

砂地柏中 6 种鬼臼毒素类化合物的分离鉴定及其杀虫活性研究

冯瑞红, 闫海燕, 马志卿, 李广泽, 张 兴

(西北农林科技大学 无公害农药研究服务中心/ 陕西省生物农药工程技术研究中心, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 为了从砂地柏(*Sabina vulgaris* Ant)果实中获得新的具有杀虫活性的鬼臼毒素类化合物。采用活性示踪法,从砂地柏中分离并鉴定出 6 种此类化合物:鬼臼毒素、脱氧鬼臼毒素、苦鬼臼毒素、乙酰苦鬼臼毒素、乙酰表鬼臼毒素和脱氧苦鬼臼毒素。分别采用小叶碟添加法和浸叶法测定了 6 种化合物对 3 龄粘虫 *Mythimna separata* Walker 幼虫的拒食活性以及对 4 龄菜青虫 *Pieris rapae* Linnaeus 幼虫和 3 龄小菜蛾 *Plutella xylostella* Linnaeus 幼虫的毒杀活性。结果表明,这 6 种化合物对 3 种试虫均有一定的拒食或毒杀活性,其中鬼臼毒素和脱氧鬼臼毒素的杀虫活性相对较高,乙酰苦鬼臼毒素的杀虫活性相对较低。而且苦鬼臼毒素、乙酰苦鬼臼毒素、乙酰表鬼臼毒素和脱氧苦鬼臼毒素是首次报道的鬼臼毒素类杀虫活性成分。

[关键词] 砂地柏;鬼臼毒素类化合物;杀虫活性;分离鉴定

[中图分类号] S482.3⁺9;Q946.8

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)09-0117-06

Study on 6 insecticidal podophyllotoxin compounds from the berries of *Sabina vulgaris* Ant.

FENG Rui-hong, YAN Hai-yan, MA Zhi-qing, LI Guang-ze, ZHANG Xing

(Shaanxi Research Center of Biopesticide Technology and Engineering or Biorational Pesticide R & D Center of Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract : In order to isolate other insecticidal podophyllotoxin compounds from the berries of *Sabina vulgaris* Ant. , six podophyllotoxin compounds were isolated by tracing with insecticidal activity. They were identified as acetyl picropodophyllotoxin , deoxypicropodophyllotoxin , acetyl epipodophyllotoxin , podophyllotoxin , deoxypodophyllotoxin and picropodophyllotoxin. The antifeeding activities against the 3rd-instar larve of *Mythimna separate* W. and the toxic activities against the 4th-instar larvae of *Pieris rapae* L. and the 3rd - instar larve of *Plutella xylostella* L. were tested by leaf-disk method and leaf-dipping method , respectively. The bioassay results indicated that all these compounds showed highly antifeeding and toxic activities against the 3 tested insects. Podophyllotoxin and deoxypodophyllotoxin were the two with the highest insecticidal activities among the six , while picropodophyllotoxin was the lowest. Besides , acetyl picropodophyllotoxin , deoxypicropodophyllotoxin , acetyl epipodophyllotoxin and picropodophyllotoxin were insecticidal compounds firstly reported from *S. vulgaris*.

Key words : *Sabina vulgaris* Ant. ; podophyllotoxin constituents ; insecticidal activity ; isolation and identification

收稿日期] 2006-08-09

[基金项目] 国家西部开发重大项目(2004BA901A14);国家“863”计划项目(2001AA246016);西北农林科技大学科研专项

[作者简介] 冯瑞红(1981-),女,陕西铜川人,在读硕士,主要从事天然产物农药活性成分提取与分离研究。

E-mail:rita1225@126.com

[通讯作者] 李广泽(1977-),男,甘肃宁县人,讲师,主要从事植物保护、天然产物与化学生态研究。E-mail:liguangze@126.com

砂地柏(*Sabina vulgaris* Ant)是我国西北沙区一种重要的防风固沙灌木^[1],也是一种常用中草药^[2]。因其具有显著的抗肿瘤、抗病毒和堕胎活性,引起了国内外学者对其化学成分的研究兴趣。目前已从中分离鉴定出多种具有显著药理活性的木脂素类和萜烯类化合物^[3]。张兴等^[4]在对西北地区杀虫植物筛选中发现了该植物显著的杀虫活性。对其杀虫活性成分的进一步研究表明,鬼臼毒素类化合物可能是其主要杀虫活性物质^[5-8]。目前,从砂地柏中分离得到的鬼臼毒素类化合物,除鬼臼毒素和脱氧鬼臼毒素外,其他化合物的杀虫活性均未见报道。因此,本研究将对砂地柏中的鬼臼毒素类化合物继续进行分离鉴定,并测试其杀虫活性,旨在发现该植物中新的鬼臼毒素类杀虫活性成分,以期对砂地柏的资源开发提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料及主要仪器、试剂

