异丙草胺在 2 种初始 DO 条件下光降解过程中主要中间产物色谱峰面积的变化情况. 可以看出, 不含氧时, 各主要光降解产物的生成速度很慢; 而初始 DO 浓度为 7.5 mg/L 时, 光降解产物的生成速度很快, 产物 (6) 和 (4) 在反应进行到一定程度时也发生了光降解.

综上所述, DO 的存在对光降解产物的生成有促进作用, 经过相同的反应时间有氧时异丙草胺的光降解程度更深.

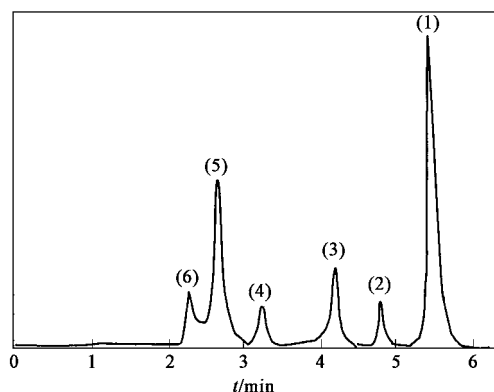


图 3 DO 初始浓度为 0 mg/L 反应 5h 的光降解产物的 HPLC 图

Fig. 3 HPLC chromatogram of photoproducts in water with DO = 0 after 5h

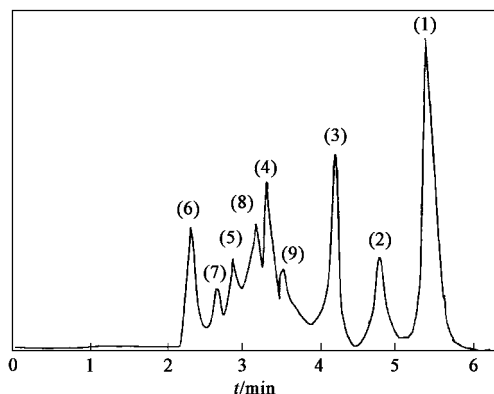


图 4 DO 初始浓度为 7.5 mg/L 反应 5h 时光降解产物的 HPLC 图

Fig. 4 HPLC chromatogram of photoproducts in water with DO = 7.5 after 5h

图 6 是 GC-MS 检测得到的 2 种条件下光降解提取物的总离子流图. 可以看出, 其测定结果和 HPLC 的检测结果是—致的, 无氧体系中主要产物

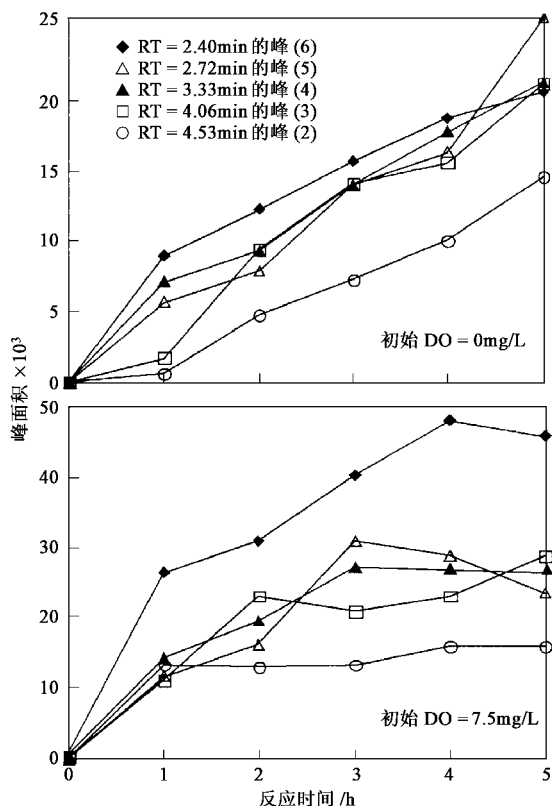


图 5 异丙草胺在 2 种初始 DO 条件下光降解主要产物的色谱峰面积变化

Fig. 5 Variation of peak area of main photoproducts under two kinds of condition with different initial DO concentration

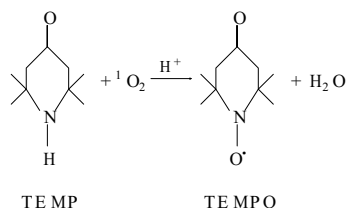
有 5 种, 初始 DO 浓度为 7.5 mg/L 体系中主要产物有 8 种. 分析各主要产物的质谱图并根据酰胺类除草剂的生物降解和代谢产物^[9]以及花日茂、王琪全对同类除草剂乙草胺、丁草胺的降解产物研究结果^[10,11], 对 DO 作用下异丙草胺光降解的主要产物进行分析. 推测结果列于表 2 中.

