

植物源杀螨剂的研究进展

马丽娜^{1,2}, 胡军华¹, 雷慧德¹

(¹中国农业科学院柑桔研究所, 国家柑桔工程研究中心, 重庆 400712;

²西南大学植物保护学院, 重庆 400716)

摘要: 植物源杀螨剂是当前杀螨剂研究的热点。杀螨植物的筛选是首要关键环节, 研究杀螨植物的特异性具有重要的理论与现实意义。杀螨植物包括中草药植物、非药用野生植物。不同地区植物的杀螨活性差异较大。即便同种植物, 不同溶剂中提出的物质的杀螨作用和效果也不同。螨类害虫生理学的特殊性增加了杀螨植物筛选的工作量和难度。综述了国内外植物性杀螨剂在杀螨植物筛选、杀螨作用方式和作用机理的研究及出现的问题。并对该领域新的研究方向做了介绍, 对植物源杀螨剂在未来的发展做了展望。

关键词: 植物源杀螨剂; 研究进展; 展望

中图分类号: S482.5+2 文献标识码: A

Research Progress of Botanical Acaricides

Ma Lina^{1,2}, Hu Junhua¹, Lei Huide¹

(¹Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, National Engineering

Research Center for Citrus, Chongqing 400712; ²College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400716)

Abstract: Botanical Acaricides are a hot spot in the research of pesticide at present. The screening of acaricidal plant is one of the main factors, and it has practical and academic importance. Acaricidal plant included medicinal plants, non-medicine natural plants. The significant differences in the acaricidal activity on the different plant species were not surprising since the plants come from different families. However, It was found that effect and acaricidal route of action also vary. It is possible that the observed differences could be due to the special physiology of acarid. At the same time, this particularity also increase the workload and difficulty of screening of acaricidal plants. The progress in research and development of the screening of botanical acaricide, including acting pathways and action mechanism of the acaricidal plants against mites have been introduced. New research field of botanical acaricides are discussed, along with the prospects of botanical acaricides.

Key words: chinese traditional medicine, research progress, prospects

植食性螨类具有个体小、繁殖快、发育历期短、行动范围小、适应性强、突变率高和易发生抗药性等特点, 是公认的最难防治的有害生物群落。非专一性杀螨剂的频繁使用, 加重了螨类对作物造成的损失, 在杀螨的同时也消灭了螨类天敌, 许多次要害虫的数量有所上升, 也造成了环境污染, 对人类的生存环境提出了挑

战。植物性农药有效成分安全、低毒, 大多是一类具有杀虫活性的植物次生代谢物质, 在自然环境中可以降解, 对天敌和环境影响小, 长期使用也不易产生抗药性。近些年来, 国内外学者对许多植物进行了杀虫活性的研究, 已发现印楝、烟草、鱼藤、青蒿、丁香、姜黄等植物具有杀螨活性。这些报道充分证明了植物具有可以

基金项目: 国家重点工程科技公益项目“叶螨研究”(agriculture)(nyhyzx07-057)(2007BAD47B04)。

第一作者简介: 马丽娜, 1983年出生, 在读硕士, 从事天然产物杀虫剂研究。通信地址: 400716 重庆市北碚区天生路1号西南大学植物保护学院。Tel: 68349005 E-mail: mlnxndx@126.com。

通讯作者: 胡军华, 女, 在读博士, 副研究员, 从事天然产物农药的研究。E-mail: huzi862002@126.com。

收稿日期: 2008-06-30, 修回日期: 2008-07-09。

用来防治螨类的活性物质,为开发植物源杀虫剂具有广阔的材料来源和巨大的发展潜力。

1 研究进展

1.1 杀螨作用特异性

在诸多具有杀螨活性的植物中,不同地区植物的杀螨活性差异较大。近年来,许多学者对植物资源丰富地区的物种进行了挖掘。陈新华^[1]等对采自桂东北 46 种植物的 54 种甲醇提取物对柑橘红蜘蛛的杀螨活性进行研究,结果表明:银杏等 10 种植物的活性高,24h 校正死亡率大于 90%;地不容、狭叶十大功劳等 15 种植物的活性中等,校正死亡率为 60%~90%;其余植物提取物的校正死亡率均在 60%以下。其中银杏的杀虫谱广,研究较多。

