

天然除虫菊酯与拟除虫菊酯的对比及发展建议

徐冉^{1,2} 魏宁^{1,2} 黄虹^{1,2} 崔婧媛^{1,2} 李凤亭^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要 在人工合成的化学农药造成严重环境污染的今天, 随着人们健康和环保意识的不断提高, 从除虫菊植株中提取出来的天然除虫菊酯以其高效广谱性和环境友好性再次引起人们的关注。通过对比天然除虫菊酯和目前使用广泛的人工合成的拟除虫菊酯, 从化学结构、作用范围、杀虫效力、抗性、生态毒性、稳定性和成本等方面进行分析, 发现拟除虫菊酯在应用过程中逐渐暴露出高抗性、毒性和环境蓄积性等弊端, 而天然除虫菊酯却是具有环境友好性的生物农药。最后, 从政策、市场需求和技术等层面对天然除虫菊酯的发展方向提出建议。

关键词 天然除虫菊酯 拟除虫菊酯 抗性 环境兼容性 毒性

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.09.021

Comparison and development proposals of natural pyrethrin and pyrethroid XU Ran^{1,2}, WEI Ning^{1,2}, HUANG Hong^{1,2}, CUI Jingyuan^{1,2}, LI Fengting^{1,2}. (1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092)

Abstract: Nowadays, synthetic chemical pesticides have caused serious environmental pollution. With the improvement of people's health and environmental awareness, natural pyrethrin extracted from pyrethrum plants have regained people's attention due to their high efficiency, broad spectrum and environmental friendliness. In this paper, natural pyrethrin and synthetic pyrethroid widely used at present were compared and analyzed from the perspectives of chemical structure, effective range, insecticidal efficacy, insect resistance, ecotoxicity, stability and cost. It was found that pyrethroid gradually exposed disadvantages of high insect resistance, toxicity and environmental accumulation in the application process, while natural pyrethrin was environmentally friendly biological pesticides. Finally, the directions for industrial development of natural pyrethrin were proposed from the aspects of policy, marketing and technology.

Keywords: natural pyrethrin; pyrethroid; insect resistance; environmental compatibility; toxicity

农药作为农业生产的重要保障, 在粮食生产过程中有着不可替代的社会价值和经济价值。当今社会, 人们的健康和环保意识不断提高, 对化学农药产品带来的食品安全问题和环境污染问题更加关注, 为了控制和减少化学农药对生态系统的危害, 曾经风行一时的天然除虫菊酯(提取自除虫菊植株)以其高效广谱性和环境友好性再次成为农药领域的研究热点。然而, 天然除虫菊酯具有不稳定、易分解的特性, 这在很大程度上限制了天然除虫菊酯的使用。为了克服这一短板, 人工合成的拟除虫菊酯应运而生。拟除虫菊酯是模拟天然除虫菊酯化学结构的衍生酯类^{[1]68}, 与其他化学农药相比, 具有同天然除虫菊酯相似的高效广谱性、安全性和更高的稳定性, 目前已与有机磷、氨基甲酸酯类农药成为使用最多的3类农药。据国家统计局2007年的数据显示, 每年

申请生产的拟除虫菊酯达3 000 t^{[2]150}。但拟除虫菊酯并非完全安全的农药, 近年来, 拟除虫菊酯的残留性、高抗性以及对鱼类等非靶标生物的较高毒性等问题逐渐引起人们的重视^{[2]150}。下面就天然除虫菊酯和目前使用广泛的拟除虫菊酯进行对比分析, 并对天然除虫菊酯进行前景展望。

