

93.21(4)

1-5

第 21 卷 第 4 期
1993 年 10 月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol. 21 No. 4
Oct. 1993

植物性杀虫剂川楝素的开发研究*

张 兴 王兴林 冯俊涛

(西北农业大学植保系, 陕西杨陵·712100)

赵善欢

(华南农业大学昆虫毒理研究室, 广州五山·510642)

A 摘 要 在研究、开发和使用新型植物性杀虫剂的过程中, 以菜青虫为主, 对苦楝、川楝树皮中的呋喃三萜类物质——川楝素, 从药效、致毒机理、使用技术以及剂型加工工艺等方面做了 10 多年的研究。这种植物性杀虫物质可破坏菜青虫的中肠组织, 并引起一系列生理病变。用楝树皮提取物为主要成份加工配制成 0.5% 川楝素杀虫乳油, 取名“蔬果净”, 已正式投入生产。该剂安全、高效, 使用后无毒害残留, 尤适于经济作物上防治有害昆虫, 是配合“无污染”蔬菜、果品、茶叶、烟草、中草药等作物生产的好药剂。

关键词 川楝, 苦楝, 川楝素, 植物性杀虫剂, 菜青虫**中图分类号** S482.39, S436.341.22

在新型生物合理性杀虫剂的研究和开发中, 近年来从植物中发现新品种很受重视。国际上对楝科中的一种植物——印楝(*Azadirachta indica* A. Juss)研究甚为深入^[1], 而且已有产品投入实际应用^[2]。我们国家已成功地引种了印楝^[3], 但要大量繁殖和利用还存在一定的困难。而楝科楝属植物, 川楝(*Melia toosendan* Sieb. et Zucc.)、苦楝(*Melia azedarach* L.)在我国黄河以南广泛分布, 而且在医用和防虫方面已有生产和使用经验。我们对其树皮提取物——川楝素(*Toosendanin*)及其粗制品、制剂的杀虫作用进行了 10 多年的研究和试验, 取得了一定的进展。现将研究结果报告如下。

1 川楝素的发现及医用研究

四川省中药研究所从 1953 年开始, 在寻找代替进口药物山道年驱除蛔虫时, 根据我国古代文献记载、传统医学及民间流行使用情况, 从几种楝属植物树皮中发现了一种驱蛔有效成份, 1955 年分离、提纯出结晶物并定名为川楝素。1975 年钟炽昌等测其为一味喃三萜类化合物, 并初步定出其分子式和结构式^[4], 1980 年经舒国欣等修正后正式定出了其化学结构^[5]。川楝素自问世后, 主要作为驱除人体蛔虫药物而一直用于医学方面^[6]。到 70 年代末由于高效合成驱虫药剂的冲击及其他方面因素的干扰而基本停产。80 年代初对其在生理及药理学方面的特性, 特别是突触前传导的阻遏作用作了探讨, 认为其在生理学研究方面很有价值^[7~10]。

收稿日期: 1992-09-18

* 国家教委资助“优秀年轻教师基金”项目

10186

2 川楝素杀虫作用的发现和研究

华南农业大学昆虫毒理研究室从 1980 年开始研究川楝素杀虫作用。首先在对三化螟 (*Scipophaga incertulas*) 蚁螟的生物活性筛选中发现其有很强的内吸拒食和毒杀作用^[1]，后来又发现其对亚洲玉米螟 (*Ostrinia furnacalis*)、白脉粘虫 (*Leucania comptata*)、小菜蛾 (*Plutella xylostrella*)、斜纹夜蛾 (*Prodenia litura*)、小水稻叶夜蛾 (*Spodoptera abyssinica*)、桔蚜 (*Aphis citricidis*)、桔二叉蚜 (*Toxoptera aurantii*)、粘虫 (*Leucania separata*) 等害虫有较好的拒食、毒杀活性和防治效果^[2,3]。但对蔬菜上的一大主要害虫——菜青虫 (*Pieris rapae*) 的毒杀作用和防治试验研究较为深入。通过一系列较系统的室内生测、田间盆栽和小区防治试验，初步明确了川楝素对菜青虫有很好的防治效果，并表现出实际应用的价值和可能性^[4,5]。