2.5 异丙草胺光解体系顺磁共振波谱 (EPR) 实验

为进一步了解 DO 对异丙草胺光降解的促进作用机理, 本文采用顺磁共振自旋捕获技术研究反应体系中是否存在单线态氧¹O₂ 或超氧负离子·O₂⁻ 及其变化情况, 从而探讨异丙草胺光降解过程中 DO 和异丙草胺的行为.

2.5.1 ¹O₂ 的测定结果

利用 TEMP 捕获体系中¹O₂ 的原理如下:



生成的氮氧自由基(TEMPO)具有一个单电子,在顺磁共振中给出等高的三重谱线,其裂分偶合常数为 $13.8 \times 10^{-4} \text{ T}^{[12]}$.而且DABCO可以有效地猝灭此三重谱线,实验中可以通过测定这种典型谱线的出现和消失情况来确定是否产生 $^1\text{O}_2$.

空白对照实验的结果表明,缺乏异丙草胺、光、TEMP和氧气的任何一个体系中都没有观察到TEMPO的EPR信号.

而在充氧气的异丙草胺水溶液中,加入浓度为 10 mol/L 的TEMP后进行光照,观察到了TEMPO的EPR三重谱线(图7),往上述反应液中再添加浓度为 0.5 mol/L 的DABCO进行猝灭实验,发现EPR信号明显减弱.这些实验结果证实了此三重谱线是体系中产生的 $^1\text{O}_2$ 和TEMP作用的结果.说明充氧气的异丙草胺水溶液在光降解过程中有单线态氧生成,而且异丙草胺对单线态氧的生成是有贡献的.

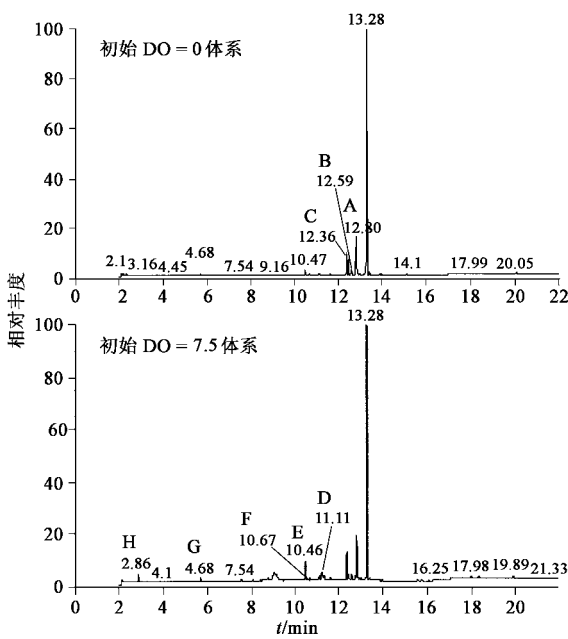


图 6 2 种初始 DO 条件下异丙草胺光降解提取物的总离子流
Fig. 6 TIC of abstract from photolytic process in water with different initial DO concentration

2.5.2 超氧负离子的测定结果

如果体系中有超氧负离子 $\cdot\text{O}_2^-$ 存在,加入5,5-二甲基-1-吡咯氮氧化合物(DMPO)会观察到自旋加合物 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 的六重谱线EPR信号^[13],并且可以被超氧化物歧化酶(SOD)猝灭.DMPO对 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获原理为:

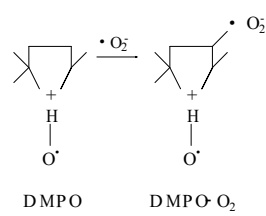


表 2 DO 作用下异丙草胺光降解主要产物的推测结果
Table 2 Assumed result of photoproducts with irradiation of high pressure mercury lamp

产物	保留时间	分子量	分子式	结构式
A	12.80	223	C ₁₂ H ₁₄ ClNO	
B	12.59	265	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃	
C	12.36	247	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂	
D	11.11	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	
E	10.46	211	C ₁₁ H ₁₄ ClNO	
F	10.67	205	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	
G	4.68	135	C ₉ H ₉ N	
H	2.86	95	C ₆ H ₉ N	

在所有的实验体系中均未观察到六重谱线的EPR信号,说明异丙草胺的光降解过程中没有超氧负离子 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成.

