

科技与开发

无叶假木贼杀虫有效部位的研究

刘莉, 阿吉艾克拜尔·艾萨, 廖立新

(中科院新疆理化技术研究所, 新疆植物资源化学重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

摘 要 依次通过酸水煮沸、煤油萃取和不同酸碱度下氯仿萃取煤油层, 从无叶假木贼中得到两个提取部位。田间杀虫试验证明其中一部位有良好的杀虫效果。对该杀虫有效部位进行化学成分分析, 通过薄层层析和气相色谱-质谱方法, 证明有效部位的主要成分是毒藜碱和羽扇豆碱。

关键词 无叶假木贼, 杀虫有效部位, 薄层层析, 气相色谱/质谱, 毒藜碱, 羽扇豆碱

中图分类号: TQ450.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0413(2004)08-346-02

Study on the Effect Part of *Anabasis aphylla* L. as Pesticide

LIU Li, HajiA Aisa, LIAO Li-Xin

(Xinjiang Key Laboratory of Plant Resources and Natural Products Chemistry, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

Abstract: Two parts of substance are extracted from *Anabasis aphylla* L., in turn by boiling in acid water, extraction with kerosene and extraction with chloroform at different degree of acidity and alkalinity from kerosene extraction. The experiment in field proves that a part of extraction substance has a good effect on killing-insect. The main component of the effect part of *Anabasis aphylla* L. are anabasine and lupin alkaloid by thin-layer chromatography and gas chromatography-mass spectrometry.

Key words: *Anabasis aphylla* L., the effective insecticide part, TLC, GC/MS, anabasine, lupin alkaloid

无叶假木贼 (*Anabasis aphylla* L.) 为藜科 (*Chenopodiaceae*) 假木贼属 (*Anabasis* L.) 植物, 又称无叶毒藜, 在我国主要集中在新疆的干旱钙粘土地。无叶假木贼作为民间农药的应用已有一定的历史^[1], 国外已研究发现该植物的杀虫活性成分是生物碱类, 如毒藜碱, 而我国有丰富的无叶假木贼资源, 却未见到关于此植物的研究报道。我们采用提取生物碱的方法, 得到两个酸碱梯度条件下无叶假木贼的提取物。根据乌鲁木齐县种子站田间试验结果, 表明一个部位有显著的杀虫活性, 我们对该部位化学成分进行了薄层层析和气相色谱-质谱分析。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

仪器: 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Auto System XL GC 和 TurbMass 高性能色谱-质谱-计算机联用技术。

材料: 无叶假木贼 (2002 年采集于新疆昌吉地区, 经中科院新疆生态与地理研究所张立运研究员鉴定)。硅胶薄层层析板。

试剂: 毒藜碱标样 (中国医药集团上海化学试剂公司), 硫酸, 氢氧化钠 (工业), 氯仿, 甲醇, 氨水, 煤油 (工业), 纯净水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

取干燥的无叶假木贼 5kg, 按照下面的流程图 (图 1) 制备。得到两个部位: pH = 5 时氯仿提取的浓缩液, 简

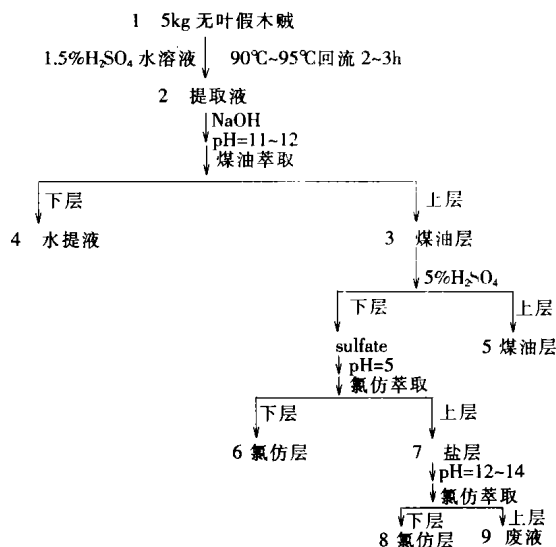


图 1 无叶假木贼提取流程图

收稿日期: 2003 - 12 - 02, 修返日期: 2004 - 03 - 29

作者简介: 刘莉 (1978 -), 女, 新疆伊犁人, 中科院新疆理化技术研究所 2001 级研究生, 专业有机化学天然产物化学。

电话: 0991 - 3838322, 3835679

称 WY6 部位; pH = 12 ~ 14 时氯仿提取的浓缩液, 简称 WY8 部位。

1.2.2 田间试验

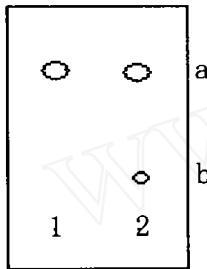
乌鲁木齐县种子站拥有马铃薯原种场和蔬菜良种繁育场, 对无叶假木贼两个部位进行田间杀虫试验, 筛选结果是: WY8 部位对蔬菜菜青虫、叶螨、蚜虫等害虫有良好的杀虫作用 (见表 1)。对 WY8 部位进行薄层层析和气相色谱分析。