1.1.1 植物样品 砂地柏(*Sabina vulgaris* Ant.)果实,于 2002-11 月采自甘肃张掖,经室温阴干,粉碎后低温(-18℃)保存备用。

1.1.2 供试昆虫 粘虫 *Mythimna separata* Walker 和小菜蛾 *Plutella xylostella* L. 3 龄初期幼虫,由西北农林科技大学无公害农药研究服务中心养虫室($T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$; RH 为 65%~80%;L/D = 12 h/12 h)提供,试验时挑取生长发育状态一致的健康试虫供试。

菜青虫 *Pieris rapae* L., 2006-05 从未施过农药的甘蓝地采回菜青虫老熟幼虫和蛹,室内饲养至其羽化为成虫,产卵于萝卜苗,待其孵化。试验时挑取生长发育状态一致的健康 4 龄初期幼虫供试。

1.1.3 主要仪器与试剂 主要仪器包括 X-6 型显微熔点测定仪(温度未校正)、Perkin Elmer Model 341 Polarimeter 型旋光仪、HP 5988 型四极杆原子 EIMS、ZAB-HS 型 FAB-MS、Bruker AM 400 超导核磁共振仪、BUCHI B688 型中压色谱制备仪和 Waters600 高效液相色谱(996 型 PDA 紫外检测器)等。柱层析硅胶,ODS-A RP-C18, Sephadex LH-20 等。标准品鬼臼毒素、脱氧鬼臼毒素由兰州大学化学化工学院田瑄教授提供。

1.2 杀虫活性测定

采用小叶碟添加法^[9],测试供试样品对 3 龄粘虫幼虫的拒食活性;采用浸叶法^[10],测定供试样品对 4 龄菜青虫幼虫和 3 龄小菜蛾幼虫的毒杀活性。

1.3 杀虫活性成分的分离与鉴定

采用活性示踪法提取分离杀虫活性物质^[5],在提取分离过程中测试不同萃取物对粘虫幼虫的拒食活性,每次均选取活性相对较高的部分进行下一步分离工作。具体分离过程如下:将 15 kg 砂地柏果实粉碎物用体积分数 95%工业乙醇进行渗漉提取,再分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩得 4 种萃取物浸膏;生物活性测定后对拒食活性较高的氯仿萃取物浸膏和乙酸乙酯萃取物浸膏进行下一步的分离;氯仿萃取物浸膏经反复硅胶柱层析(氯仿/乙酸乙酯梯度洗脱),得到 12 个部分(A1, A2, ..., A12);A7 经硅胶柱层析、Sephadex LH-20 和 ODS-A RP-C18 反复分离纯化,得化合物 1(5.5 g)、化合物 2(83.2 mg)、化合物 3(75.0 mg)。取乙酸乙酯萃取物浸膏经硅胶柱层析(氯仿/丙酮梯度洗脱),得到 13 个部分(SAE1, SAE2, ..., SAE13);SAE4 经硅胶柱反复分离纯化得到化合物 4(50.0 g)、化合物 6(20.0 g)。SAE1 经反复柱层析,结合中压制备,用石油醚洗脱得化合物 5(15 g)。分离得到的 6 种化合物通过测定其物理数据和波谱数据,与标准品比对并参照有关文献确定其化学结构。

2 结果与分析

2.1 6 种化合物的结构鉴定

化合物 1,白色晶体;mp 208.0~210.0℃, $[\alpha]_D^{25} + 37^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃); EIMS(70 eV) m/z: C₂₄H₂₄O₉, 456(M⁺), 414, 398, 356, 181, 137, 43; ¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ ppm: 6.76(1H, s, H-5), 6.55(1H, s, H-8), 6.40(2H, s, H-2', 6'), 5.73(2H, d, J = 4.4 Hz, H-OCH₂O), 4.42(2H, dd, J = 7.2 Hz, 9.6 Hz, H-11 α , β), 4.33(1H, d, J = 2.4 Hz, H-1), 3.83(3H, s, H-4'OCH₃), 3.81(6H, s, H-3', 5'OCH₃), 3.35(1H, dd, J = 3.4 Hz, 9.0 Hz, H-2), 2.99(1H, m, H-3), 2.01(3H, s, OAc)。根据上述物理数据和波谱数据并参考文献[11]鉴定该化合物为乙酰苦鬼臼毒素(acetyl picropodophyllotoxin)。