3 川楝素杀虫作用方式和作用机理探讨

在探讨川楝素对昆虫作用方式和作用机理的研究中，通过一系列的室内生物活性和生理生化指标的测定，以及用药后对试虫的行为和中毒症状等方面的详细观察，发现川楝素对昆虫无明显的接触和薰蒸杀虫作用，但具有较强的拒食活性。在较小浓度或昆虫极度饥饿情况下而取食少量经川楝素处理的饲料后，又表现出胃毒毒杀活性。特别是经测试，发现其对三化螟等害虫具有强烈的内吸拒食和毒杀作用，还可干扰菜青虫等昆虫的生长发育，可影响其化蛹和羽化而出现畸形蛹和畸形成虫^[6]。在毒理学研究中，我们主要以菜青虫幼虫为试虫，通过症状学、组织学、酶学及多项生理生化指标的测试，初步认为川楝素为一多作用点物质：破坏中肠组织，阻断中枢神经传导而引致麻痹、昏迷、死亡，慢性中毒则抑制解毒酶系，影响消化吸收，干扰呼吸代谢，最后因正常的生理、生化活动受阻而引致生理病变，使生长发育受到抑制而逐渐死亡或于蜕皮、变态时形成畸形虫体^[16~20]。关于其拒食作用机理，则以粘虫幼虫为试虫，通过超微结构观察及电生理、生化等试验结果而初步推论，川楝素主要作用于粘虫幼虫下鄂须丹锥感受器，对下鄂瘤状体栓锥感受器也有抑制作用。这种抑制作用导致神经系统内导取食刺激信息的传递受到破坏而中断，使幼虫失去味觉功能而表现出拒食反应^[21~23]，这些试验结果均为进一步系统地探讨川楝素杀虫作用机理奠定了基础。

4 川楝素作为一种杀虫剂可能性的研究

川楝素原是作为医用药物而生产的，纯度高，价格贵。虽然其对昆虫的活性高，但能否应用于害虫防治，关键是能否降低成本。通过一系列的室内研究及田间小区防治试验验证，发现川楝素粗提取物的生物活性及田间防效和纯品的相当或比其更高^[15]。另外，通过和 200 多种化合物的混配试验，发现有几种物质和川楝素粗品混配可显著提高田间防治效果，从而可降低使用浓度，减少单位面积用药量。在进行这些研究的同时，我们还对我国楝属植物的分布作了广泛调查和采样分析测试。发现在云南、贵州、四川一带的楝树贮量大，生长迅速，树皮中川楝素含量高，提取物的生物活性强^[24,25]。这些研究结果表明，这一植物生长杀虫物质有可能成为一种有前途的商品化杀虫剂。

5 川楝素粗粉的生产工艺研究

经过试验及核算分析,要应用川楝素于农业生产实践,必须使用其粗制品。在提制粗产品工艺研究过程中,我们首先在实验室用不同浓度的乙醇及热水作为提取溶剂对楝树皮进行了提取试验。发现用热水提取既经济,工艺又简单,收率高。用80℃热水经4次提取,便可将树皮中有效成份基本抽提出来。用不同方法进行干燥,确定了对活性成份含量无明显影响的干燥方法,从而决定了工厂化生产的工艺程序。在中试研究中,通过批量生产、证实工艺路线和技术基本合理,产品收率约为10%。所得产品为黄褐色细粉,流动性良好,但易吸潮。该粉略带芳香气味,对皮肤、粘膜无毒性和刺激作用。对小白鼠经口急性中毒 LD_{50} 大于10 000 mg/kg,属“实际无毒级”。用其作为配制杀虫剂的原粉,可以认为对人畜是较安全的。

在生产该原粉过程中,除了浓缩时所排出的少量蒸出液外,基本上不存在“三废”问题。抽提后的废渣经沤制后可以作为良好的有机肥料,另外经我们初步试验,这还是栽种蘑菇的好材料。

6 剂型配制加工研究

用川楝素纯品、未纯化的粗品、实验室提取的树皮粗提物及工厂化试产的粉状产品做了各种不同的配方及剂型配制试验,并对各种制剂进行了质量检测和防治效果试验,其中对工厂化试产的粉状产品进行了较深入的研究。结果表明,以制成乳油较为理想。溶剂以二甲苯为主,再加少量其他溶剂和助溶剂。乳化剂加入量为10%,另加乳油成品量千分之一的增效剂,混合后即制成“楝素杀虫乳油”。该乳油经冷贮、热贮及乳化性能测定,其质量符合国家标准。经毒性测定,对小白鼠经口急性中毒的 LD_{50} 为3 160 mg/kg,属于低毒级;经皮急性中毒 LD_{50} 大于10 000 mg/kg,属于微毒级。田间防治试验表明其对几种主要害虫均表现出很高的防治效果。所以,该乳油的配制方法基本定型并可进行工厂化批量生产。