2.5.3 异丙草胺光氧化机理推测

根据前面的动力学实验结果,产物的分析鉴定和体系中单线态氧的生成情况,推测异丙草胺在水

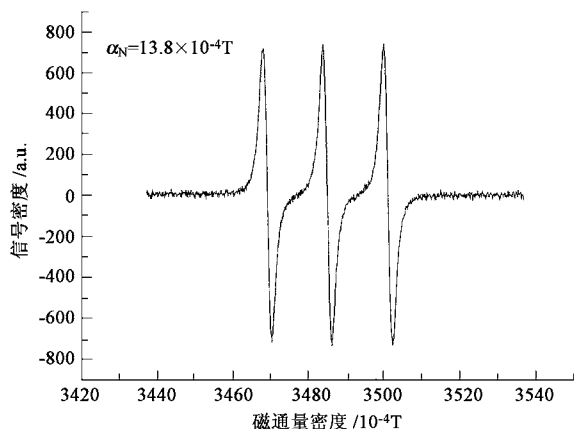
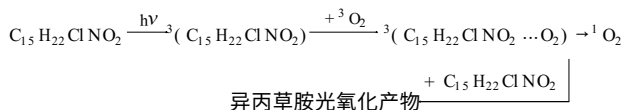


图 7 光降解 TEMP/ 异丙草胺/ O_2 体系时 1O_2 和
TEMP 的加合物 TEMPO 的 EPR 谱线

Fig. 7 Typical EPR spectrum of adduct TEMPO generated during irradiation of a solution system of propisochlor, oxygen and TEMPO

体中的光氧化反应可能机理为:自身光敏化氧化,作用方式可用下式表示:



3 结论

(1) DO 参与了异丙草胺的光降解反应,而且对反应有明显的促进作用,最佳状态下的反应速率是无氧条件下反应的 2 倍左右;同时还存在一个最佳 DO 浓度值,超过此限度值对异丙草胺光降解的促进作用不再明显甚至还有不利作用.总体上, DO 因素对异丙草胺水溶液光降解的作用明显, DO 的存在对光降解有明显的协同加速作用, DO 对光解的作用可能是通过单线态氧实现的.

(2) DO 参与条件下,异丙草胺的光降解过程遵从一级反应动力学规律.

(3) DO 的存在对光降解产物的生成有促进作用,经过相同的反应时间有氧时异丙草胺的光降解程度更深,产物种类更多.检测到无氧体系中主要产物有 5 种,初始 DO 浓度为 7.5 mg/L 体系中主要产物有 8 种,其中 3 种低分子量的 175、135 和 95 在相同条件下无氧时没有检测到,而且从结构上看这 3 种产物主要来自氧化作用的结果.在有较高的 DO

存在的情况下,异丙草胺降解产物种类较多,可能降解更完全,产物分子更小.

(4) 可以推测,富营养化的天然水体不利于异丙草胺的光解反应,表层水体中异丙草胺的光降解相对深层水比较活跃.

参考文献:

- [1] Zheng H, Ye C. Photodegradation of acetochlor and butachlor in water containing humic acid and inorganic ion [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2001, **67**:601 ~ 608.
- [2] 王琪全,彭展雄.几种酰胺类除草剂的光降解及其致突变性[J].环境科学,1999, **20**(4):51 ~ 54.
- [3] 国家环境保护局《水和废水检测分析方法》编委会.水和废水检测分析方法,第三版[M].北京:中国环境科学出版社,1997.
- [4] Yoshichika Hirahara, Hitoshi Ueno, Katsuhiko Nakamuro. Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis [J]. Water Reseach, 2003, **37**:468 ~ 476.
- [5] Ricard Panadea SI, Albert Ibarzi, Santiago Esplugas, et al. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions [J]. Water Research, 2000, **34**(11): 2951 ~ 2954.
- [6] Hajime Shirayama, Yoshimitsu Tohezo. Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water [J]. Water Res., 2000, **35**(8): 1941 ~ 1950.
- [7] J. Sanz-Asensio, M Plaza-Medina, M T Martinez-Soria, et al. Study of photodegradation of the pesticide ethiofencarb in aqueous and non-aqueous media, by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 1999, **84**:235 ~ 247.
- [8] Hadjur C, Jeunet A, Jardon P. Photosensitization by hypericin: ESR evidence for singlet oxygen and superoxide anion radicals' formation in and in vitro model [J]. J. Photochem. Photobiol B, 1994, **82**:1397 ~ 1405.
- [9] 唐除痴,李煜,陈彬,等.农药化学[M].天津:南开大学出版社,1998.531 ~ 532.
- [10] 花日茂.酰胺类除草剂乙草胺、丁草胺在水中光化学降解研究[D].杭州:浙江大学,2000.
- [11] 王琪全.酰胺类除草剂环境行为的研究[D].杭州:浙江大学,2000.
- [12] Nicola J Polie, et al. Photosensitization by hypericin: ESR evidence for sinlet oxgen and superoxide anion radicals' formation in and in vitro model [J]. J. Photochem. Photobiol B, 1994, **82**: 1397 ~ 1405.
- [13] 马利川,高云燕,吴大勇,王波杰,张宝文.对苯撑乙烯低聚物光氧化降解研究[J].化学通报,2001,(5):285 ~ 286.