周顺玉^[2]等 2003 采集了云南的 12 种 18 科有毒植物,研究其对柑橘全爪螨的驱避和触杀活性,发现 18 种植物对柑橘全爪螨都有不同程度的驱避作用,其中莺尾和巴豆提取物处理 12、24、48、72h 后平均驱避率均在 80%以上,说明这 2 种植物提取物对柑橘全爪螨速效性好,持效期长。七叶一枝花提取物对柑桔全爪螨处理 48 和 72h 后的校正死亡率分别为 75.79%和 72.59%,说明七叶一枝花提取物对柑桔全爪螨毒杀效果最强,而其他植物在处理 12、24、48、72h 后校正死亡率较低,说明七叶一枝花对柑橘全爪螨的毒杀作用持效期较长,适用于各个龄期的害虫防治,具有长效、长期杀虫效果的活性物质是未来植物源杀螨剂研究的热点。也说明物种特异的地区发现特殊杀虫资源植物的几率较高。

植物源杀螨剂在对不同龄期害虫作用时,其作用方式也不尽相同。薇甘菊原产于中南美洲,是一种危害性很大且繁殖速度很快的世界性杂草。岑伊静^[3]等通过对 42 种非嗜食性植物的粗提物的杀螨活性进行研究,发现薇甘菊乙醇提取物对桔全爪螨具有显著的产卵驱避作用,卵量与对照相比下降了 91.3%,差异显著持续时间长达 9d。薇甘菊丙酮提取物和 1%印楝素乳油 2000 倍处理后 1d 桔全爪螨的产卵量与对照相比差异达到显著水平。岑伊静^[4]等随后对柑橘全爪螨的田间种群控制做了研究,结果表明:在田间虫口密度很高的情况下,田间喷布薇甘菊乙醇提取物均使桔全爪螨各虫态的存活率下降,比常用杀螨剂哒螨灵更能有效控制桔全爪螨种群,而且对柑桔有保护作用,这与其他杀螨剂对作物安全的影响相比优势明显。岑伊静^[5]等随后对薇甘菊的有效组分进行分析,产卵驱避作用有效成分主要存在于极性强的组分,从最有效的组分中检测出一种酚类化合物 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-

甲基)苯酚和 2 种甾醇类化合物,其中苯酚的含量最高^[6,7]。据报道,酚类化合物在植物对害虫的防御中起重要作用,一些酚类化合物对害虫有驱避、拒食甚至毒杀作用。薇甘菊的这种酚类次生化合物在螨类的防治中可能具有重要的应用前景。同时应用外来入侵杂草防治各种病虫害也成为未来发展的趋势,一举多得。

韩建勇^[8]等采用玻片浸渍法和叶片浸渍法分别测试了 10 种植物三元混剂提取物(甲醇:丙酮:三氯甲烷=23:30:47)和石油醚提取物对桔全爪螨的杀螨活性,结果发现丰顺鱼藤、瑞香狼毒、白花丹、含羞草和野甘草的杀螨杀卵作用较显著。其中瑞香狼毒石油醚提取物 0.01g/L 24h 触杀的杀螨率达 100%、杀卵率均达 90%以上。瑞香狼毒的石油醚提取物触杀和杀卵兼具,很有希望从中获得具有高毒力的成分,防治各个时期螨类害虫。

1.2 不同提取方法与杀螨效果的相关性

植物体用不同的溶剂提取,其提取率有很大差异,并且不同溶剂中提出物质的杀螨作用和效果也不同。罗彭^[9]发现银杏外种皮 90%乙醇粗提物对柑桔全爪螨具有高效的杀灭作用($LC_{50}=48.3\text{mg/L}$, $LC_{90}=94.1\text{mg/L}$),且醇提物得率高达 20.4%。同时发现外种皮水提物基本无杀螨作用($LC_{50}=5295\text{mg/L}$, $LC_{90}=29139\text{mg/L}$)。对醇提物进行索氏分段,发现杀螨活性主要集中于极性较弱的 60~90 石油醚段中,其得率为 87.2%。之前陈新华也证明了银杏的外种皮乙醇提取物具有这种触杀活性^[1]。潘为高等^[10]等也证明了银杏外种皮当中含有具有触杀作用的物质,并分析出这种物质为 6-[(Z)-10-heptadecenyl]-2-hydroxybenzoic acid。