7 田间防治害虫药效试验

在用各种提取物及各种配方所进行的剂型配制研究中,用各种制剂,且重点用工厂化生产原粉所配制的“0.5%楝素杀虫乳油”,在田间小区以菜青虫为主作了防治效果测定试验。试验时每隔10 d左右常量喷雾施药一次,每隔3~5 d调查一次虫情,用“校正累积虫日”为指标,以对照组和处理组比较作为评判防治效果的标准^[15,16,25]。试验结果表明,该种杀虫乳油800~1 000倍液喷雾,对菜青虫有很高的防治效果,达90%以上。由于使用浓度低,施药后3~6 d采样用高压液相色谱(HPLC)分析,检不出有川楝素及其他主要成份存在(在甘蓝上)。另外据观察,该剂使用后对一些常见天敌昆虫,如瓢虫、食蚜蝇、食蚜螨、赤眼蜂、胡蜂等均较安全。同时,田间试验结果表明,该种杀虫乳剂对银纹夜蛾(*Plusia agnata*)、甘蓝夜蛾(*Barathra brassicae*)、芫菁叶蜂(*Athalia flacca*)、黄刺蛾(*Cnidocampa flavescens*)、黄守瓜(*Aulacophora femoralis*)成虫、马铃薯瓢虫(*Henosepilachna vigintioctomaculata*)、烟青虫(*Heliothis assulta*)、苹果卷叶蛾(*Adoxophyes orana*; *Spilonota lechri-*

aspis)、樱桃实蜂 (*Hoplocampa cookei*)、樱桃叶蜂 (*Trichiosoma anthracinum*, *T. bombyiforme*) 及几种金龟甲 (*Popillia quadriguttata*; *Holotrichia* spp.) 成虫等害虫, 用 700~1 000 倍水稀释液常量喷雾也可达到 85% 以上的防治效果。

通过对田间试验整个过程的总结和分析, 我们认为要保证这种杀虫乳油的防治效果, 正确使用操作技术是非常重要的。由于其作用方式是以胃毒为主, 兼触杀作用, 故关键是在田间施药时要喷洒均匀周到。对一些活动性较差的昆虫, 如菜青虫的低龄幼虫, 最好是在叶子正反面(且主要在叶背面)都均匀喷上药液, 才能保证较佳的防治效果。在施药中, 按一般操作规程进行, 绝对无发生中毒事故的可能。

8 结语及展望

川楝素杀虫剂对害虫具有高效和专效, 对人畜、环境及害虫天敌较为安全, 故特别适用于一些重要经济作物上的害虫防治, 如果树、瓜类、葡萄、茶叶、烟草、辣椒、中草药等作物, 尤适用于配合“无污染蔬菜”的生产。在防治作物生长、采收期害虫、保障消费者身心健康方面可起到显著作用。另外, 这种杀虫剂取自于自然界, 提制工艺简单, 生产中基本不存在“三废”问题, 防治效果好, 安全性高, 所以其生产和使用可显示出明显的社会效益和生态效益, 而且据初步示范使用和核算, 其经济效益也较好。

“0.5% 楝素杀虫乳油”已在我国取得临时登记, 登记号为 LS92379。该剂的研制、生产和推广, 在利用我国自然资源, 开发无公害杀虫剂, 发展害虫综合治理的理论和实践方面做出了一定的贡献。

