

3-羟基, 12-羧基印楝素的制备、结构 鉴定及生物活性测定

张志祥¹, 程东美², 徐汉虹¹, 吴毓林³, 陈立³

(1 农药与化学生物学教育部重点实验室, 华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广东 广州 510642;
2 仲恺农业技术学院 植物保护系, 广东 广州 510225; 3 中国科学院 上海有机化学生命科学研究所以, 上海 200032)

摘要:对印楝素进行水解反应, 得到3-羟基, 12-羧基印楝素, 以浸叶喂食法研究了3-羟基, 12-羧基印楝素对小菜蛾 *Plutella xylostella*、斜纹夜蛾 *Spodoptera litura* 和棉铃虫 *Heliothis armigera* 的生物活性。结果表明, 在室温敞开体系贮存 15 d 后, 印楝素、印楝素干粉和印楝种子甲醇粗提物溶液中印楝素大部分降解, 但溶液仍对斜纹夜蛾幼虫具有良好的毒杀活性。处理后 24 和 48 h, 3-羟基, 12-羧基印楝素对斜纹夜蛾 3 龄幼虫的 AFC_{50} 值分别为 37.19 和 50.18 $\mu\text{g/mL}$ 。在 3 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后 24 h, 3-羟基, 12-羧基印楝素对小菜蛾 3 龄幼虫的拒食率为 46.69 %; 在 5 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后 24 h, 对棉铃虫 3 龄幼虫的拒食率为 75.65 %; 在 3 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后 72 h, 小菜蛾 3 龄幼虫的死亡率为 61.28 %; 在 5 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后 72 h, 棉铃虫 3 龄幼虫的死亡率为 47.65 %; 在 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后 72 h, 棉铃虫 3 龄幼虫的体质量下降率为 48.93 %; 在 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后 72 h, 斜纹夜蛾 3 龄幼虫的体质量下降率为 41.18 %。

关键词:印楝素; 3-羟基, 12-羧基印楝素; 生物活性

中图分类号: S482.39

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2007)03-0042-05

Isolation, Structure Identification and Bioassay of 3-Hydroxyl, 12-Carboxyl-Azadirachtin

ZHANG Zhi-xiang¹, CHENG Dong-mei², XU Han-hong¹, WU Yu-lin³, CHEN Li³

(1 Key Lab of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, Lab of Insect Toxicology, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China; 2 Department of Plant Protection, Zhongkai Agrotechnical College, Guangzhou 510225, China; 3 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Azadirachtin was decomposed with hydrolytic degradation and 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin was gained. Bio-activities of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin against *Plutella xylostella*, *Spodoptera litura* and *Heliothis armigera* were studied with leaf feeding method. Most azadirachtin decomposed stored at room temperature for 15 d, and the decomposed solution possessed a good toxicity against *S. litura*. AFC_{50} values of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin against 3rd instar larvae of *S. litura* were 37.19 and 50.18 $\mu\text{g/mL}$ treated for 24 and 48 h. The antifeedant rate of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin against 3rd instar larvae of *P. xylostella* was 46.69 % treated at mass concentration 3 $\mu\text{g/mL}$ for 24 h, while that of *H. armigera* was 75.65 % treated at mass concentration 5 $\mu\text{g/mL}$ for 24 h. Mortality of 3rd instar larvae of *P. xylostella* was 61.28 % treated with 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin at mass concentration 3 $\mu\text{g/mL}$ for 72 h. The mortality of 3rd instar larvae of *H. armigera* was 47.65 % treated with 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin at mass concentration 5 $\mu\text{g/mL}$ for 72 h. The mass reduced rate of 3rd instar larvae of *H. armigera* was 48.93 % treated with 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin at mass concentration 2 $\mu\text{g/mL}$ for 72 h, while that of *P. xylostella* was 41.18 % treated with 3-

收稿日期: 2006-12-07

作者简介: 张志祥(1974—), 男, 副教授, 博士; 通讯作者: 徐汉虹(1961—), 男, 教授, 博士, E-mail: hhxu@scau.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(20377015); 广州市科技计划项目(2006C13G0101); 华南农业大学校长基金(2004K004)

hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin at mass concentration 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ for 72 h.