瑞香狼毒(*Stellera chamaejasme* L.)为瑞香科狼毒属植物,作为杀虫剂,已有很多研究。潘为高^[11]等以桔全爪螨为实验昆虫,以氧乐果原药为化学农药对照,比较了瑞香狼毒根乙醇粗膏及粗膏的 4 种索氏提取物(简称索提物)的杀螨毒力,发现石油醚索提物毒力最高,其 LC_{50} 为 10.13mg/L , LC_{90} 为 102mg/L ;乙酸乙酯索提物毒力最低,其 LC_{50} 为 3337.17mg/L , LC_{90} 为 49295.86mg/L 。各索提物的毒力(以 LC_{50} 比较)高低次序依次为:正己烷索提物、石油醚索提物、二氯甲烷索提物、乙酸乙酯索提物。可见狼毒的杀螨活性成分主要集中于狼毒的非极性部分,而极性部分几乎没有灭杀活性。另据报道,瑞香狼毒对山楂叶螨也有极显著的触杀和一定的内吸活性^[12]。

张永强^[13]系统研究了中药植物丁香的杀虫和杀螨活性。采用正己烷、苯、乙醚、甲醇和水对丁香进行顺序提取,分别测定提取物对朱砂叶螨和玉米象等供试生

物的活性,结果表明:丁香的正己烷提取物 24h 和 72h 对朱砂叶螨的致死中浓度 (LC_{50}) 分别为 1.5333g/L 和 0.5796g/L;苯的提取物 24h 和 72h 对朱砂叶螨的致死中浓度 (LC_{50}) 分别为 4.4393 和 1.3537g/L;丁香的正己烷提取物熏蒸处理 7d,对玉米象的校正死亡率达 94.44%。

2 杀虫作用机理

生物是一个有机的整体,当外源的有毒物质进入到体内时,它会调动所有的资源进行解毒,从而保护生命活动的正常进行。谷胱甘肽-S-转移酶、羧酸酯酶都是昆虫体内重要的代谢解毒酶系,它们参与了昆虫对内源或异源有毒物质的代谢解毒,特别是对杀虫剂的解毒。

Ca^{2+} -ATP 酶处于细胞膜或神经膜的外表。它以 ATP 分解产生的能量来调节外 Ca^{2+} 浓度。地肤和河朔莨花有效杀螨成分主要作用于山楂叶螨的 Ca^{2+} -ATP 酶,酶被抑制,可能会破坏细胞内外 Ca^{2+} 的平衡,影响神经细胞的兴奋和传导,引起神经传递的阻断。

谷胱甘肽-S-转移酶是螨类体内最活泼的解毒酶系之一,能催化生物体内的还原型谷胱甘肽(GSH)与外源化合物的亲电子基团发生轭合,最终形成硫醚氨酸排出体外,从而降低它们的细胞毒性。此外,该酶在谷胱甘肽过氧化物酶(GSHPX)活力高的条件下,还具有清除体内脂质过氧化物(LPO)的功能,因此,GST 兼有清除体内过氧化物及解毒的双重功能,GST 的升高可作为昆虫解毒代谢作用的敏感指标。谷胱甘肽-S-转移酶所作用的几乎全都是外来化合物,而且反应具有能使许多未经先行代谢转化的脂溶性外来化合物直接转变为结合物。

羧酸酯酶是生物体内重要的水解酶,它有 2 个作用:一是催化羧酸酯或酰酯的水解,另一个作用是作为结合蛋白,即与硫代磷酸酯的氧化代谢反应时,磷酸化速度很快,而恢复时很慢,从而保护了乙酰胆碱酯酶。它也是马拉硫磷的主要解毒酶。Jokanovic^[14]等指出羧酸酯酶可通过 2 个机制来解救有机磷杀虫剂中毒:其一是水解有机磷杀虫剂的酯键;其二是与有机磷杀虫剂的活性部位结合,从而减少了能与 AChE 结合的有机磷杀虫剂的量。

曹挥^[15]等采用生化方法测定地肤三氯甲烷提取物对山楂叶螨体内谷胱甘肽-S-转移酶、羧酸酯酶、单胺氧化酶、 Ca^{2+} -ATP 酶活性的影响。结果表明,地肤提取物处理山楂叶螨后,螨体内谷胱甘肽-S-转移酶、羧酸酯酶等解毒酶活性被激活。这表明地肤提取物中存在对山楂叶螨有毒的物质,从而引起了螨体的解毒作用,

以维持正常的生理功能。而单胺氧化酶、 Ca^{2+} -ATP 酶的活力受到一定程度的抑制。

3 研究领域中新的发展方向

3.1 植物源光活化毒素

植物光活化毒素是一类在光照条件下对害虫的毒杀效果急剧提高的植物次生物质。这类物质已分离鉴定出十大类来自约 30 个科的高等植物。其中噻吩类、呋喃色酮、呋喃喹啉生物碱仅分布在某一科中。多炔类化合物分布在多种植物中,但发现仅在菊科植物中的这类化合物具有显著的光活化杀虫作用^[16]。