化合物 2,白色晶体;mp 168.0~170.0℃, $[\alpha]_D^{25} + 22^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃); EIMS(70 eV) m/z: C₂₂H₂₂O₇, 398(M⁺), 367, 339, 308, 283, 230, 185, 152, 115, 84, 40; ¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ ppm: 6.68(1H, s, H-5), 6.59(1H, s, H-8), 6.33(2H, s, H-2', 6'), 5.94(2H, d, J = 13.2 Hz, H-OCH₂O), 4.46(1H, t, J = 8.8 Hz, H-11 α), 4.38(1H, br s, H-1), 3.98(1H, d, J = 3.2 Hz, H-11 β), 3.84(3H, s, H-

4 OCH₃) ,3. 83 (6H ,s ,H-3 ' ,5 'OCH₃) ,3. 35 (1H ,dd ,J = 2. 8 Hz ,9. 6 Hz ,H-2) ,3. 01 (1H ,m ,H-3) ,2. 87 (1H ,dd ,J = 6. 4 Hz ,15. 2 Hz ,H-4 α) ,2. 57 (1H ,dd ,J = 5. 6 Hz ,15. 2 Hz ,H-4 β) ;¹³ C-NMR (CDCl₃ ,100MHz) ,DEPT δ ppm ,178. 32 (COO ,s) ,153. 36 (C-3 ' ,5 ' ,s) ,146. 81 (C-6 ,7 ,s) ,138. 19 (C-4 ' ,s) ,130. 44 (C-9 ,s) ,128. 25 (C-10 ,s) ,109. 86 (C-8 ,d) ,108. 78 (C-5 ,d) ,104. 97 (C-2 ' ,6 ' ,d) ,100. 36 (C-OCH₂O ,t) ,72. 73 (C-11 ,d) ,60. 83 (C-4 'OCH₃ ,q) ,56. 18 (C-3 5 'OCH₃ ,q) ,46. 35 (C-2 ,d) ,45. 3 (C-1 ,d) ,40. 64 (C-3 ,d) ,32. 96 (C-3 ,d) ,32. 02 (C-4 ,t) 。根据上述物理数据和波谱数据并参考文献[12]鉴定可知 ,该化合物为脱氧苦鬼臼毒素 (deoxypicropodophyllotoxin) 。

化合物 3 ,白色晶体 ;mp 169. 5 ~ 170. 0 ;[α]_D²⁵ - 92 °(c = 0. 5 ,CHCl₃) ;EI-MS (70 eV) m/z :C₂₄ H₂₄ O₉ ,456 (M +) ,414 ,398 ,356 ,181 ,137 ,43 ;¹ H-NMR (CDCl₃ ,400 MHz) δ ppm :6. 88 (1H ,s ,H-5) ,6. 55 (1H ,s ,H-8) ,6. 28 (2H ,s ,H-2 ' ,6 ') ,6. 15 (1H ,d ,J = 3. 2 Hz ,H-4) ,5. 99-5. 92 (2H ,dd ,1. 2 Hz ,8. 4 Hz ,O-CH₂-O) ,4. 66 (1H ,d ,J = 4. 8 Hz ,H-1) ,4. 35 (1H ,d ,J = 8. 0 Hz ,H-11 α) ,3. 91 (1H ,d ,J = 11. 2 Hz ,H-11 β) ,3. 79 (3H ,s ,H-4 'OCH₃) ,3. 74 (6H ,s ,H-3 ' ,5 'OCH₃) ,3. 26 (1H ,dd ,J = 5. 2 Hz ,14. 6 Hz ,H-2) ,2. 99 (1H ,m ,H-3) ,2. 12 (3H ,s ,OAc) ;¹³ C-NMR (CDCl₃ ,100 MHz) ,DEPT δ ppm :174. 2 (C-10 ,s) ,170. 6 (Me-COO-4 ,s) ,152. 7 (C-3 ' ,5 ' ,s) ,148. 9 (C-6 ,s) ,147. 5 (C-7 ,s) ,136. 3 (C-4 ' ,s) ,134. 6 (C-1 ,s) ,132. 9 (C-8 α ,d) ,127. 8 (C-4 α ,d) ,110. 1 (C-8 ,d) ,109. 5 (C-5 ,d) ,108. 4 (C-2 ' ,6 ' ,d) ,101. 5 (O-CH₂-O ,t) ,67. 9 (C-4 ,d) ,67. 3 (C-11 ,t) ,