Key words: azadirachtin; 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin; bio-activity

印楝 *Azadirachta indica* 是楝科楝属乔木,原产于印度次大陆^[1],具有杀虫、杀菌和杀线虫等多种生物活性。公元前 2000 年,印度文献记载了印楝对疟疾的疗效^[2]。1968 年联合国在一份报告中称印楝是“本世纪对当地居民的最大恩赐”,印楝被美国农业部誉为“可解决全球问题的树”。印楝素是印楝种仁中的主要杀虫活性成分,是当今世界公认的最优秀的生物农药之一^[3]。在田间药效试验和室内毒力测定中发现,印楝素及印楝素杀虫剂中的印楝素大部分已降解,甚至检测不到,却依然对害虫表现出良好的毒力和防治效果。为了明确印楝素部分降解产物的生物活性,更好地指导研究和生产应用,笔者对印楝素进行了降解反应,得到 3-羟基, 12-羧基印楝素,并对该化合物的生物活性进行了具体研究。

1 材料与方法

1.1 供试材料

印楝素 (azadirachtin): $w = 96.8\%$; 印楝种子甲醇抽提物 (neem seed methanol extract): w (印楝素) = 1.02% ; 印楝素干粉 (azadirachtin dried powder): w (印楝素) = 11.08% ; 3-羟基, 12-羧基印楝素: $w = 95.5\%$ 。均由华南农业大学昆虫毒理研究室自制。本文所述印楝素均指印楝素 A。

1.2 供试昆虫

斜纹夜蛾 *Spodoptera litura*: 从广州市郊的芋头叶、芥蓝叶或花椰菜上采集斜纹夜蛾卵块,低龄虫以芋头叶饲养,高龄虫以木薯叶饲养。小菜蛾 *Plutella xylostella*: 从华南农业大学试验农场的芥蓝或甘蓝上采回小菜蛾的蛹,放入养虫室内的纱笼中,放入 φ 为 10% 的蜂蜜。在装有珍珠岩的瓷盘 (30 cm $\times$ 20 cm $\times$ 5 cm) 中播菜心种子,苗长至约 3 cm 高时,放入笼中供小菜蛾成虫产卵,24 或 48 h 后取出。棉铃虫 *Heliothis armigera*: 室内用人工饲料饲养。

1.3 试验方法

1.3.1 印楝素冷贮及室温贮存 将印楝素、印楝素干粉及印楝种子甲醇抽提物分别用适量的 φ 为 50% 的甲醇水溶液溶解,将溶解液均分为 2 份。1 份置于烧杯中,于室内 (8 月,广州) 敞口贮存,每天将溶液振荡 5 次,定期向溶液中加入 φ 为 50% 的甲醇水溶液,将溶液体积定容至贮前水平;另 1 份于冰箱冷藏柜 ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中密闭冷冻贮存。各设 3 个重复。

15 d 后,用 HPLC 检测各样品中印楝素的含量,测定各个样品溶液浸叶处理对斜纹夜蛾 3 龄幼虫的毒杀活性。HPLC 检测条件: 流动相的 V (乙腈): V (水) 分别为 40: 60 (进样后 0 ~ 3 min)、30: 70 (进样后 3 ~ 9 min)、100: 0 (进样后 9 ~ 13 min)、40: 60 (进样后 13 ~ 15 min),紫外检测器检测波长 217 nm,色谱柱为 C_{18} 反相柱,流速 1 mL/min,进样量 10 μL 。

1.3.2 降解反应 144 mg 印楝素溶于 10 mL 甲醇中,加入 100 mg K_2CO_3 ,磁力搅拌,以薄层层析 (TLC) 跟踪直至原材料消失。反应完毕后,加入 NH_4Cl 溶液,将 pH 调至中性,用旋转蒸发仪减压蒸干,硅胶柱层析分离产物。