表 1 防治叶螨药效试验

处理	稀释倍数 (倍)	药前存活数 (头/10片 叶)	药后 3d		药后 7d	
			活虫数 (头/10片叶)	虫口减退率 (%)	活虫数 (头/10片叶)	虫口减退率 (%)
0.6% WY8	800	3240	1840	43.2	400	87.6
0.6% WY6	800	3300	1960	40.6	1080	67.3
对照清水		3500	5030	-43.7	5130	-46.6

1.2.3 薄层层析

展开剂条件为氯仿 甲醇 氨水 = 18 : 1 : 1, a 点在紫外灯下有强吸收, 呈紫红色, 而 b 点在紫外灯下无荧光, 在碘缸中显色。



(1. 毒藜碱标样 2. WY8 部位)

氯仿 甲醇 氨水 = 18 : 1 : 1

图 2 WY8 部位薄层层析

豆碱 (lupin alkaloid), 其中毒藜碱在检出物中的含量达到 86.5%, 羽扇豆碱的含量为 2.7%; 其余的成分均是分子量的烷烃, 有可能是溶剂残留下来的。

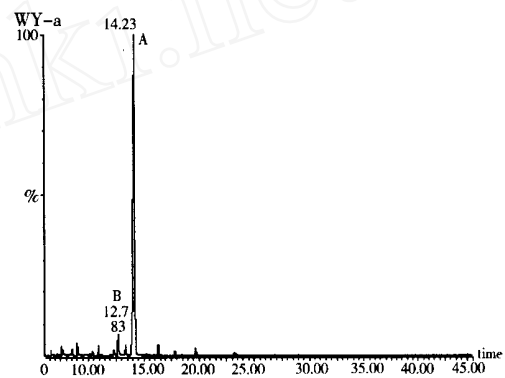


图 3 WY8 部位的气相色谱

1.2.4 气相色谱条件

PE-5MS 石英毛细管柱 (30m × 0.25mm × 0.25μm), 载气 99.9995% He, 柱前压 16 psi, 柱温 150, 保留 2min 后 2 /min 升到 260, 保持 20min, 进样温度 270, 进样量 0.4μl, 分流比 100 : 1。

1.2.5 质谱条件

离子源为 EI, 电子能量 70eV, 离子源温度 180, 传输线温度 200, 扫描范围 30 ~ 500 amu, 溶剂延迟 1min。

1.2.6 数据处理及质谱检索

样品进气相色谱-质谱分析, 各分离组采用 Nbs、Nist、Wiley 谱库联合检索。定量采用色谱峰面积归一化法。

2 结果与讨论

2.1 结果

WY8 部位气相色谱图见图 3, 用面积归一化法计算出有关的含量, 相应质谱图经计算机检索, 鉴定结果是: 2 个主要成分 A 和 B, A 是毒藜碱 (anabasine), B 是羽扇

2.2 分析结果

分析结果表明: 无叶假木贼 WY8 部位杀虫的活性成分主要是毒藜碱和羽扇豆碱。已有报道^[2]毒藜碱对蚊虫、昆虫等害虫有触杀、胃毒和熏杀的作用, 是一种良好的杀虫剂。而羽扇豆碱有抗蚜虫活性^[3]。研究结果证实了国外报道。

2.3 讨论

WY8 部位薄层层析的结果表明, 该部位主要有两种化学成分, 其中 b 点在紫外灯下无荧光, 与羽扇豆碱的性质吻合; 另一点 a 与标样毒藜碱化学位移相同, 且紫外灯下有很强的荧光, 说明浓度大, 而毒藜碱在 254nm 波长下有强吸收, 结合气质分析, 可以判断是毒藜碱。而 WY8 部位气相色谱图归一表明毒藜碱和羽扇豆碱的总含量可达到 90%。可以说明 WY8 部位主要有毒藜碱和羽扇豆碱两种成分组成。

3 展望

自 20 世纪 40 年代有机农药问世以来, 有机农药的研制、生产与运用得到了全方位的发展。然而, 随着昆

(下转第 360 页)

角度讲,氯气对乙烯酮的量比控制在稍过量(约 1.02)较好。

2.4 反应温度的影响

在前述研究结果的基础上,仅改变反应温度以考察反应温度对产品收率和反应选择性的影响,结果见表 4。

表 4 反应温度的影响

序号	反应温度	CAC 收率	DCAC 收率
	()	(%)	(%)
C-12	0~5	94.4	0
C-13	10~30	96.7	0
C-14	35~40	94.2	0

