肉桂油的杀虫作用和有效成分分析:

徐汉虹 赵善欢

(华南农业大学昆虫毒理研究室,510642,广州)

摘要 生物活性初筛试验表明,肉桂(Cinnamomum cassia Presl.)精油是优良的谷物保护剂。 采用0.1%~0.2%(w/w)的浓度处理小麦或麦粉,能有效地抑制玉米象(Sitophilus zeamais Motschulsky)、谷蠹(Rhizopertha dominica (Fabricius))和赤拟谷盗((Tribolium castaneum (Herbst))的种群繁殖。每头黄粉虫(Tenebrio molitor Linne)幼虫点滴0.1~0.5 µL 肉桂油,明显影响其生长发育和水分代谢。采用 GC-MS 方法分析了肉桂油的化学成分。活性跟踪试验表明,肉桂醛为肉桂油的主要杀虫有效成分。

关键词 肉桂油;储粮害虫;杀虫作用;有效成分中图分类号 S482.39

肉桂(Cinamomum cassia Presl)为常绿乔木,在我国南方广为种植。肉桂皮作为中药和调味品已有悠久的历史。早在公元前400年的周朝时期,我国已有用肉桂作为食品调味香料的记述(林进能等,1991)。肉桂精油在国外是供作芳香治疗的主要原料(周宁华,1991),在日用化学工业和医药工业上也得到了广泛的应用(张承曾等,1989),也是常用的食品添加剂。作者在广泛筛选杀虫植物的过程中,发现肉桂油对储粮害虫具有良好的防治作用,继而对其有效成分和作用方式进行了分析研究。

1 材料与方法

1.1 样品来源

肉桂(Cinnamomum cassia Presl.)精油,样品来自广东省高要县,为春季肉桂树的枝叶经水蒸汽蒸馏而得,出油率为0.9%。

肉桂醛:轻工业部上海香料研究所提供。

1.2 供试昆虫

黄粉虫 Tenebrio molitor Linne; 赤拟谷盗 Tribolium castaneum (Herbst); 玉米象 Sitophilus zeamais Motschulsky; 谷蠹 Rhizopertha dominica (Fabricius).

虫种由广东省粮食科学研究所提供,在本校养虫室内饲养繁殖后供试。

1.3 试验方法

1.3.1 触杀试验方法 滤纸接触法:参考张泽溥等(1963)的方法,略加改进。将精油用丙

1993-01-10收稿

*高校博士点基金資助课題

酮稀释成不同浓度,用移液管分别移取1 mL 不同浓度的精油注于直径9 cm 的中性滤纸上,让其均匀展布,等丙酮挥发后,将滤纸拿入恒温养虫室内,放在养虫架上,滤纸上罩一玻璃环(直径6 cm,高3 cm),环内接入昆虫,环上覆盖铜纱网盖。24 h 后检查死亡率。

喷雾法;先将试虫用二氧化碳气体麻醉,倒入底部垫有滤纸的培养皿(直径11 cm)内,每皿30头虫。精油用丙酮稀释成不同浓度,用标准 Potter 喷雾塔喷雾,喷完后套上一玻璃环,玻璃环上罩上一铜纱网。然后放入养虫室内。24 h 后检查死亡率。喷雾条件为:压力:68 947.6.Pa;沉降时间:1 min;喷雾量:1 mL。对照喷等量丙酮。

点滴法:使用微量点滴仪将精油点滴于试虫的胸部背板上,经一定时间后检查试虫的 死亡率和存活虫的生长发育状况。

1.3.2 饲料拌药法 按照重量百分比,在分析天平上称取一定量的精油,用丙酮稀释后拌入小麦或全麦粉中,待丙酮自然挥发后,分装入3个广口瓶中,接入赤拟谷盗或玉米象成虫30头,8天后筛出虫,检查死、活虫数。待对照的 F,代虫全部处于成虫期时,检查 F,代虫数,以对比观察含精油饲料处理对 F,代试虫繁殖的影响。繁殖抑制率按下列公式计算:

繁殖抑制率(%)=[(对照虫数-处理出数)/对照虫数]×100

校正死亡率按 Abott 公式计算。毒力回归方程的运算,在 IBM-PC 计算机上完成。数据统计分析采用 MSTAT 程序。

1.3.3 化学分析方法 定性分析:油样不经任何处理,直接用气相色谱一质谱联用仪分析。仪器型号为 Finnigan 4510/GC/MS/DS 联用仪。条件为:SE-54石英弹性毛细管柱,长 30 m,内径0.25 mm(美国 J & W 公司生产)。在柱温80℃下稳定5 min,以3℃/min 程序升温至200℃。汽化室温度230℃。进样量0.2 μL;氦为载气,柱前压为147.099 kPa,检测器为氢火焰离子检测器(FID),分离比为20:1。质谱用 EI-MS,电子能量70 eV,发射电流0.25 mA,倍增电压1 300 V,扫描周期1 s。