1 天然除虫菊酯和拟除虫菊酯对比分析

1.1 化学结构对比

天然除虫菊酯从除虫菊植株中提取了杀虫有效成分, 均为有机酸和醇酮形成的酯类化合物^{[3]237-250, [4]}, 见图1。

这6种成分根据其化学结构中有机酸的不同分为两大类, 即含有菊一酸的Ⅰ类和含有菊二酸的Ⅱ类; 另外, 每一大类又根据其醇酮部分的不同各分为

第一作者: 徐冉, 女, 1973年生, 博士, 副教授, 主要从事绿色材料研究。

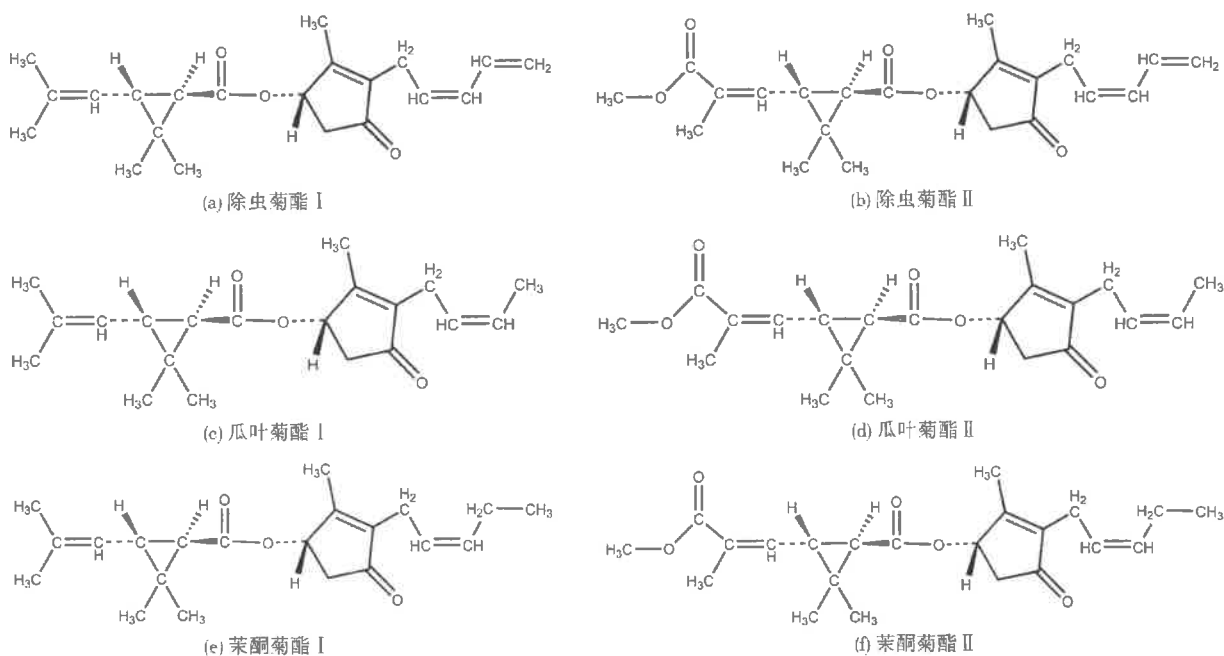


图 1 天然除虫菊酯 6 种杀虫有效成分的结构式

Fig.1 Structural formulas of six insecticidal active components of natural pyrethrin

3 种成分。除虫菊酯 I、II, 瓜叶菊酯 I、II, 茉莉菊酯 I、II 的醇酮部分分别为除虫菊醇酮、瓜菊醇酮和茉莉醇酮。不同除虫菊植株中 6 种除虫菊酯成分含量有所不同, 其平均水平为 73% (质量分数, 下同) 除虫菊酯 I、II, 19% 瓜叶菊酯 I、II 和 8% 茉莉菊酯 I、II。其中, 除虫菊酯 I 和除虫菊酯 II 的含量直接决定了该混合物的杀虫活性^[5-7]。

1949 年, 第一种投入应用的拟除虫菊酯丙烯菊酯被科学家 LAFORGE 等合成问世, 它是在瓜叶菊酯 I 的结构基础上修饰而成, 共有 8 种同分异构体^[8]。20 世纪 60 年代之后, 随着对日光较稳定的苯醚菊酯开发成功, 许多农用拟除虫菊酯相继问世。拟除虫菊酯的开发主要是以天然除虫菊酯的结构为模板, 分别修饰其醇酮部分或有机酸部分, 或者是醇、酸和酯键同时修饰, 如图 2 所示。对于拟除虫菊酯来说, 可以根据其分子结构的不同分为两类, 一类是拟除虫菊酯 I, 不含有氧基取代基, 如氯菊酯、胺菊酯; 第二类是拟除虫菊酯 II, 含有 α -氧基, 如氯氧菊酯、氟氯氧菊酯, 这些基团在降解过程中会产生有毒有害的副产物, 从而对生态环境造成污染。拟除虫菊酯的分子结构一般含有 2~3 个不对称碳原子 (手性中心), 具有较高的手性特征, 一般含有 2 个或 4 个对映异构体或非对映异构体^{[14]692}。