60. 5 (C-4 'OCH₃ ,q) ,56. 0 (C-3 5 'OCH₃ ,q) ,43. 7 (C-1 ,d) ,41. 3 (C-2 ,d) ,36. 5 (C-3 ,d) ,20. 7 (CH₃-COO-4 ,s) 。根据上述物理数据和波谱数据并参考文献数据[12]鉴定可知 ,该化合物为乙酰表鬼臼毒素 (acetyl epipodophyllotoxin) 。

化合物 4 ,白色晶体 ;mp 183. 0 ~ 184. 0 ;[α]_D²⁵ - 138 °(c = 0. 5 ,CHCl₃) ;化合物 5 ,白色晶体 ;mp 165. 4 ~ 166. 9 ;[α]_D²⁵ - 105 °(c = 0. 5 ,CHCl₃) 。两者的上述物理数据分别与文献[13]报道的鬼臼毒素、脱氧鬼臼毒素一致。采用薄层层析 TLC 和高效液相色谱 HPLC 技术将其与鬼臼毒素、脱氧鬼臼毒素标准品比对 ,结果表明 ,化合物 4 和化合物 5 的 TLC R_f 值、HPLC 保留时间及紫外图谱特征与鬼臼毒素和脱氧鬼臼毒素完全一致 ,故鉴定化合物 4 为鬼臼毒素 (podophyllotoxin) ,化合物 5 为脱氧鬼臼毒素 (deoxypodophyllotoxin) 。

化合物 6 ,白色晶体 ;mp 230. 0 ~ 230. 3 ;[α]_D²⁵ - 1 °(c = 0. 5 ,CHCl₃) ;FAB-MS ,m/z :C₂₂ H₂₂ O₈ ,437. 2 (M + Na)⁺ ,421. 2 (M + Li)⁺ ,414. 3 (M)⁺ ,397. 2 ,355. 1 ,341. 1 ,327. 1 ,313. 1 ,281. 1 ,221. 1 ,207. 1 ,154. 5 ,136. 1 ,69. 1 ,50. 2 ;¹ H-NMR (400 Hz ,CDCl₃) δ ppm :2. 74 (H ,m ,H-3) ,3. 25 (1H ,s ,H-2) ,3. 84 (6H ,m ,3 ' ,5 'OCH₃) ,3. 94 (3H ,m ,4 'H-4) ,4. 10 (1H ,m ,H-1) ,4. 44 (1H ,m ,H-11 β) ,4. 51 (1H ,m ,H-4) ,4. 53 (1H ,m ,H-11 α) ,5. 93 (1H ,m ,O-CH₂-O) ,6. 36 (1H ,m ,H-8) ,6. 45 (2H ,m ,H-2 ' ,6 ') ,7. 10 (1H ,s ,H-5) 。根据上述物理数据和波谱数据并参考文献[13] ,鉴定该化合物为苦鬼臼毒素 (picropodophyllotoxin) 。

从砂地柏果实中分离的 6 种鬼臼毒素类化合物化学结构式见图 1。

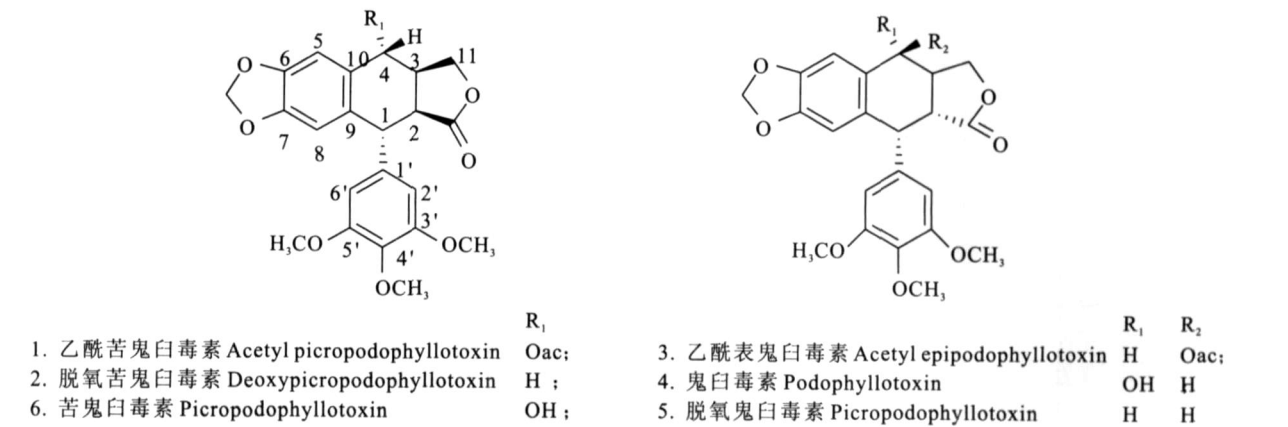


图 1 从砂地柏果实中分离的 6 种鬼臼毒素类化合物的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of 6 podophyllotoxin compounds from the berries of *Sabina vulgaris* Ant.