光活化杀虫毒素对目标害虫的作用主要表现为:体外试验抑制胆碱酯酶;体内降低血淋巴,还原血细胞,降低蛋白和脂肪的水平,抑制成虫羽化后生长等。光活化毒素的作用机理包括光动力学原理和光诱导毒性机理两种。前者以噻吩类、醌的衍生物为代表,后者则包括呋喃香豆素、呋喃喹啉碱、呋喃色酮等。

徐汉虹等^[17]认为光敏化合物多数含有噻吩环和多炔共轭体系。噻吩类和多炔类等光敏化合物,有的结构相对简单,具有特殊的光活化结构基团,如果将其与氨基甲酸酯类杀虫化合物中活性基团相结合,合成新化合物氨基甲酸多联噻吩酯和氨基甲酸多炔酯,使其既含有氨基甲酸酯类杀虫剂的活性基团,又包含光活化毒素噻吩类化合物的光活化基团。这样当它进入虫体后,能分布于神经突触,与乙酰胆碱酯酶较好地结合,对乙酰胆碱酯酶起到抑制作用,同时光活化基团在光的激发下发挥光活化作用,氧化破坏乙酰胆碱酯酶,造成乙酰胆碱酯酶的不可逆抑制。光活化杀虫剂的合成思路给新农药开发提供了新的思路。

3.2 植物蛋白酶抑制剂

蛋白酶抑制剂是一类能够抑制蛋白水解酶活性的物质,它存在于所有生物体中,是自然界中含量最为丰富的蛋白种类之一。目前研究比较深入的是豇豆胰蛋白酶抑制剂基因、马铃薯蛋白酶抑制剂基因以及水稻半胱氨酸蛋白酶抑制剂基因。

昆虫消化道内存在着数种蛋白酶,在食物的消化过程中起重要作用。蛋白酶抑制剂能与蛋白酶的活性部位和变构部位结合,抑制酶的催化活性或阻止酶原转化为有活性的酶。研究表明,这些蛋白酶抑制剂能与昆虫消化道中的蛋白酶形成酶抑制复合物(EI)。当昆虫摄食蛋白酶抑制剂后,导致昆虫消化功能失调,生长发育受阻,并且易受环境中其他不利因素的影响,最终导致昆虫发育不正常甚至死亡。因此,蛋白酶抑制剂在植物对害虫的侵染防御系统中具有十分重要的作用。蛋白酶抑制剂具有抗虫广谱、对人无毒副作用以及害

虫不易产生耐受性等优点,是一种很有开发前景的新型杀虫剂^[18]。

4 问题及进展

植物源农药拥有众多化学农药所无法比拟的优点,却受到很多本身很多固有的缺点的限制,影响开发。(1)活性物质不稳定:植物源农药的活性成分是植物的一类或几类次生代谢物质,易受外界环境条件(如温度、湿度、光照、土壤 pH 值、土壤营养成分和周围生物群落等)的影响,因此稳定性不高。并且其活性成分含量低,作用效果缓慢,给生产带来了困难。有人提出了一些解决植物源农药易分解失活的办法,采用抗氧化剂如低浓度邻苯二酚、连苯三酚等避免阳光的作用;避光及超低温保存。现使用得最多、最成功的是制成乳油。但是乳油的加工需要大量的有机溶剂,易污染环境,因此还须加大科研力度,研究开发无毒的剂型,来解决药效慢的问题^[19]。(2)植物资源的限制:这种植物资源的限制包括对野生植物资源的保护、少数物种数量的保护的品种间因地理位置、生态位置、植物体内不同物质的区别等限制。进入 21 世纪后这些问题可以通过组织细胞培养、发状根培养,利用内生菌等生物技术加大繁殖力度以及对杀虫植物进行器官、细胞大规模发酵培养,从而解决植物性杀虫剂的来源问题;(3)杀虫与杀螨植物的不统一性:白花丹、野甘草和紫背金盘均为中药植物,均有过杀虫的报道,但尚缺乏杀叶螨的证据,也尚不清楚杀螨与杀虫是否为同一成分。再如鱼藤中鱼藤酮对昆虫的生物活性明显大于毛鱼藤酮,但对桔全爪螨则毛鱼藤酮表现出更强的毒力^[20];白花丹在杀虫方面不如与印楝、鱼藤,但通过韩建勇^[8]等证明白花丹的石油醚提取物具有很高的杀螨活性,优于鱼藤和印楝,这可能是由于昆虫与螨类无论在形态还是生理上均存在巨大差异造成的。如果在研究和生产中只考虑对昆虫的效果,不仅有可能错过发现具有高杀螨活性的化合物和新型杀螨用靶标的机会,同时又白白浪费了宝贵的植物资源。