数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH/EPA/MS DS 计算机谱库(美国国家标准局 LIBRARY 谱库)进行检索,并与在实验室用标准已知化合物进行 GC/MS/DS 分析后制作的标准谱库的谱图及保留时间相核对,参照有关文献(Heller et al,1978; Heller et al,1980),对各质谱图进行解析来确认。

定量分析:油样不经任何处理,直接进行气相色谱分析。以0.2 μL 精油进样,分离出各组分。计算机系统对各峰的积分面积进行计算,求出面积百分比,通过归一化法进行定量。将气相色谱图与 GC/MS 总离子流图对照确定各组分含量。气相色谱仪用 Shimadzu GC-9A 型,积分器用 C-R3A 微处理机。气相色谱条件同定性分析。

2 结果与分析

2.1 采用饲料拌药法测定了肉桂油作为谷物保护剂的效果,结果见图1。由图1可知,在0.1%~0.2%的用药量范围内,肉桂油对赤拟谷盗、谷蠹和玉米象的繁殖抑制率均达100%。对储粮的保护效果高达100%。

2. 2 分别采用喷雾法和滤纸 药膜法测定了肉桂油对赤拟谷 盗成虫和黄粉虫初孵幼虫的触 杀作用,其 LCso值分别为 15.03%和3.54%(图2)。由此 看出,肉桂油对仓库害虫的急 性毒杀作用不强。那么肉桂油 是如何对仓虫具有防治效果? 作者观察了肉桂油对黄粉虫生 长发育的影响。取刚蜕皮的黄 粉虫幼虫单头称重后,用微量 点滴仪在其胸部背面点滴0.1 ~0.5 µL 的肉桂油,6 h 后喂 鸡饲料和菜叶。108 h 后再称 重。结果发现,对照平均每条虫 增重32.12 mg,点滴0.1 μL, 0.25 µL 和 0.5 µL 的处理,平 均每条虫增重分别为21.60 mg,18.14 mg 和一8.6 mg(表 1)。显然,肉桂油抑制了黄粉虫 幼虫的生长。从症状上看,点滴 24 h 后,腹部开始排出粘性物 质,使未取食的鸡饲料颗粒粘 附在腹末(图3A),初步判断肉 桂油影响了黄粉虫幼虫的水分

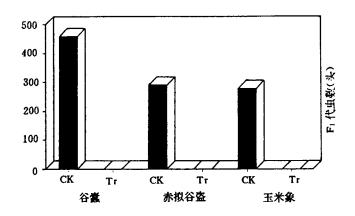


图1 肉桂油对3种仓虫种群繁殖的影响

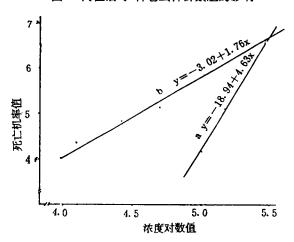


图2 肉桂油对赤拟谷盗成虫和黄粉虫 初孵幼虫的毒力回归线 a 赤拟谷盗 b 黄粉虫

代谢。在进一步的观察中发现,较高用药量处理的幼虫,其旧表皮不能正常脱去,或者是整个虫体被旧表皮所包裹,或是只能脱去胸部以后的表皮,或是只蜕裂线开裂(图3B),最后

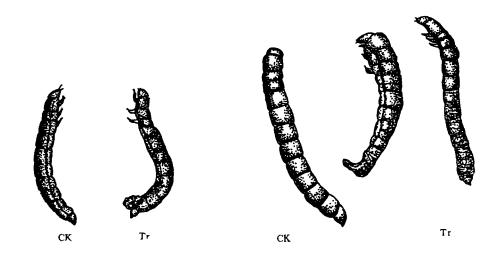
响"

1989	,广州

处理用药量 /μL(头) ⁻¹	处理前虫重 /mg	处理后108 h 虫重 /mg	体重增加量 /mg	生长抑制率	畸死率 /%
CK	112. 88	145. 00	32. 12a ²		0
0. 1	124. 44	145. 56	21. 60ь	34. 25	0
0. 25	115. 38	133. 75	18. 40ь	42. 82	40
0. 5	112. 1	103. 5	-8.6c	126. 77	70