参 考 文 献

- 1 Taylor D A H. The chemistry of the limonoids from Meliaceae. In: *Progress in the Chemistry of Organic natural Products*, 1983; 2~93
- 2 Miami Deach, Plants + natural defenses may be key to better pesticides. *Chemical and Engineering News*, 1985, 63 (21), 46~51
- 3 赵善欢, 张业光, 蔡德智等. 印楝引种试验初报. 华南农业大学学报, 1989, 10(2), 34~39
- 4 钟炽昌, 谢晶曦, 陈淑凤等. 川楝素的化学结构. 化学学报, 1975, 3(1), 35~47
- 5 舒国欣, 梁晓天. 关于川楝素化学结构的修正. 化学学报, 1980, 38(2), 196~198
- 6 赵善欢, 张兴. 植物性物质川楝素的研究概况. 华南农业大学学报, 1987, 8(2), 57~67
- 7 施玉梁, 魏乃森, 杨亚琴等. 一种作用于突触前的神经肌肉接头传递阻断剂——川楝素. 生理学报, 1980, 32(3), 293~297
- 8 黄世楷, 宋秀娥, 施玉梁. 川楝素对小白鼠神经肌肉接头的超微结构的影响. 生理学报, 1980, 32(4), 385~390
- 9 施玉梁, 杨亚琴, 王文萍等. 刺激频率、温度、钙离子对川楝素阻滞接头传递作用的影响. 生理学报, 1981, 33(2), 141~146
- 10 李培忠, 邹镜, 邹武阳等. 川楝素对肉毒中毒动物的治疗效果. 中草药, 1982, 13(6), 29~30
- 11 赵善欢, 张兴. 植物质杀虫剂对水稻三化螟的拒食及内吸毒力试验. 中国农业科学, 1982(2), 55~62
- 12 张兴, 赵善欢. 楝科植物对几种害虫的拒食和忌避作用. 华南农学院学报, 1983, 4(3), 1~7
- 13 赵善欢, 黄端平, 张兴. 楝科物质对亚洲玉米螟幼虫取食和生长发育的影响. 昆虫学报, 1985, 28(4), 450~453
- 14 赵善欢, 曹毅, 彭中健等. 应用天然植物产品川楝素防治菜青虫试验. 植物保护学报, 1985, 12(2), 125~131
- 15 张兴. 几种川楝素制品对菜青虫的生物活性. 植物保护学报, 1989, 16(3), 205~210

- 16 张兴. 川楝素制品对菜青虫生物活性的研究. [学位论文]. 广州: 华南农业大学植保系, 1988
- 17 张兴. 川楝素引致菜青虫中毒症状研究. 西北农业大学学报, 1993, 21(1), 27~30
- 18 张兴, 赵善欢. 川楝素对菜青虫中肠组织的影响. 昆虫学报, 1991, 34(4), 501
- 19 张兴, 赵善欢. 川楝素对菜青虫体内几种酶系活性的影响. 昆虫学报, 1992, 35(2), 171~177
- 20 张兴, 赵善欢. 川楝素对菜青虫呼吸作用及其它几种生理指标的影响. 华南农业大学学报, 1992, 13(2), 5~11
- 21 廖春燕, 赵善欢. 川楝素对粘虫幼虫拒食作用研究. 华南农业大学学报, 1986, 7(1), 1~6
- 22 施玉梁, 王文萍, 廖春燕等. 川楝素抑制粘虫幼虫化学感受器诱发峰的观察. 昆虫学报, 1986, 29(3), 233~238
- 23 廖春燕, 刘秀琼等. 粘虫幼虫感受器扫描电镜观察及川楝素的抑制作用. 华南农业大学学报, 1986, 7(2), 43~46
- 24 张民力, 张兴, 赵善欢. 中国不同地区楝属植物中川楝素含量测定. 华南农业大学学报, 1988, 9(3), 31~36
- 25 张兴, 张民力, 赵善欢. 楝属川楝素含量与生物活性的关系. 华南农业大学学报, 1988, 9(4), 21~30
- 26 潘文亮, 张兴. 杀虫剂田间药效的计算. 植物保护, 1988, 14(2), 32~34

The Development of Botanical Insecticides —— Toosendanin

Zhang Xing Wang Xinglin Feng Juntao

(Department of Plant Protection, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi, China, 712100)

Chiu Shin-Foon

(Laboratory of Insect Toxicology, South China Agricultural University, Guangzhou, China, 510642)

Abstract In the process of study, development and application of a new type of botanical insecticides, studies on a triterpenoid from the bark of chinaberry (*Melia Toosendan* and *M. azedarach*) in medical effectiveness, mechanical toxicology, application techniques and dosage processing technology have been, for more than 10 years, conducted with *Pieris rapae* L. in the main. This kind of botanical insecticides can cause damage to the midgut tissue and a series of physiological changes in *Pieris rapae* L. The atracts from the bark of chinaberry as the main component have been prepared into Toosendanin 0.5 EC named as "Shuguojing", having been put into normal production. This botanical insecticide is safe and effective and free of toxic residuals and adaptable to controlling pests over industrial crops and also, a good insecticide in matching with the pollution-free production of vegetables, fruits, tea, tobacco, and medicinal herbs.

Key words *Melia toosendan* Sieb. et Zucc., *Melia azedarach* L.; toosendanin; Botanical insecticides; *Pieris rapae* L.