1.2 作用范围对比

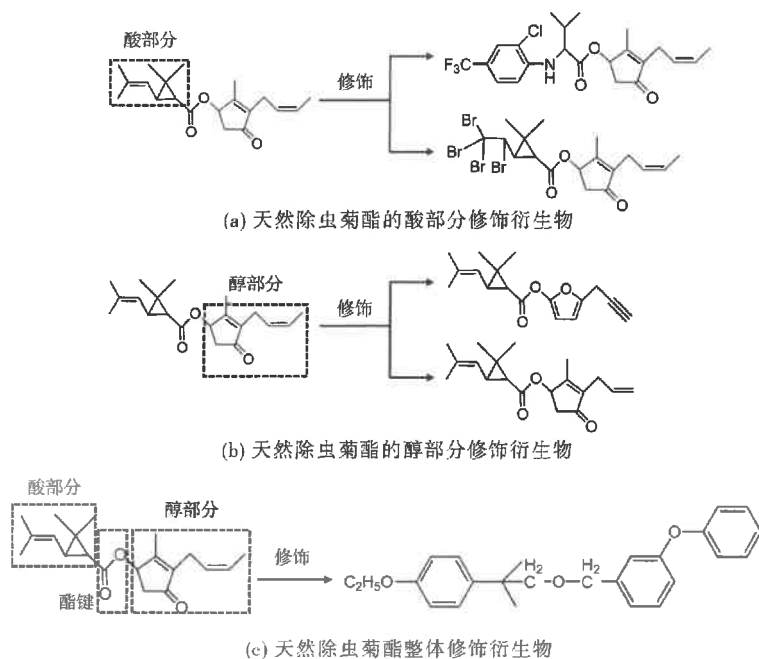
天然除虫菊酯包含 6 种结构相近的化合物, 杀

虫范围比单一杀虫剂广泛, 对多种农作物害虫、家庭害虫、贮藏品害虫、宠物害虫以及公共环境害虫等均有良好的防治作用, 特别是对鳞翅目、双翅目、同翅目等害虫有着显著的防治效果。天然除虫菊酯的杀虫范围^[13]见表 1。

对酸部分修饰所得的拟除虫菊酯 (如四溴菊酯、氟胺氰菊酯等) 的主要防治对象是农作物害虫和以家庭害虫为主的对人类健康造成直接或间接危害的害虫; 对天然除虫菊酯醇部分修饰所得的拟除虫菊酯 (如丙烯菊酯、炔呋菊酯等) 的主要防治对象是家庭害虫; 对醇、酸和酯键同时修饰所得的拟除虫菊酯 (如醚菊酯、三氟醚菊酯等) 的主要防治对象是农作物害虫及白蚁^[16]。相比天然除虫菊酯, 拟除虫菊酯同样具有广谱性, 但其杀虫范围更加具有针对性。

1.3 杀虫效力对比

天然除虫菊酯作用于昆虫的神经系统, 是一种神经毒剂。它可以延长神经细胞钠离子通道开放时间, 进而导致昆虫死亡^[17]。另有研究表明, 天然除虫菊酯对动物大脑突触体的腺嘌呤核苷三磷酸 (ATP) 酶活性有显著影响^[18]。天然除虫菊酯与滴滴涕的毒理机制相似, 但却更加复杂, 不但对周围神经系统有作用, 对中枢神经系统和感觉器官也有作用, 因此天然除虫菊酯除了具有更突出的击倒效果外, 还同时具有趋避和毒杀的效果。天然除虫菊酯的作用快速, 中毒症状仅分为 3 个时期, 即兴奋期、



