

有待进一步开发的植物杀虫剂——生物碱

罗万春

(华南农业大学昆虫毒理研究室, 广州, 510642)

摘要 植物产生的许多次生代谢物质可以作为对昆虫的威慑剂, 生物碱是有待进一步开发的植物性昆虫威慑剂之一。本文讨论了生物碱用于防治害虫的历史、对害虫的机理及开发前景。

关键词 生物碱; 害虫威慑剂

中图分类号 S482.39

在野生状态中, 各种生物为了生存而要寻觅食物, 企求配偶, 以及试图躲避敌人的注意, 都必须进行无休止的生存斗争。一种生物最终是否得以生存, 则取决于它在经常敌对的环境条件下的竞争效率。处于逆境压力下的任何物种, 可以适应改变的条件, 也可以迁移或灭绝。在这几种可能性中, 陆生植物只能适应(否则就是灭绝)。因为陆生植物不象其捕食者, 草食昆虫与草食动物, 它们不能迁移(除非通过种子传播)。因此, 进化的植物为了自身的生存, 开始利用许多新的代谢途径来产生对昆虫及其他草食动物有害的化合物, 并由此改进了它们的竞争能力。但当进化的草食动物及昆虫发展出解毒性的手段和利用次生代谢产物的手段时, 植物也对新的威慑因素有了反应。于是, 正如我们现在所知, 植物次生代谢产物的复杂性就开始出现, 从而发现了许多次生代谢产物被用作昆虫及其他食动物的拒食剂。

现已知道植物产生的许多次生代谢物质可以用作对昆虫的拒食剂: 糖甙类(Glucosides)、醌和酚类(Quinones and Phenols)、萜类(Terpenes)、香豆素类(Coumarins)、木质素类(Lignans)、生物碱(Alkaloids)、甾类(Steroids)、多炔类(Polyacetylenes)、噻吩类(Thiophenes)、环戊四氢苯并呋喃类(Cyclopentatetrahydrobenzofurans)及其他类(Chiu Shin-Foon, 1993)。其中许多植物次生物质已被研究并开发为杀虫剂应用。生物碱是有待进一步研究开发的植物驱虫剂之一。

1 生物碱用于防治害虫的历史回顾

1.1 富含生物碱的杀虫植物及驱虫生物碱

在远古时代, 人们就知道利用植物源生物碱防治害虫(赵善欢, 1983)。明朝万历 24 年(1596)李时珍编写的《本草纲目》中记述了 1892 种药物, 其中具有防治害虫作用的植物如百部(*Stemona japonica*), 藜芦(*Veratrum nigrum*)及苦参(*Sophora flavescens*)等都是富含生物碱的植物。藜芦和白藜芦(*Veratrum album*)在很久以前即作为罗马人的驱虫剂。早在公元 5 世纪的早期, 古地中海的居民即用其提取物处理种子以防害虫对植物幼芽的为害(Smith et al, 1975)。在这些杀虫植物中, 百部主要含百部碱(Stemonine)、百部高碱(Stemonidine)、异百部高碱(Isostemonidine)及原百部碱(Protostemonine); 藜芦主要含原藜芦碱 A, B(Protoveratrine A, B)、藜芦碱(Veratramine)、介藜芦胺(Jervie)、伪介藜芦胺(Pseudojervine)、红介藜芦胺(Rubijervine)和计末林碱(Germerine); 苦参主要含苦参碱(Matrine)、氧化苦参碱(Oxymatrine)、羟基苦参碱(Sophoranol)、N-甲茎野靛碱

1994-10-25 收稿

(N-methylcytisine)和脱氢苦参碱(Sophocarpine)等。我国200年前即应用防治害虫的烟草(*Nicotiana tabacum*)则主要含烟碱(Nicotine)、去甲烟碱(Nornicotine)和毒藜碱(Anabasine)等;雷公藤(*Tripterygium wilfordii*)含雷公藤碱(Wilfordine)、雷公藤精碱(Wilforgine)、雷公藤次碱(Wilforine)、雷公藤春碱(Wilfortrine)和雷公藤辛碱(Wilforzine)等。另外,农村用来杀虫的博落回(*Macleaya cordata*)主要含普洛托品(Protopine)、高白屈菜碱(β -humochelidonine)、血根碱(Sanguinarine)、 α -别克托品(α -allocryptopine)、黄连碱(Coptisine)、小檗碱(Berberine)、博落回碱(Bocconine)等。具有特殊杀虫作用(不育作用)的喜树(*Camptotheca acuminata*)则主要含喜树碱(Camptothecine)和次喜树碱(Venoterpine)等(徐礼桑等,1985;陈冀胜等,1987)。南美洲人从本世纪40年代始,即用大风子科(Flacourtiaceae)植物 *Ryania* 防治玉米螟、甘蔗螟和苹果蠹蛾,其主要有效成份为里安那碱(Ryanodine)(Rogers et al 1948;Crosby,1971;Wiesner,1972)。用其作配料市场化的杀虫剂有 Ryanex 或 Ryanicide(Still,1987)。此外,经过国内外许多科学家的努力,还明确了其他许多生物碱的驱虫效应。如奎宁(Quinine)、地麻素(Conessine)、芦竹碱(Gramine)、吗啡(Morphine)、番木鳖碱(Strychnine)、莨菪胺(Scopolamine)、鹰爪豆碱(Sparteiae)、马钱子碱(Brucine)、木防己碱(Trilobine)、木兰花碱(Magnoflorine)、血根碱(Sanguinarine)、白屈菜碱(Chelidonine)、乌头碱(Aconitine)和阿托品等(J.Mann,1983;陈冀胜等,1987)。