2.2 6 种化合物杀虫活性的测定结果

分离得到的 6 种鬼臼毒素类化合物对 3 龄粘虫幼虫

2.2.1 对粘虫幼虫的拒食活性 从砂地柏果实中 24 h 和 48 h 的拒食活性见表 1。

表 1 从砂地柏果实中分离的 6 种鬼臼毒素类化合物对 3 龄粘虫幼虫的拒食活性

Table 1 Antifeeding activity(24 h & 48 h) of 6 podophyllotoxin compounds from *Sabina vulgaris* against the 3rd-instar larvae of *Mythimna separate* Walker.

供试化合物 Tested compounds	处理时间/h Treated time	拒食毒力曲线 AFC-P	AFC ₅₀ / (mg·mL ⁻¹)	95 %置信区间 95 % Fiducial limit	相关系数 Correlation coefficient
乙酰苦鬼臼毒素 Acetyl picropodophyllotoxin	24	$Y = 4.033 + 0.811 X$	15.593	5.050 ~ 48.087	0.948
	48	$Y = 3.635 + 0.866 X$	37.745	6.623 ~ 214.967	0.927
脱氧苦鬼臼毒素 Deoxypicropodophyllotoxin	24	$Y = 5.010 + 0.825 X$	0.972	0.544 ~ 1.737	0.979
	48	$Y = 4.526 + 1.643 X$	1.943	1.423 ~ 2.653	0.971
乙酰表鬼臼毒素 Acetyl epipodophyllotoxin	24	$Y = 4.676 + 0.641 X$	3.204	0.810 ~ 12.669	0.979
	48	$Y = 4.355 + 1.043 X$	4.151	1.664 ~ 10.35	0.990
鬼臼毒素 Podophyllotoxin	24	$Y = 0.619 + 1.884 X$	0.962	0.712 ~ 1.300	0.974
	48	$Y = 5.151 + 1.193 X$	0.747	0.485 ~ 1.150	0.997
脱氧鬼臼毒素 Deoxypodophyllotoxin	24	$Y = 5.224 + 1.402 X$	0.692	0.464 ~ 1.032	0.992
	48	$Y = 5.318 + 1.507 X$	0.616	0.416 ~ 0.910	0.970
苦鬼臼毒素 Picropodophyllotoxin	24	$Y = 4.701 + 1.081 X$	1.892	1.134 ~ 3.156	0.967
	48	$Y = 4.747 + 1.676 X$	1.416	0.961 ~ 2.085	0.983

从表 1 可以看出,脱氧鬼臼毒素的活性最高,其 24 h 和 48 h 的拒食中浓 AFC₅₀ 分别为 0.692 和 0.616 mg/mL;48 h 拒食活性从高到低依次为脱氧鬼臼毒素、鬼臼毒素、苦鬼臼毒素、脱氧苦鬼臼毒素、乙酰表鬼臼毒素、乙酰苦鬼臼毒素。乙酰苦鬼臼毒素活性最低,其 24 h 和 48 h 拒食中浓 AFC₅₀ 分别为 15.593 和 37.745 mg/mL,分别是脱氧鬼臼毒素的 22.5 倍和 61.3 倍。

2.2.2 对菜青虫幼虫的毒杀活性 从砂地柏果实

表 2 从砂地柏果实中到的 6 种鬼臼毒素类化合物对 4 龄菜青虫幼虫 48 h 毒杀活性

Table 2 Insecticidal activity(48 h) of 6 podophyllotoxin compounds from *Sabina vulgaris* against the 4rd-instar larvae *Pieris rapae* L.