注:图 2(a)的资料来源于文献[9]至文献[11];图 2(b)的资料来源于文献[8]与文献[12];图 2(c)的资料来源于文献[13]。

图 2 拟除虫菊酯对比天然除虫菊酯的结构改变

Fig.2 Structural changes of pyrethroid compared with natural pyrethrin

表 1 天然除虫菊酯的杀虫范围

Table 1 Insecticidal scope of natural pyrethrin

项目	农作物害虫	贮藏品害虫	家庭害虫	宠物害虫	公共环境害虫
防治害虫	蚜虫、菜青虫、小菜蛾等鳞翅目害虫,红蜘蛛、白粉虱、蓟马跳甲、稻飞虱、玉米螟、尺蠖、梨木虱、水果蚜虫、水果红蜘蛛等	蝇、蟑螂、蚂蚁、果蝇、大黄蜂、象虫、蠹等	蚊、跳蚤、蟑螂、家蝇、臭虫、体外寄生虫、甲虫、蚂蚁、小蠹、大蠹等	跳蚤、虱子等	蟑螂、白蚁、火蚁等

麻痹期和死亡期^[19]。

拟除虫菊酯在保留天然除虫菊酯高效杀虫活性的同时,提高了光和温度的稳定性,延长了在环境中的作用时间,因此在具有较高的杀虫效力的同时也具高稳定性。

1.4 抗性对比

作为天然除虫菊酯和滴滴涕等农药的替代品,拟除虫菊酯的大量使用导致害虫对其抗性的出现和发展。1983 年,研究发现至少有 24 种昆虫对拟除虫菊酯产生了抗性^{[1]68},瑞典、丹麦、瑞士、英国等国家的部分家蝇对拟除虫菊酯产生了很高的抗性,其中对溴氰菊酯的抗性高达 1 600 倍^[20-21],另外,甜菜夜蛾对氟氯氰菊酯、氰戊菊酯和顺式氯氰菊酯的抗性分别达到 522.9、669.7、2 737.2 倍^{[22]78}。昆虫抗性的增加导致农作物的减产,疟疾等的传播,农药施用和研发新型农药成本的增加,农药施放量增加还会带来环境污染问题。相比于拟除虫菊酯的高抗性,应用 100 年之久的天然除虫菊酯始终维持低害虫抗性甚至无抗性的水平。

1.5 生态毒性对比

拟除虫菊酯相对于有机磷等合成农药具有较低的毒性,但是相对于天然除虫菊酯,其对鱼类等水生动物依然具有高毒性,同时对哺乳动物的毒性也相对较高^{[3]13}。有研究表明,联苯菊酯 48 h 内对水蚤的致死中浓度(LC₅₀,此处以质量浓度计)为 0.07 μg/L,溴氰菊酯为 0.01 μg/L,相比之下,天然除虫菊酯的 LC₅₀则高达 42 μg/L^{[22]79}。可见拟除虫菊酯对水蚤的毒性明显高于天然除虫菊酯。目前为止,已经有超过 1 000 种拟除虫菊酯被发明和应用,由于拟除虫菊酯对水生动物的高毒性,在一些国家和地区只有极少数的拟除虫菊酯被允许使用,有关拟除虫菊酯的残留限量标准也相继出台。在日本,有部分拟除虫菊酯被禁用或者被严格限制用量;在英国,针对几种拟除虫菊酯发布了环境质量标准(EQSS),比如在水体中,氟氯氰菊酯限值是 0.001 μg/L,苄氯菊酯限值为 0.01 μg/L^{[14]702-704}。

另外,拟除虫菊酯对人体健康也有一定的影响,有研究表明,拟除虫菊酯能够使人体免疫系统出现

可逆的中毒和抑制症状^[23],欧盟已经将拟除虫菊酯列入了内分泌干扰物的行列,美国环境保护署将氯氰菊酯、苄氯菊酯和联苯菊酯列为可能致癌的物质^[24-25]。相比而言,天然除虫菊酯被认为是一种对人畜及其他温血动物安全无害的杀虫剂,它进入哺乳动物体内后会很快被肝脏分解的酶排出体外,因此不会在哺乳动物体内造成残留与富集。

1.6 稳定性对比

天然除虫菊酯易被日光、空气、较高的温度及金属离子分解,其中以紫外线的分解作用最强。这种不稳定性使天然除虫菊酯类产品在生产及储存过程中,有效成分含量不断损失,杀虫效力降低。此外,天然除虫菊酯在环境条件下的易分解性导致其作用的持效性短,施药频次高,使用成本大,不利于大规模推广使用^[26]。