¹⁾ 表内数据为20头虫的平均值。2)纵列数据后随字母相同者,示在5%水平上差异不显著(DMRT)。

都导致死亡。0.25 µL 和0.5 µL 处理后的畸死率分别是40%和70%。



A 示肉桂油导致黄粉虫腹末排出粘性物质 B 示肉桂油导致黄粉虫脱皮受阻 图3 肉桂油对黄粉虫生长发育的影响

2.3 为了跟踪找出有效成分,作者采用气质联用仪对肉桂油的化学成分进行了分析,共检出了36个成分(图4),鉴定出其中35个成分(表2),占精油总量的99.80%,主要成分为反式一肉桂醛(trans-cinnamaldehyde)(74.49%)和反式一肉桂酸(trans-cinnamic acid)(12.45%)。其他含量在1%以上的成分还有;苯甲醛(benzaldehyde)(2.29%),乙酸-β-苯乙酸(2-phenylethyl acetate)(1.05%),乙酸肉桂酯(Cinnamal acetate)(1.94%)和甲氧基肉桂醛(methoxycinnamaledhyde)(2.86%)。

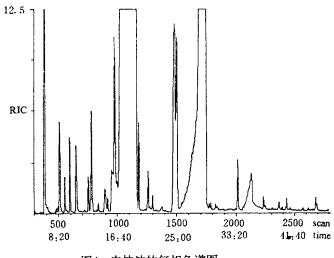


图4 肉桂油的气相色谱图

2.4 为了确证肉桂油的杀虫活性成分,对肉桂油的主成分肉桂醛进行了生物活性试验, 方法为饲料拌药法,结果见表3。由表3可知,0.1%的肉桂醛对赤拟谷盗的繁殖抑制率也达 到了100%,与0.2%的肉桂油效果相当。说明肉桂醛为肉桂油的主要杀虫有效成分。

表2 肉桂油化学成分

峰号	化 合 物	保留时间	峰面积积分	含量/%
1	苯甲醛 benzaldehyde	6:31	182800	2. 29
2	对一聚伞花素 p - cymene	8:00	530	0. 01
3	柠檬烯 limonene	8:08	293	0.00
4	1,8-桉叶素 1.8-cineole	8:16	1127	0. 01
5	水杨醛 salicyl aldehyde	8:37	23722	0.30
6	苯乙酮 phenylethanone	9:17	8191	0. 10
7	愈创木酚 guajacol	10:01	19416	0. 24
8	苯乙醇 benzenepropanol	10:53	24433	0. 31
9	苯丙醛 benaenepropanal	12:35	11280	0.14
10	龙脑 borneol	12:52	3052	0.04
11	甲酸-B-苯乙酯 2-phenylethylformate	13:04	24267	0. 30
12	2-甲基苯并呋喃 2-methylbenzofuran	13:12	2903	0.03
13	爱草脑 estragole	13:56	2359	0. 03
14	苯丁醛 phenylbutylaldehyde	14:53	5888	0. 07
15	顺式-肉桂醛 cis-cinnamaldehyde	14:54	9249	0.12
16	甲酸龙脑酯 bornyl formate	15:16	3242	0.04
17	邻甲氧基苯甲醛 υ-methoxybenzaldehyde	15:53	42020	0. 52
18	乙酸-B-苯乙酯 2-phenylethyl acetate	16:21	83694	1.05
19	反式一肉桂醛 trans-cinnamaldehyde	19:20	5934770	74.49
20	肉桂醇 cinnamic alcohol	19:46	16838	0. 21
21	甲酸肉桂酯 cinnamyl formate	21:04	9269	0.12
22	苯戊醇 phenyl pentanol	21:44	3458	0.04
23	顺式-肉桂酸 civ-cinnamic acid	23:01	2378	0. 03
24	乙酸肉桂酯 cinnamyl acetate	24:53	1544889	1. 94
25	香豆素 coumarin	25:11	74463	0. 93
26	反式-肉桂酸 trans-cinnamic acid	28:53	992179	12. 45
27	甲氧基桂醛 methoxycinnamaldehyde	29:05	227573	2. 86
28	橙花叔醇 nerolidol	29:36	3220	0.04
29	2-甲氧基苯乙酸甲酯2-methoxy phenylethyl formate	29:48	3451	0.04
31	对-羟基肉桂酸甲酯 p-hydroxy methyl cinnamate	35:36	63989	0. 80
32	苯甲酸苄酯 benzyl benzoate	37:14	3880	0. 05
3 3	邻苯二甲酸二丙酯 dipropyl phthalate	39:26	2866	0.04
34	异戊酸-β-苯乙酯 2-phenylethyl sovalerate	40:32	4047	0.05
35	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	44:44	4866	0.06
36	棕榈酸 pzlmitic acid	44:55	2605	0.03