供试化合物 Test Compound	毒力曲线 LC-P	LC ₅₀ / (mg·mL ⁻¹)	95 %置信区间 95 % Fiducial limit	相关系数 Correlation coefficient
乙酰苦鬼臼毒素 Acetylpicropodophyllotoxin	$Y = 4.347 + 0.624 X$	11.124	2.720 ~ 45.499	0.927
脱氧苦鬼臼毒素 Deoxypicropodophyllotoxin	$Y = 5.089 + 1.469 X$	0.869	0.326 ~ 2.317	0.985
乙酰表鬼臼毒素 Acetyl epipodophyllotoxin	$Y = 5.393 + 1.201 X$	0.470	0.154 ~ 1.436	0.997
鬼臼毒素 Podophyllotoxin	$Y = 5.614 + 1.228 X$	0.317	0.113 ~ 0.883	0.997
脱氧鬼臼毒素 Deoxypodophyllotoxin	$Y = 1.032 + 1.549 X$	0.364	0.116 ~ 1.145	0.944
苦鬼臼毒素 Picropodophyllotoxin	$Y = 1.446 + 0.976 X$	4.378	0.376 ~ 50.970	0.996

2.2.3 对小菜蛾幼虫的毒杀活性 从表 3 可以看出,各化合物的 72 h 毒杀活性均高于 48 h;鬼臼毒素毒杀活性最高,其 48 h 和 72 h 的致死中浓 LC₅₀ 分别为 1.963 和 0.619 mg/mL;乙酰苦鬼臼毒素的毒杀活性最低,48 h 和 72 h 的 LC₅₀ 分别为 54.963

中分离到的 6 种化合物对菜青虫幼虫的活性测试结果见表 2。从表 2 可以看出,6 种化合物对 4 龄菜青虫均具有一定的毒杀活性。其中,鬼臼毒素的活性最高,48 h 致死中浓 LC₅₀ 为 0.317 mg/mL;乙酰苦鬼臼毒素活性最低,其 LC₅₀ 为 11.124 mg/mL,是鬼臼毒素的 35.1 倍。其他 4 种化合物的毒杀活性大小依次为:脱氧鬼臼毒素、乙酰表鬼臼毒素、脱氧苦鬼臼毒素和苦鬼臼毒素。

和 8.552 mg/mL,分别是鬼臼毒素的 28.0 倍和 13.8 倍;除了鬼臼毒素和乙酰苦鬼臼毒素,其他 4 种化合物 72 h 毒杀活性从高到低的顺序依次为脱氧鬼臼毒素、脱氧苦鬼臼毒素、乙酰表鬼臼毒素、苦鬼臼毒素,LC₅₀ 为 0.8 ~ 1.7 mg/mL。

表 3 从砂地柏果实中分离的 6 种鬼臼毒素类化合物对 3 龄小菜蛾幼虫的毒杀活性
Table 3 Insecticidal activity(48 h &72 h)of 6 podophyllotoxin compounds from
Sabina vulgaris against the 3rd-instar larvae *Plutella xylostella* Linnaeus

供试化合物 Tested Compounds	处理时间/h Treated time	毒力曲线 LC-P	LC ₅₀ / (mg · mL ⁻¹)	95 %置信区间 95 % Fiducial limit	相关系数 Correlation coefficient
乙酰苦鬼臼毒素 Acetyl picropodophyllotoxin	48	$Y = 3.972 + 0.591 X$	54.963	2.581 ~ 117.387	0.927
	72	$Y = 4.068 + 1.001 X$	8.552	3.860 ~ 18.947	0.911
脱氧苦鬼臼毒素 Deoxypicropodophyllotoxin	48	$Y = 4.034 + 1.193 X$	4.459	3.131 ~ 13.321	0.920
	72	$Y = 4.931 + 1.844 X$	1.091	0.670 ~ 1.744	0.928
乙酰表鬼臼毒素 Acetyl epipodophyllotoxin	48	$Y = 4.230 + 1.545 X$	3.151	1.868 ~ 5.316	0.978
	72	$Y = 4.909 + 2.159 X$	1.102	0.794 ~ 1.529	0.956
鬼臼毒素 Podophyllotoxin	48	$Y = 4.632 + 1.256 X$	1.963	1.197 ~ 3.218	0.984
	72	$Y = 5.360 + 1.731 X$	0.619	0.365 ~ 1.051	0.913
脱氧鬼臼毒素 Deoxypodophyllotoxin	48	$Y = 4.265 + 1.482 X$	3.135	1.580 ~ 6.222	0.918
	72	$Y = 5.134 + 1.906 X$	0.851	0.607 ~ 1.192	0.961
苦鬼臼毒素 Picropodophyllotoxin	48	$Y = 3.784 + 1.706 X$	5.162	3.344 ~ 7.967	0.923
	72	$Y = 4.482 + 2.277 X$	1.688	1.174 ~ 2.427	0.969