1.2 生物碱对害虫的作用机制

1.2.1 生物碱对害虫神经系统的影响 生物碱对害虫乙酰胆碱受体的抑制:在研究生物碱对害虫的作用机制方面,烟碱是一个较成功的例子。研究明确了烟碱对害虫的毒杀机理是麻痹神经,是乙酰胆碱受体(AChR)的激动剂,低浓度时刺激烟碱型受体,使突触膜产生去极化,与乙酰胆碱(ACh)作用相似。高浓度时对受体产生脱敏性抑制,即神经冲动传导受阻但神经膜仍保持去极化(Murdock et al,1985)。并从分子水平上探讨了烟碱分子结构与其对昆虫的作用关系。测定得出了烟碱分子中两个N原子的间距为 $4.2\text{\AA}$,正好相当于乙酰胆

碱分子中的酯基($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OR}$)碳原子与胆碱N原子间的间距,因而与乙酰胆碱的作用相似(O'Brien,1966)。而两个N原子间距大于或小于 $4.2\text{\AA}$ 的新烟碱(即毒藜碱)类似物对昆虫活性很低或根本无杀虫活性。这个例子亦揭示了生物碱对昆虫的作用是相当严格的。烟碱除了影响胆碱能突触(Cholinergic synapses)外,还能对鱿鱼巨大神经轴突(Squid giant axons)产生神经闭锁活性(Nerveblocking activity)(Frazier et al,1973)。

试图以烟碱作为新杀虫剂的模板还未取得商业上的成功,然而,巯基取代联胺二甲基硝基乙烯酮类系列化合物(Nitrokenedimethyl mercaptolsubstituted diamines)已被报导(Soloway et al, 1979),这些化合物的合成可能是来自烟碱模板的启示。

生物碱对害虫乙酰胆碱酯酶的影响: Mohamad 等(1991)报导从 *Haplophyton crooksii* 中分离得到三种生物碱: Crooksiine、育亨宾(Yohimbine)和 β -育亨宾(β -yohimbine)。其中 Crooksiine 对乙酰胆碱酯酶(AChE)有抑制作用。另外,罂粟科(Papaveraceae)的罂粟(*Araemone mexicana*)和博落回中的主要有毒成份血根碱,对乙酰胆碱酯亦有抑制作用(陈冀胜,1987)。

1.2.2 生物碱对昆虫的拒食活性 有关生物碱对昆虫的拒食活性报导较多。Mitchell(1987)以马铃薯甲虫成虫为模式研究在结构上有代表性的9种生物碱(喹宁、罂粟碱、茄碱、马钱子碱、金雀花碱、番茄素、咖啡因、槟榔碱和阿托品)对昆虫的嗅觉化感器(Galealchemosensory system)的影响,结果表明,只有极少数生物碱对某些细胞具有低水平的生物活性且并非依其剂量刺激化感细胞。这虽不能说明生物碱的作用是明显地阻碍受体(Deterrent receptor),但确有一些生物碱对昆虫正常的化感反应(Chemosensory responses)有明显的抑制作用。番茄素(Tomatine)、茄碱(Solanine)、罂粟碱(Papavevine)和金雀花碱(Sparteine)明显抑制氨基酸反应(由GABA体现)。而喹宁和罂粟碱则抑制对蔗糖的反应。研究表明,除罂粟碱外,所试生物碱均对GABA受体有抑制作用(蔗糖、GABA、L-丙氨酸刺激相同的感受细胞)。