5 展望

中国植物资源丰富,为植物源杀虫剂开发利用提供了丰富的杀虫活性物质,且具有巨大潜力;中国研究开发医用植物历史悠久,对中药材的研究积累了丰富经验,随着精密仪器和现代生物技术的使用,色谱技术、核磁共振、质谱、单晶、X-射线衍射技术的进步,将使中国对于植物源杀虫剂的研究达到国际先进水平。植物源杀虫剂在中国的发展前景十分广阔,在今后的

害虫综合治理中必将扮演重要的角色。

参考文献

- [1] 陈新华,邓业成,朱燕红.46种植物提取物对柑橘红蜘蛛的杀螨活性[J].广西师范大学学报(自然科学版),2006,24(1):94-97.
- [2] 周顺玉,李庆,杨群芳,等.18种植物乙醇提取物对柑橘全爪螨的生物活性[J].中国南方果树,2004,33(6):29-31.
- [3] 岑伊静,庞雄飞,周琼,等.非嗜食植物提取物对桔全爪螨产卵的驱避性测定[J].应用生态学报,2004,15(9):1687-1690.
- [4] 岑伊静,庞雄飞,徐长宝,等.薇甘菊乙醇提取物对桔全爪螨种群的控制作用[J].应用生态学报,2005,16(4):754-757.
- [5] 岑伊静,庞雄飞,凌冰,等.薇甘菊提取物对桔全爪螨的产卵驱避作用及有效组分分析[J].生态学报,2004,24(11):2542-2547.
- [6] Shi B, Di Y. Plant Polyphenol. Beijing: Science Press, 2000:285-291.
- [7] Haslam E. Plant polyphenol and chemical defence-A reappraisal. J. Chem. Ecol., 1988, 14(10):1789-1805.
- [8] 韩建勇,曾鑫年,杜利香,等.几种植物的杀螨活性研究初报[J].广东农业科学,2003,2:43-46.
- [9] 罗彭,高平,吴俊,等.银杏外种皮杀螨活性物质的分离纯化研究[J].化学研究与应用,2006,18(9):1061-1065.
- [10] Pan W, Luo P, Fu R, et al. Acaricidal activity against Panonychus citri of a ginkgolic acid from the external seed coat of Ginkgo biloba[J]. Pest Manag Sci., 2006, 62(3):283-287.
- [11] 潘为高,高平,刘燕萍,等.瑞香狼毒各组分杀螨活性及组分间相互作用的研究[J].四川大学学报(自然科学版),2004,41(1):208-231.
- [12] Shi GL, Liu SQ, Cao H, et al. Acaricidal activities of extracts of *Stellera chamaejasme* against *Tetranychus viennensis* (Acari: Tetranychidae)[J]. J Econ Entomol., 2004, 7(6):1912-1916.
- [13] 张永强,丁伟,赵志模,等.中药植物丁香杀虫杀螨活性研究[J].西南农业大学学报(自然科学版),2004,26(4):429-432.
- [14] Jokanovic M, Kosanovic M, Maksimovic M, et al. 1996. Interaction of organ phosphorus compounds with carboxylesterases in the rat. ArchToxicol, 70:444-45
- [15] 曹挥,王有年,刘素琪,等.地肤提取物对山楂叶螨体内几种酶活性的影响[J].林业科学,2007,43(2):68-72.
- [16] DOWNUM K R. Photo-activated biocides from higher plant [A]. MAURICE B G, PAUL A H. Natural Resistance of Plant to Pests: Roles of Allelochemicals-ACS Symposium Series 296[C]. Washington: American Chemical Society, 1986:197-205.
- [17] 徐汉虹,鞠荣.植物源光活化毒素的研究与新农药开发[J].华南农业大学学报(自然科学版),2003,24(4):100-105.
- [18] 马建平,牟志美.植物蛋白酶抑制剂的研究进展[J].中国蚕业,2006,3(27):4-8.
- [19] 郑和斌,郭海明,王金辉,等.植物源杀虫剂开发利用现状及其前景展望[J].湖南农业科学,2006,1:52-54.
- [20] 曾鑫年,谢建军,张善学.毛鱼藤离体培养物生物活性研究[A].走向 21 世纪的中国昆虫学—中国昆虫学会 2000 年学术年会论文集[C].2000.