3 讨 论

鬼臼毒素类化合物是砂地柏中的主要杀虫活性物质。采用活性示踪法,已从砂地柏中得到 4 种杀虫活性化合物:鬼臼毒素、脱氧鬼臼毒素、4-表-松香醛、7,13-松香二烯-3-酮,其中 2 种鬼臼毒素类化合物的杀虫活性明显高于其他两种化合物^[5,7,14-15]。国内外对鬼臼毒素类化合物杀虫活性也有较多报道。Inamori 等^[16]报道了脱氧鬼臼毒素对尖音库蚊 *Culex pipiens*、德国蠊 *Blattella germanica*、烟色大蠊 *Periplaneta fuliginosa* 和家蝇 *Musca domestica* 等的缓效杀虫活性。Cabral 等^[17]报道鬼臼毒素对长红锥蝽 *Rhodnius prolixus* 具有较高的抑制蜕皮活性及胃毒和触杀毒力,对该昆虫排泄也有明显影响。鬼臼毒素类化合物是砂地柏中的一类重要次生代谢产物,Brewer 等^[13]和 Feliciano 等^[18-19]从该植物中得到 18 种具抗肿瘤活性的鬼臼毒素类化合物。高蓉等^[20]、田瑄等^[21]合成并收集了多种鬼臼毒素类化合物,其中也包括了本研究分离得到的 6 种鬼臼毒素类化合物,但他们只是初步地测定了那些化合物的毒杀或拒食活性。本研究系统测定了 6 种鬼臼毒素类化合物对 3 种农业害虫的拒食或毒杀活性,并建立了毒力方程。其中,苦鬼臼毒素、乙酰苦鬼臼毒素、乙酰表鬼臼毒素和脱氧苦鬼臼毒素是从砂地柏中首次报道的杀虫活性成分。这不仅说明鬼臼毒素类化合物是砂地柏中的主要杀虫活性物质,而且提示有必要进一步研究砂地柏中其他鬼臼毒素类化合物的杀虫活性。

本研究得到的 6 种鬼臼毒素类化合物,对 3 种昆虫的拒食、毒杀活性与结构之间呈现出明显的相

关性。2 α 、3 β 构型(鬼臼毒素和脱氧鬼臼毒素)的杀虫活性明显高于 2 β 、3 β 构型(乙酰苦鬼臼毒素和脱氧苦鬼臼毒素);4 位取代基对杀虫活性有明显影响,4 位无取代基化合物(脱氧鬼臼毒素和脱氧苦鬼臼毒素)的杀虫活性高于相应的 4 位为 OH 基的化合物(苦鬼臼毒素),4 位为 OH 基化合物(鬼臼毒素)的杀虫活性高于 4 位为乙酰基的化合物(乙酰表鬼臼毒素和乙酰苦鬼臼毒素)。该研究结果与高蓉等^[20]和田瑄等^[21]关于鬼臼毒素类化合物结构与杀虫活性关系的研究结论一致。

鬼臼毒素类化合物对不同昆虫的毒力存在明显差异。在相近的剂量范围内,本研究得到的 6 种鬼臼毒素类化合物对粘虫仅表现出较强的拒食活性,而对菜青虫和小菜蛾幼虫则表现出较强的毒杀活性,与前人关于鬼臼毒素和脱氧鬼臼毒素杀虫活性的研究报道一致^[4]。从本研究结果还可以看出,6 种鬼臼毒素类化合物对 3 种昆虫的毒力顺序也存在微小差异,鬼臼毒素对菜青虫和小菜蛾幼虫的毒杀活性高于脱氧鬼臼毒素,而脱氧鬼臼毒素对粘虫幼虫的拒食活性高于鬼臼毒素。因此,有必要开展鬼臼毒素类化合物杀虫谱和杀虫活性强度的研究。

[参考文献]

[1] 刘瑛心. 中国沙漠植物志:第一卷[M]. 北京:科学出版社, 1985:6-7.

[2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1977:1886.

[3] 李广泽,何 军,闫海燕,等. 砂地柏化学成分及生物活性研究进展[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2006,34(10): 133-139.

[4] 张 兴,冯俊涛,陈安良,等. 砂地柏杀虫作用研究概况[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2002,30(4):130-134.

[5] 余向阳. 砂地柏果实中杀虫活性成分的分离及生物活性研究[D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学植物保护学院,1997.

[6] 王继栋,田 瑄,张 兴. 砂地柏叶中鬼臼毒素的分离与鉴定[J]. 西北农业大学学报,2000,28(6):25-29.

[7] Gao R, Gao C F, Tian X, et al. Insecticidal activity of deoxypodophyllotoxin, isolated from *Juniperus sabina* L., and related lignans against larvae of *Pieris rapae* L [J]. Pest Manag Sci, 2004, 60:1131-1136.