1991,广州

100

供试样品	处理剂量 %(*/ _*)	平均 Fi代虫数 /头	平均繁殖抑制率 /%
丙酮对照		32317	
肉桂醛	0. 1	0	100

0

表3 肉桂醛对赤拟谷盗的繁殖抑制作用

1) 3次重复平均值。

0.2

肉桂油

3 讨论

Goutam 等(1974)报道了肉桂油杀细菌的特性。Bushland(1939)发现肉桂油能杀死螺旋蝇(Cochliomy in hominivoraz)的卵。Su(1985)认为肉桂油对仓库害虫具有良好的忌避作用。本研究发现肉桂油是优良的谷物保护剂,且影响黄粉虫的生长发育和水分代谢。由此看来,肉桂油是一个具有多种作用方式的生理活性物质。

水是昆虫营养的基本需要。昆虫可以失去大量的脂肪和蛋白质而仍然存活,但水分的少量损失就会导致死亡(Chiu,1939)。从含水量低的储藏物中获取水分,是储粮害虫获取水分的唯一途径。保存水分对储粮害虫显得尤为重要。因此,导致储粮害虫水分损失的物质可发展成一类新型的谷物保护剂。肉桂油显示出了这方面的潜力。

肉桂油广泛应用于人们的日常食品中,用于害虫防治时对人是安全的。值得探讨的是,肉桂油施用到粮食上后,粮食的吸附和残留情况如何?是否会影响粮食的口味?肉桂油的药香味和辛辣味能否为消费者所接受?

肉桂油既防虫又杀菌,对人无害,正是人们所要求的无公害农药。但从价格上考虑,直接用精油防治害虫是不合算的。本研究明确了内桂醛是肉桂油的活性成分,而肉桂醛的人工合成已经有了成熟的路线(济南市轻工研究所,1985)。可以预见,随着研究的深入,肉桂醛类化合物可能会发展成一类新型的杀虫剂,使化学防治展示出新的前景。

致谢 林学院陈尊典副教授提出宝贵意见并给予帮助。中国科学院昆明植物所协助 GC-MS 分析。 轻工业部上海香料研究所会其璋所长提供肉桂醛样品。一并致谢!

参 考 文 献

林进能,黄士诚,陈沛扬,等. 1991. 天然食用香料生产与应用. 北京:轻工业出版社,141

张承曾,汪清如. 1989. 日用调香术. 北京:轻工业出版社,133~134

张泽溥,夏宏世,叶于芒,等. 1963. 杀虫剂及杀菌剂的生物测定. 北京:中国工业出版社,87~88

周宁华. 1991. 芳香治疗一精油有治疗性能吗. 香料香精化妆品,(1):30~32转17

济南市轻工研究所. 1985. 合成食用香料手册. 北京:轻工业出版社,193

Bushland, Raymond C. 1939. Volatile oils as ovicides for the Screwworm, Cochliomyia americana

- C. & P. J Econ Ent 32(3):430~431
- Chiu Shin-Foon 1939, Toxicity studies for so-called "inert" materials with the rice weevil and the granary weevil. J Econ Ent ,32(6):810~821
- Goutam M P, Purohit R M. 1974. Antibacterial properties of some essential oils. Ricehst Aromen Koerperpflegem, 24:70~71.
- Heller S R, Mitne, G W A. 1978. EPA NIH Mass Spectral Database. Washington: USA Government Printing Office, 1~988
- Heller S R, Mitne G W A . 1980. EPA NIH Mass Spectral Database Supp lement I. Washington: USA Government Printing Office, 3977~5269
- Su H C F. 1985. Laboratory evaluation of biological activity of Cunamomum cassia to four species of stored-product insects. J Ent Sci.20(2):247~253

STUDIES ON INSECTICIDAL ACTIVITY OF CASSIA OIL AND ITS TOXIC CONSTITUENT ANALYSIS

Xu Hanhong Zhao Shanhuan*
(Laboratory of Insect Toxicology, South China Agr. Univ., 510642, Guangzhou)

Abstract Results of bioassay showed that cassia oil was a very effective protector of grain. It completely inhibited the reproduction of Sitophilus zeamais. Rhizopertha dominica and Tribolium castaneum when mixed with wheat or wheat flour at a dosage of 0.1% \sim 0.2% in weight. Cassia oil possessed significant compacts on water metabolism and growth of the larval of Tenebrio molitor after topical application in 0.1 \sim 0.5 μ L/ larva. The constituents of cassia oil was analysed by the method of GC-MS, and Cinnamaldehyde was proved to be its insecticidal component.

Key words Cassia oil; Stored-product insects; Insecticidal activity; Insecticidal component

^{*} Chiu Shin - Foon