1.3.3 反应产物的分离纯化与结构鉴定 采用硅胶柱层析 [玻璃层析柱 (30 cm $\times$ 1 cm), 硅胶 H (200 ~ 300 目)] 分离及纯化反应产物。流动相为 V (氯仿): V (甲醇) = 10: 1。TLC 展开剂为 V (氯仿): V (甲醇) = 6: 1。将原料印楝素和降解产物同时进行核磁共振分析,得到两者的 ^1H NMR 数据,通过比较分析,确定降解产物的结构。

1.3.4 拒食活性测定 参考张兴等^[4]和吴文君^[5]方法。选取洁净的甘蓝叶片 (小菜蛾和斜纹夜蛾幼虫用) 或烟草叶片 (棉铃虫幼虫用),用打孔器 ($d = 19\text{ mm}$) 打出叶碟,将叶碟在供试药液中浸 2 s 后取出,放在洁净的台面上自然晾干,然后将叶碟置于垫有保湿滤纸的培养皿中,每皿 3 片叶、1 头虫,每药剂处理各设 10 个重复。以 φ 为 50% 的丙酮水溶液为对照。处理完毕后将培养皿置于 (25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 养虫室中,24 和 48 h 后用叶面积测定仪 (LI-3000) 调查取食情况。拒食率 = (对照组取食叶面积 - 处理组取食叶面积) / 对照组取食叶面积 $\times 100\%$ 。

1.3.5 对小菜蛾和斜纹夜蛾幼虫的毒杀效果测定 将化合物配成所需浓度,用 φ 为 50% 的丙酮水溶液作对照。处理方法同 1.3.4。每浓度设 3 个重复。每皿 10 头虫。72 h 后调查供试昆虫的死亡情况。按 Abbott 公式计算校正死亡率^[6]。

1.3.6 对棉铃虫和斜纹夜蛾幼虫体质量的影响 将药剂用 φ 为 50% 的丙酮水溶液配到供试浓度。处理方法同 1.3.4。在每个培养皿中放入均匀一致的 2 头棉铃虫或斜纹夜蛾 3 龄幼虫。每处理 10 个重复,以 φ 为 50% 的丙酮水溶液为对照。幼虫放入前及处理后 72 h 在电子天平上称体质量。

2 结果与分析

2.1 印楝素室温贮存后的降解情况及对斜纹夜蛾幼虫的毒杀活性

印楝素及印楝素干粉和印楝种子甲醇抽提物溶解于 φ 为50%的甲醇水溶液后,在室温敞开体系中的降解情况及冷贮和室温贮存溶液对斜纹夜蛾幼虫的毒杀活性结果见表1。从表1可以看出,溶于 φ 为50%的甲醇水溶液后,与冷冻贮存相比,在室温敞开体系贮存15 d,印楝素、印楝素干粉和印楝种子甲醇粗提物溶液中印楝素降解显著,降解率分别为72.37%、67.66%和52.38%。大部分印楝素降解后,溶液仍然对斜纹夜蛾3龄幼虫表现出良好的毒杀活性。冷贮15 d后,印楝素、印楝素干粉和印楝种子甲醇粗提物等溶液中印楝素质量浓度分别为10.35、5.01和2.52 $\mu\text{g/mL}$,处理斜纹夜蛾3龄幼虫72 h后,试虫死亡率分别为90.04%、87.56%和87.15%;室温敞开贮存15 d后,印楝素质量浓度分别为2.86、1.62和1.20 $\mu\text{g/mL}$,处理斜纹夜蛾3龄幼虫72 h后,试虫死亡率分别为79.94%、70.42%和73.33%。可见,在室温敞开体系贮存15 d后,印楝素大部分降解,但是溶液仍然具有良好的生物活性。

表1 印楝素室温贮存后的降解情况及对斜纹夜蛾3龄幼虫的毒杀活性

Tab. 1 Decomposition of azadirachtin stored in at room temperature and toxicity of decomposed solution against 3rd instar larvae *Spodoptera litura*