[8] 程俊霞,苏世平,杨永志,等. 不同生境和年龄砂地柏茎叶中鬼臼毒素含量的 SFE-HPLC 分析[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2005,33(4):57-60.

[9] 张 兴. 缓效型杀虫剂室内生物测定的药效计算和评价[J]. 北京农业科学,1989(3):6-10.

[10] 曾鑫年,张善学,方剑锋,等. 毛鱼藤酮与鱼藤酮杀虫活性的比较[J]. 昆虫学报,2002,45(5):611-616.

[11] Spath E, Wessely F, Koenfeld L, et al. Podophyllotoxin and picropodophyllotoxin[J]. Ber,1932(65):1536-1549.

[12] Feliciano A S, Corral J M M D, Gordaliza M, et al. Acetylated lignans from *Juniperus sabina* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(2):659-660.

[13] Brewer C F, Loike J D, Horwitz S B. Conformational analysis of podophyllotoxin and its congeners, structure-activity relationship in microtubule assembly[J]. J Med Chem, 1979, 22(3):215-221.

[14] 朱海云,李广泽,廉应江,等. 砂地柏中 2 种二萜类杀虫活性成分的分离鉴定[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2005,33(2):79-82.

[15] 李耀发. 砂地柏枝叶杀虫活性成分初步研究[D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学植物保护学院,2003.

[16] Inamori Y, Kubo M, Tsujibo H, et al. Mechanism of insecticidal action of deoxypodophyllotoxin (anthricin). The mode of delayed insecticidal action of deoxypodophyllotoxin [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(5):2247-2250.

[17] Cabral M M O, Azambuja P, Gottlieb O R, et al. Effects of some lignans and neolignans on the development and excretion of *Rhodnius prolixus*[J]. Fitoterapia, 2000, 71:1-9.

[18] Feliciano A S, Corral J M M D, Gordaliza M, et al. Acidic and phenolic lignans from *Juniperus sabina* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(10):3483-3485.

[19] Feliciano A S, Corral J M M D, Gordaliza M, et al. Lignans from *Juniperus sabina* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(4):1335-1338.

[20] 高 蓉,田 瑄,张 兴. 鬼臼毒素类似物结构与杀虫活性关系初探. 几种衍生物的合成及杀虫活性测试[J]. 西北农业大学学报,2000,28(5):8-13.

[21] 田 瑄,高 蓉,张 兴. 鬼臼毒素类似物结构与杀虫活性关系初探. 构效关系分析及理想结构推测[J]. 西北农业大学学报,2000,28(6):19-24.

(上接第 116 页)

此外,对该虫的防治可以农业防治为主,如翻耕、春灌、铲除周围杂草,破坏蓟马的越冬场所;注意苜蓿的收割时间,及时采割可有效地降低虫口密度;对于蓟马虫口密度大、危害严重的苜蓿现蕾期和开花初期应采用必要的化学防治手段。

[参考文献]

[1] 吴永敷,赵秀华. 蓟马是我国苜蓿生产的主要害虫[J]. 中国草地学报,1990(3):65-66.

[2] Khosbayan B. Flower living thrips in Alfalfa Swathed for hay in Hungary[J]. Acta Phytopathologica et Entomologica Hungarica, 1999, 34(3):225-230.

[3] 张 蓉,马建华,王进华,等. 宁夏苜蓿病虫害发生现状及防治对策[J]. 草业科学,2003,20(6):40-44.

[4] 严 林,梅洁人. 青海省紫花苜蓿病虫害种类及害虫天敌的调

查[J]. 植物保护,1996,22(5):24-25.

[5] 张志勇,连二普,康业斌. 河南栽培牧草害虫调查研究[J]. 草业科学,1993,10(2):41-44.

[6] 陶志杰,花 蕾,贾志宽. 苜蓿蓟马的发生规律和药剂防治试验[J]. 干旱地区农业研究,2005,23(4):212-214.

[7] 吴永敷,李秀娴,赵秀华. 危害苜蓿的蓟马生活史及活动规律的初步研究[J]. 中国草地学报,1990(4):38-41.

[8] 顾秀慧. 用凹玻片饲养棕桐蓟马[J]. 昆虫知识,2001,38(1):71-73.

[9] 吴佳教,张维球. 温度对节瓜蓟马发育及产卵力的影响[J]. 华南农业大学学报,1995,16(4):14-19.

[10] 李典谟,王莽莽. 快速估计发育起点温度及有效积温的研究[J]. 昆虫知识,1986,23(4):184-187.

[11] 北京农业大学. 昆虫学通论[M]. 北京:农业出版社,1981:693.