Blades等(1986)也研究了上述生物碱对丽蝇(Calliphorid)的拒食作用。结果表明9种生物碱可显著降低丽蝇成虫对蔗糖的摄取,抑制程度随生物碱的不同而异。电生理研究表明,茄碱和番茄素能引起马铃薯甲虫外颚叶和附节感受细胞的暴发活性,对氨基酸敏感细胞造成不可逆转的危害。9种生物碱均表现拒食活性,拒食活性与生物碱N原子数无关,但与分子量有一定相关性。

Miller等(1983)研究了6种苄基异喹诺啉(Benzyloquinoline)类生物碱对美国白蛾(*Hyphantria cunea*)、亚热带粘虫(*Spodoptera eridamia*)和舞毒蛾(*Lymantria dispar*)的生物活性,以上3种试虫在室内人工饲料中饲养24h,表现取食减少,生长发育减慢。舞毒蛾从卵至5龄幼虫的存活率均降低。3种试虫对所试6种生物碱反应相似,但以具有甲叉二氧酚基(Methylenedioxyphenyl)的上述生物碱毒性最高。

1.2.3 生物碱对昆虫的其他影响 Ishikawa(1966)和Mitchell等(1984)发现一些生物碱刺激家蚕的受体神经元而抑制红萝卜甲虫(Red turnip beetle)的受体神经元。Schoonhoven等(1973)发现某些生物碱(如番茄素和喹宁)抑制一种蟋的取食而刺激另一种蟋的取食。

在Egelhaf等(1990)的试验中,将Pyrrodine生物碱拌和到人工饲料中饲喂桑灰灯蛾(*Cretonotos transines*)幼虫,分析其在该虫各器官的贮存和代谢,发现大量生物碱贮存在各虫态的体壁中。而Neal(1990)则发现白屈菜碱(Chelidonine)是微粒体单氧酶(Microsomal monooxygenase)的抑制剂以及小檗碱对棉铃虫(*Heliothis armigera*)的毒性能被单氧酶(Monooxygenase)的抑制剂肉寇豆甙(Myristicin)所增效。

用含羽扇豆生物碱(Lupin alkaloids)和酪蛋白的人工饲料进行研究(Johnson et al, 1988),发现很低浓度的金雀花碱即影响亚热带粘虫的生长发育及存活,并发现金雀花碱对该虫的毒性比羽扇豆碱(Lupinine)高一倍。

Kingham等(1984)在所著《Alkaloids: Chemical and Biological Perspective》第二卷中记述了喹诺里西啉(Quinolizidine)类生物碱中的羽扇豆碱、金雀花碱、13-羟基羽扇豆碱和17-羟基羽扇豆碱抑制豌豆蚜(*Acyrtosiphon pisum*)的生长发育。此外,羽扇豆碱对双带蚱蜢(*Melanoplus bivittatus*)亦表现生长发育抑制作用。Ma(1972)还发现番茄素抑制大菜粉蝶(*Pieris brassicae*)取食。Harley等(1967)发现某些生物碱影响昆虫的各个龄期或后代幼虫的存活,并减少产卵量。

除了植物来源的生物碱外,Bacos等(1988)报导从一种小黑蚊(*Monomorium spp.*)中分离得到了2,5位被取代的吡咯啉(2,5-disubstituted Pyrrolines)对白蚊(*Reticulitermes*)、蝗

虫(*Locusta migratoria*)、绿脉黄粉蝶(*Pieris napi*)和家蝇(*Musca domestica*)显示强麻痹作用。

生物碱对昆虫的作用是多种多样的。正如 Kinghom(1984)在其《Alkaloids: Chemical and Biological Perspective》一书中的总结:生物碱依靠其多方面的作用(generalist),作为一种天然杀虫剂,防止取食者的攻击,使植物得到了保护。

2 生物碱杀虫剂的开发前景

生物碱是植物有毒成份中最大的一类。50年代初已知有600种,至60年代末已达2000种,70年代达到5000种,80年代已发现有6000种以上的植物生物碱(陈冀胜等,1987; Harborne et al, 1984)。对生物碱的研究正在各个领域(如医学和植物保护学等)深入开展。用于商业杀虫剂生产的生物碱制剂已经有硫酸烟碱(中国)和黑叶40(Black leaf 40)(美国),黑叶40是一个水溶性的硫酸烟碱,其中烟碱含量为40%。藜芦在本世纪40年代早期就被发展成为一个商业杀虫剂,由委内瑞拉出口到美国(Roark,1947),现在主要用于柑桔害虫防治。以里安那碱为主要成份的Ryanex或称Ryanicide(Still, 1987),因其单位面积用量少(对某些害虫少于10 g/hm²即有效),作用机理独特(对害虫肌肉表现毒性,引起害虫取食停止和松弛麻痹),正越来越显示出广阔的发展潜力(Casida,1987)。且里安那碱的水解产物Ryanodol对哺乳动物毒性低,但对昆虫却是一个强有力的击倒剂(Casida,1987),而且已经被合成(Belanger et al, 1979)。从毒扁豆(*Physostigma venenosum*)中分离得到的吡啶生物碱——毒扁豆碱(Physostigmine),对乙酰胆碱酯酶的活性有抑制作用(可逆),虽然其本身并不是一个重要的杀虫剂,但它却以合成稳定的N-甲基氨基甲酸酯类杀虫剂的模板而载誉全球(Metcalf, 1971)。