有些拟除虫菊酯的半衰期较长,如氯氰菊酯,其具有光、热稳定性,在自然环境中较难降解,残留时间较长,造成环境中的蓄积,导致各种污染问题^[27]。另外,有些拟除虫菊酯在降解过程中,会产生毒性较强的中间产物,如氯菊酯,其 10 种代谢产物中,有 2~5 种具有比本体更强的毒性^[28]。相比而言,天然除虫菊酯暴露在日光和空气中容易快速降解,有机酸和醇酮部分发生氧化,在环境中残留量低,具有较好的环境兼容性。实验证明,光照条件下的天然除虫菊酯可以在 5 h 内达到 99% 降解率。

1.7 成本对比

天然除虫菊酯具有环境兼容的突出优点,但其光热不稳定的性质,也成为了天然除虫菊酯应用过程中最大的短板,导致天然除虫菊酯的杀虫有效周期短,储存、运输、施用等重要环节的难度增加。与此同时,天然除虫菊酯的不稳定性使得施药量大大增加,从而增加了施用成本。

与种类繁多、成本较低的拟除虫菊酯相比,天然除虫菊酯在价格方面并不占优势(见表 2),成本因素是限制天然除虫菊酯广泛应用的重要原因之一。

1.8 对比分析小结

拟除虫菊酯是模拟天然除虫菊酯的化学结构衍

表 2 天然除虫菊酯与拟除虫菊酯市场价格对比
Table 2 Comparison of market prices of natural pyrethrin and pyrethroid

农药种类	剂型	质量分数 /%	市场价格 / (元 · kg ⁻¹)
溴氰菊酯	原药	98	770
三氟氯氰菊酯	原药	98	230
氰戊菊酯	原药	92	89
联苯菊酯	原药	97	325
天然除虫菊酯	原药	50	2 500

生的酯类,它在保留天然除虫菊酯高效杀虫活性和广谱杀虫范围的同时,降低了成本,提高了对光和温度的稳定性,延长了在环境中的作用时间。然而与天然除虫菊酯相比,拟除虫菊酯在应用过程中逐渐暴露出高抗性、毒性和环境蓄积性等诸多弊端,人们又将目光重新聚焦在具有环境友好性的生物农药天然除虫菊酯上。而限制天然除虫菊酯推广使用的主要因素在于稳定性和成本两个方面,从这两方面着手才能够真正推广天然除虫菊酯在各领域的应用。

2 天然除虫菊酯发展建议

2.1 政策层面

人们已充分认识到化学品对环境的危害,制定了《关于在国际贸易中对某些危险化学品和农药采用事先知情同意程序的鹿特丹公约》和《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,上述公约有很大一部分限制产品都是农药。虽然公约实施效果显著,但由于农业活动需要,一些农药还在继续使用,损害全球环境,如能推动天然除虫菊酯类产品替代相关农药,将极大促进公约的实施进程。世界主要国家也纷纷出台农药减量政策,推行生物农药(见表 3)。农药减量政策在一定程度上限制了拟除虫菊酯等化学农药的施用从而对天然除虫菊酯这一生物农药的推广起到激励作用。

2.2 市场需求层面

在健康、安全与环保意识不断增强和生活水平不断提高的大背景下,天然除虫菊酯以其高效广谱、低毒低抗和环境兼容的优势,再次得到国际社会的重视,导致其需求量快速增长,在各类害虫防治

表 3 世界部分国家农药减量政策
Table 3 Pesticide reduction policies in some countries of the world

国家	政策
日本	实行“环境保全型农业”,推行生物农药施用技术
韩国	实行“亲环境农业”,对农村环境保护性行为给予补偿和奖励
丹麦	实行“农药作用计划”,发展有机农业,推广生物方法
加拿大	实行“农药减量计划”,发展非化学防治替代技术
中国	启动低毒生物农药示范补贴试点,对生物农药产业实施相关补贴政策

领域占据越来越多的市场。目前全球除虫菊的产量大约为0.8万t,而对天然除虫菊酯的需求已超过2.1万t,供给严重不足。除虫菊的种植受海拔、土壤、气温的影响较为明显,全世界有3个优质种植区域——肯尼亚、中国云南省、澳大利亚塔斯马尼亚岛。其中,肯尼亚是世界除虫菊主要产地之一,20世纪70—90年代,肯尼亚除虫菊产量占全球产量的70%~90%。中国的天然除虫菊酯市场潜力巨大,一方面可在云南省等地区推广种植除虫菊,另一方面可在非洲地区开展“南南合作”、“一带一路”,有利于激励非洲地区天然除虫菊酯市场的开发,从而提高除虫菊产量,进一步降低其成本。2013年,我国云南省除虫菊种植面积已达到了 $4 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ^[29],产量达到 2.9 t/hm^2 ^[30],精油提取率达到了5.5%^[31]。