结果显示,反应温度对氯乙酰氯与二氯乙酰氯的选择性无影响,较高或较低温度对氯乙酰氯的收率无帮助,反应温度以 10~30 为宜。

2.5 反应器型式比较

实验对不同型式的反应器进行了比较,结果见表 5。

表 5 反应器型式比较实验结果

反应器型式	收率(%,以 CH ₂ CO 计)		
	AC	CAC	DCAC
带冷却夹套的空塔反应器	4~6	94~96	0
带冷却夹套的填料塔反应器	4~5	95~96	0
预混式冷却填料塔反应器	10~16	63~87	5~25
搅拌釜式反应器	7~10	89~92	0~1

结果显示,采用空塔或填料塔式反应器较为适宜,二者效果相近。搅拌釜式反应器由于装液高度有限,易造成气相反应,导致二氯乙酰氯产生,氯乙酰氯收率较低。预混式反应器不合适,实验过程中可见,乙烯酮与氯气一经接触,即发生激烈的放热反应,并伴有油状物产生,产物中有大量二氯乙酰氯生成。因此,乙烯酮氯

化宜在塔式反应器中进行,且应尽量使乙烯酮与氯气分散在溶剂中,避免气态混合,以免产生二氯及多氯化物。

2.6 产物分离、精制与溶剂回收、循环使用情况

合成产物经实验室精馏装置分离、精制产品,回收溶剂并进行循环使用,结果表明,氯乙酰氯纯度可达 98.5%,产品得率为 98.5%以上;溶剂回收率为 96.5%。回收溶剂的使用效果与新鲜溶剂没有区别。

3 结论

溶剂及溶剂比对乙烯酮氯化有重要影响,在选定的溶剂下,当氯乙酰氯与溶剂量比不高于 1.0 时,基本无二氯乙酰氯产生。研究得出了二氯乙酰氯生成速率与氯乙酰氯生成速率及体系中氯乙酰氯与溶剂量比之间的关系式。

以空塔或填料塔作反应器,在反应温度 10~30、反应物配比乙烯酮:氯气=1:1.02~1.05、氯乙酰氯:磷酸酯 1.0 的条件下,反应结果较好,氯乙酰氯收率 94%~96%,纯度可达 98.5%。乙烯酮溶剂中氯化是一种较适宜的氯乙酰氯工业化生产方法。

参考文献

- [1] 张金树,张旭泉. 氯乙酰氯及其系列衍生物的开发和应用 [J]. 湖南化工, 1995, 25(1): 7-11
- [2] 刘志海,徐志勇,沈湘陵. 乙烯酮氯化法合成氯乙酰氯的反应器 [J]. 湖南化工, 2000, 30(4): 24-26
- [3] 马英高. 氯乙酰氯的合成方法评价 [J]. 辽宁化工, 1979, (3): 43
- [4] Erickson F B. Chloroacetyl chloride from ketene and chlorine [J]. J Org Chem, 1958, 23: 141-143
- [5] Donald EB, Virgil W G. Preparation of mono-haloacetyl halides [P]. US 3758571, 1973-09-11

责任编辑:夏彩云

(上接第 347 页)

虫抗性现象的出现,有机农药高毒、高残留对人畜毒害及环境的污染逐步引起人们的重视,人们在大力发展高效低毒、低残留农药的同时,更重视生物农药的研制与开发。植物源杀虫剂是生物农药的一种,它是利用植物提取物作为毒杀害虫、抑制害虫生长发育、控制害虫繁殖的一类生物制品,它们的化学结构是自然界本身存在的,那么由于自然界原有物质一般都有相应分解它们的微生物群,因而这类农药易被分解,不易造成残留污染。无叶假木贼作为一种植物源杀虫剂,资源丰富,同时还可以通过人工的方法进行栽培;而具有杀虫活性部位的提取分离技术简便易行,很容易实现中试和扩大生

产,实行产业化生产可行性很高;并且价格较低。同时,绿色农业和环境保护问题,日益受到重视,因此生物农药必将越来越得到更加广泛的应用。可以预见,无叶假木贼作为一种植物源杀虫剂,具有开发前景。

参考文献

- [1] 毛祖美. 新疆植物志(第二卷第一分册) [M]. 乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社, 1994. 73-76
- [2] Motohiro T, John E C. Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors [J]. Annual Review of Entomology, 2003, 48: 339-364
- [3] Louise L. Research on track to grow aphid-resistant lupins [J]. Farming Ahead, 2001, 114: 48-50

责任编辑:夏彩云