生物碱类是极具潜力的、有待进一步研究开发的植物杀虫剂。

致谢 导师赵善欢教授审阅并斧正全文,特致谢忱。

参 考 文 献

- 丁·曼(J.Mann), 1983. 次生代谢作用. 曹日强译. 北京: 科学出版社, 286~287
- 陈冀胜, 郑 硕. 1987. 中国有毒植物. 北京: 科学出版社, 16~23
- 赵善欢主编, 1983. 植物化学保护. 北京: 农业出版社, 1~5, 181~192
- 徐礼桑, 沙世炎. 1985. 中草药有效成份分析法. 北京: 人民卫生出版社, 166~167
- Bacos D, Basselier J J, Celerier J P et al, 1988. Ant Venom alkaloids from *Monomorium* species: Natural Insecticides. Tetrabedron Letters, 29(25):3061~3064
- Blades D, Mitchell B K, 1986. Effect of alkaloids on feeding by *Phormia regina*. Entomologia Experimentalis et Applicata, 4(3): 299~304
- Casida J E, Pessah I N, Seifert J et al, 1987. Ryania insecticide: Chemistry, biochemistry and toxicology. In: Greenhalgh R, Roberts T. eds. Pestic. Sci. Biotechnol. Oxford UK: Blackwell 77~182
- Chari M S, Rao R S N, Prabhu S R et al, 1990. Nicotine Sulphate: An effective botanical pesticide. Indian Farming, 34(11):28~29

- Chiu Shin-Foon. 1993 Principles of Insect Toxicology. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press, 67~68
- Egelhaaf A, Colin K, Schmitz B et al, 1990. Organ Specific Storage of Dietary Pyrrolizidine Alkaloids in the Arctiid moth *Cretonotos trasiens*. Zeitschrift für naturforschung. Section C Biosciences, 45(1~2):115~120
- Frazier D T, Sevcik C, Narahashi T, 1973. Nicotine: effect on nerve membrane conductances. European J of Pharmacology, 22:217~220
- Harborne J B, Tumer B L, 1984. Plant Chemosystematics. New York: Academic Press. 77
- Harley K L S, Thorsteinson. 1967. The influences of plant chemicals on the feeding behavior, development, and survival of two-striped grasshopper, *Melanoplus bivittatus*. Can J Zool, 45:305~319
- Ishikawa S, 1966. Electrical response and function of a bitter substance receptor associated with the maxillary sensilla of the larva of silkworm, *Bombyx mori*. J. Cell. Physiol, 67:1~12
- Johnson N D, Bentley B L, 1988. Effects of dietary protein and lupine alkaloids on growth and Survivorship of *Spodoptera eridania*. J Chem Ecol, 14(5):1391~1430
- Kinghorn A D. 1984. Alkaloids: Chemical and Biological Perspective: Vol. Two. Burlington: Burlington House, 105~148.
- Miller J S, Feeny P, 1983. Effects of benzyliso quinoline alkaloids on the larvae of *Polythargous lepidoptera*. Oecologia, 58(3): 332~339
- Mitchell B K, Sutcliffe J F, 1984. Sensory inhibition as a mechanism of feeding deterrence: effects of three alkaloids on leaf beetle feeding. Physiol Entomol, 9:57~64
- Mitchell B K, 1987. Interaction of alkaloids with galeal chemosensory cell of colorado potato beetle. J chem Ecology, 13(10): 2009~2022
- Mohamod M, Maktoob A, 1991. Crooksiine, a bisindole alkaloid from *Haplophyton crooksii*. Phytochemistry, 30(5): 1741~1744
- Neal J J, 1990. Methylenedioxyphenyl containing alkaloids and autot synergism. Phytochemistry, 28(2):451~453
- O' Brien R D. 1966. Mode of Action of Insecticides. Ann Rev Entomol., 11:369
- Simmonds M S J, Blaney W M, Fellows L E. 1991. Behavioral and electrophysiological study of antifeedant mechanisms associated with polyhydroxy alkaloids. J chem Ecol., 16 (11): 3167~3196
- Smith B D. 1966. Effects of the plant alkaloid sparteine on the distribution of the aphid *Acyrtosiphon spartii*. Nature, 212:213~214