2.3 技术层面

目前,天然除虫菊酯生产加工技术日趋成熟,主要包括筛选优苗、组培^[32]、四倍体^[33]等种植技术,超临界 CO_2 萃取、微波萃取等提取技术和微胶囊化等加工技术。这直接导致其生产率大幅提高和生产成本的下降,它的推广和应用将减少新型农药研发的经济成本和风险成本,大大提高天然除虫菊酯等产品的竞争力。

20世纪90年代之前,天然除虫菊酯的提取技术主要是溶剂萃取法,采用正己烷、石油醚等有机溶剂,投资少、投产快,但却存在溶剂回收难、生产周期长、生产过程安全隐患等问题。1998年,密实流体 CO_2 萃取除虫菊花中的除虫菊酯实验得到成功^[34],随后超临界 CO_2 萃取除虫菊酯的技术问世,其处理周期短,无溶剂回收问题,生产过程安全高效,加速了天然除虫菊酯市场的扩展^[35-36]。另外,微波萃取技术以其工序短、节能低耗、溶剂少、安全稳定等优势,也得到了科研领域和技术市场的青睐^[37-38]。

天然除虫菊酯的易分解性也是限制其应用的因素之一,对其进行微胶囊化则是提高其稳定性的有效手段。微胶囊技术是一种通过用成膜性材料(壁材)将目标性材料(芯材)包封成直径为 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 的微小囊状物或包装物的技术^[39],能够缓释芯材,保护有效成分^[40-41],掩盖芯材不良气味等^[42]。采用微胶囊技术提高天然除虫菊酯的稳定性,既具有环保意义又符合农药剂型的发展方向^[43]。

3 结 语

随着拟除虫菊酯类化学农药害虫抗性、高残留和环境蓄积性等弊端的逐渐显现以及人们对食品健

康意识的不断提高,纯天然、低毒性、环境兼容的天然除虫菊酯类生物农药重新得到人们的关注。与拟除虫菊酯相比,天然除虫菊酯不仅在杀虫特性方面具有更强的优越性而且兼具了环保优势。如果在政策、市场、技术层面加以扶持,天然除虫菊酯将具有广泛的市场空间和巨大的发展潜力,前景十分广阔。

参考文献:

- [1] 邢剑飞,刘艳,颜冬云.昆虫对拟除虫菊酯农药的抗性研究进展[J].环境科学与技术,2010,33(10).
- [2] 王慧卿,徐斐,张建国,等.拟除虫菊酯类农药残留检测技术的研究进展[J].食品与发酵工业,2013,39(9).
- [3] TODD G D, WOHLERS D, CITRA M J. Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids[M]. Washington, D.C.: US Department of Health and Human Services, 2003.
- [4] CROMBIE L, ELLIOTT M. Chemistry of the natural pyrethrins[J]. Chemistry of the Natural Pyrethrins, 1961, 19: 120-164.
- [5] IVO R, ARTS G H P, BELGERS J D M, et al. Effects of lambda-cyhalothrin in two ditch microcosm systems of different trophic status[J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2005, 24(7): 1684-1696.
- [6] LÓPEZ O, FERNÁNDEZ BOLAÑOS J G. Green trends in insect control[M]. Cambridge, RSC Publishing, 2011.
- [7] GUNASEKARA A S. Environmental fate of pyrethrins[R]. Sacramento: Department of Pesticide Regulation, 2004.
- [8] SCHECHTER M S, GREEN N, LAFORGE F B. Constituents of pyrethrum flowers X X III. cinerolone and the synthesis of related cyclopentenolones[J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 71(9): 3165-3173.
- [9] TAKI T, KISIDA H, SAITO S, et al. Hydrazone derivatives, process for producing the same, insecticides and/or acaricides containing the same as active ingredient and intermediate compounds thereof, EP19930106584[P], 1993-10-27.
- [10] HENRICK C A, GARCIA B A, STAAL G B, et al. 2-anilino-3-methylbutyrate and 2-(isoidolin-2-yl)-3-methylbutyrate, two novel groups of synthetic pyrethroid esters not containing a cyclopropane ring[J]. Pesticide Science, 2010, 11(2): 224-241.
- [11] MARTEL J, TESSIER J, TECHE A, et al. Substituted pyridine methyl esters of dimethyl cyclopropane carboxylic acids and their use as insecticides, 06/280547[P], 1982-11-02.
- [12] KATSUDA Y. Novel chrysanthemate esters[R]. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1971.
- [13] NAKATANI K, INOUE T, NUMATA S, et al. MTI-500: a novel insecticide[R]. Tokyo: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1982.
- [14] FEO M L, ELJARRAT E, BARCELÓ D, et al. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(7).
- [15] 刘雨晴,赵天增,董建军,等.天然除虫菊的研究及开发应用[J].河南科学,2013,31(8): 1151-1155.
- [16] KATSUDA Y. Progress and future of pyrethroids[J]. Topics in Current Chemistry, 2011, 314(10): 1-30.
- [17] MATTHEWS G. The pesticide manual[M]. 12th ed. Berkshire: BCPC Publications, 2000: 1276.
- [18] KAKKO I, TOIMELA T, TÄHTI H. Piperonyl butoxide potentiates the synaptosome ATPase inhibiting effect of pyrethrin[J]. Chemosphere, 2000, 40(3): 301-305.

- [19] 张夏亭, 聂秋林, 高欣. 除虫菊素的杀虫特性与作用机理[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(2): 22-23.
- [20] WASTON D L, BROWN A W A. Pesticide management and insecticide resistance[M]. Pittsburgh: Academic Press, 1977: 261-302.
- [21] 何秀玲. 害虫抗药性研究与治理状况概述[J]. 世界农药, 2013, 35(5): 34-38.
- [22] 兰亦全, 赵士熙. 甜菜夜蛾对三种拟除虫菊酯杀虫剂的抗性稳定性研究[J]. 农药学报, 2004, 6(1).
- [23] MAK S K, SHAN G, LEE H J, et al. Development of a class selective immunoassay for the type II pyrethroid insecticides[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 534(1): 109-120.
- [24] COX C. Nonyl phenol and related chemicals[R]. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996.
- [25] ALONSO M B, FEO M L, CORCELLAS C, et al. Pyrethroids; a new threat to marine mammals[J]. Environment International, 2012, 47(16): 99-106.
- [26] BARLOW F, HADAWAY A B. The insecticidal activity of some synthetic pyrethroids against mosquitoes and flies[J]. Tropical Pest Management, 1975, 21(3): 233-238.
- [27] 李玲玉, 刘艳, 颜冬云, 等. 拟除虫菊酯类农药的降解与代谢研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(4): 65-71.
- [28] STRATTON G W, CORKE C T. Toxicity of the insecticide permethrin and some degradation products towards algae and cyanobacteria[J]. Environmental Pollution, 1982, 29(1): 71-80.
- [29] 夏增强, 韩小强, 李忠荣, 等. 不同栽培方式对除虫菊产量及质量的影响[J]. 新疆农垦科技, 2016, 39(10): 10-13.
- [30] 邱明华. 天然农药除虫菊[J]. 农村实用技术, 2000(4): 4-5.
- [31] 郝金玉, 黄若华, 王平艳, 等. 微波萃取除虫菊的研究[J]. 农药, 2001, 40(8): 15-16.
- [32] 赵若兰, 张道旭. 利用组培法分离菊花嵌合体研究初探[J]. 辽宁农业科学, 1992(4): 56-56.
- [33] LIU Z, GAO S L. Antioxidase activity of tetraploid lines and diploid control lines of *Chrysanthemum cinerariifolium* [J]. Agricultural Science & Technology, 2009, 10(6): 84-86.
- [34] CHARPENTIER B A, SEVENANTS M R. Supercritical fluid extraction and chromatography[M]. Washington, D. C.: ACS Publishing, 1988: 127-143.
- [35] POURMORTAZAVI S M, HAJIMIRSADEGHI S S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1163(1/2): 2-24.
- [36] 李昶红, 李薇. 超临界 CO₂ 萃取除虫菊酯的研究[J]. 衡阳师范学院学报, 2002, 23(3): 13-15.
- [37] KAUFMANN B, CHRISTEN P. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction[J]. Phytochemical Analysis, 2002, 13(2): 105-113.
- [38] 郝金玉, 黄若华, 王平艳, 等. 微波萃取除虫菊酯[J]. 精细石油化工, 2001(2): 47-49.
- [39] 徐焯煊. 微胶囊的制备及其应用[J]. 化工新型材料, 2005, 33(11): 75-78.
- [40] FRIEDMAN RDOVSKY J. With novel paint, chemist aims to vanquish the *Vinchuca* [J]. Science, 2012, 336(6082): 666-667.
- [41] STOJAKOVI D, BUGARSKI B, RAJI N A. Kinetic study of the release of vanillin encapsulated in Carnauba wax microcapsules[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 109(3): 640-642.
- [42] WANG Q X, YAN D D, MAO L G, et al. Efficacy of 1, 3-dichloropropene plus chloropicrin gelatin capsule formulation for the control of soilborne pests[J]. Crop Protection, 2013, 48: 24-28.
- [43] 李北兴, 张大侠, 张灿光, 等. 微囊化技术研究进展及其在农药领域的应用[J]. 农药学报, 2014, 16(5): 483-496.

编辑: 徐婷婷 (收稿日期: 2019-03-04)

(上接第 1113 页)

- [40] ZHEN G Y, LU X Q, HAO Y C, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. Bioresource Technology, 2012, 116: 259-265.
- [41] KIM M S, LEE K M, KIM H E, et al. Disintegration of waste activated sludge by thermally-activated persulfates for enhanced dewaterability[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 7106-7115.
- [42] LEE K M, MIN S K, LEE C. Oxidative treatment of waste activated sludge by different activated persulfate systems for enhancing sludge dewaterability[J]. Sustainable Environment Research, 2016, 26: 177-183.
- [43] LIU J, YANG Q, WANG D B, et al. Enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe(II)-activated peroxydisulfate oxidation[J]. Bioresource Technology, 2016, 206: 134-140.
- [44] ZHEN G Y, LU X Q, LI Y Y, et al. Novel insights into enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. Bioresource Technology, 2012, 119: 7-14.
- [45] ZHEN G Y, LU X Q, SU L H, et al. Unraveling the catalyzing behaviors of different iron species (Fe²⁺ vs. Fe) in activating persulfate-based oxidation process with implications to waste activated sludge dewaterability[J]. Water Research, 2018, 134: 101-114.
- [46] ZHEN G Y, LU X Q, NIU J, et al. Inhibitory effects of a shock load of Fe(II)-mediated persulfate oxidation on waste activated sludge anaerobic digestion[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 233: 274-281.
- [47] ZHEN G Y, LU X Q, WANG B Y, et al. Synergetic pretreatment of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation under mild temperature for enhanced dewaterability[J]. Bioresource Technology, 2012, 124: 29-36.
- [48] ZHEN G Y, LU X Q, LI Y Y, et al. Innovative combination of electrolysis and Fe(II)-activated persulfate oxidation for improving the dewaterability of waste activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2013, 136: 654-663.
- [49] SONG K, ZHOU X, LIU Y Q, et al. Improving dewaterability of anaerobically digested sludge by combination of persulfate and zero valent iron[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 436-442.
- [50] LI Y F, YUAN X Z, WU Z B, et al. Enhancing the sludge dewaterability by electrolysis/electrocoagulation combined with zero-valent iron activated persulfate process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 636-645.
- [51] SONG K, ZHOU X, LIU Y Q, et al. Role of oxidants in enhancing dewaterability of anaerobically digested sludge through Fe(II) activated oxidation processes: hydrogen peroxide versus persulfate[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 24800.
- [52] 潘胜, 黄光团, 谭学军, 等. Fenton 试剂对剩余污泥脱水性能的改善[J]. 净水技术, 2012, 31(3): 26-31, 35.
- [53] 周煜, 张爱菊, 张盼月, 等. 光-Fenton 氧化破解剩余污泥和改善污泥脱水性能[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2600-2604.
- [54] ONCU N B, MERCAN N, BALCIOGLU I A. The impact of ferrous iron/heat-activated persulfate treatment on waste sewage sludge constituents and sorbed antimicrobial micropollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 972-980.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2018-11-14)