处理 treatment	贮存条件 condition	ρ (印楝素 aza.) ¹⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	降解率 ¹⁾ degraded rate/%	幼虫死亡率 ²⁾ mortality of larvae/%
印楝素	冷冻	10.35		90.04 $\pm$ 2.43 a
azadirachtin	室温	2.86	72.37	79.94 $\pm$ 4.39 b
印楝素干粉	冷冻	5.01		87.56 $\pm$ 2.86 a
aza. dried powder	室温	1.62	67.66	70.42 $\pm$ 1.47 c
印楝种子 甲醇抽提物	冷冻	2.52		87.15 $\pm$ 1.94 a
neem seed methand extract	室温	1.20	52.38	73.33 $\pm$ 2.85 bc

1) 贮存15 d的测定结果;2) 处理后72 h调查死亡率;同列数据后字母相同者示5%水平上差异不显著(DMRT法)

2.2 反应产物结构鉴定

为了研究印楝素部分降解产物的生物活性,本文对印楝素进行了水解反应,由于降解产物是与印

楝素结构比较类似的化合物,因此,本文将同时测出的降解产物与印楝素的核磁共振氢谱图进行比较,并与John^[7]和Kraus^[8]报道印楝素核磁共振氢谱进行对比,结果(表2)表明该产物为3-羟基,12-羧基印楝素,其结构式为:

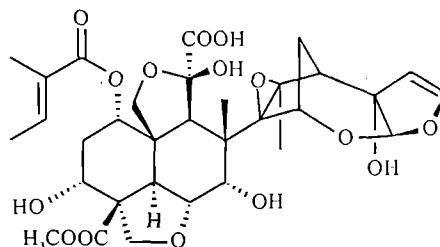


表2 3-羟基,12-羧基印楝素的¹H NMR数据

Tab. 2 ¹H NMR data of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin

质子 proton	δ	质子 proton	δ
H-1	4.73 dd (2.4, 2.4)	H-18	2.00 s
H-2 α	2.35 m	H-19 α	3.61 d (9.6)
H-2 β	1.91 m	H-19 β	4.07 d (9.0)
H-3	4.12 m	H-21	5.66 s
H-5	3.17 d (12.0)	H-22	5.06 d (2.4)
H-6	4.03 dd (12.0, 2.7)	H-23	6.46 d (2.4)
H-7	4.69 d (2.4)	H-28	3.76 d (6.3), 4.12 d (6.3)
H-9	2.99 br s	H-30	1.69 s
H-15	4.49 d (3.3)	OCH3	3.76 s
H-16 α	1.61 m	3'	6.94 m
H-16 β	1.28 d (13.2)	4'	1.84 br d (7.2)
H-17	2.32 d (6.6)	5'	1.91 br s

2.3 3-羟基,12-羧基印楝素拒食活性测定

3-羟基,12-羧基印楝素对斜纹夜蛾幼虫的拒食活性试验结果见表3。从表3可见,3-羟基,12-羧基印楝素对斜纹夜蛾3龄幼虫具有良好的拒食活性,处理后24和48 h, AFC_{50} 值分别为37.19和50.18 $\mu\text{g/mL}$,但活性明显低于印楝素。

3-羟基,12-羧基印楝素对小菜蛾和棉铃虫幼虫的拒食活性试验结果见表4。从表4可见,3-羟基,12-羧基印楝素对小菜蛾和棉铃虫3龄幼虫具有较好的拒食活性,但活性明显低于印楝素。3-羟基,12-羧基印楝素在3 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后24 h,对小菜蛾3龄幼虫的拒食率为46.69%;在5 $\mu\text{g/mL}$ 的剂量下处理后24 h,对棉铃虫3龄幼虫的拒食率为75.65%。

表 3 3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素对斜纹夜蛾 3 龄幼虫拒食活性测定
Tab.3 Antifeedant activity of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin against 3rd instar larvae of *S. litura*

处理 treatment	t/h	毒力回归方程 antifeedant activity regress equation	AFC ₅₀ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	95% 置信限 limits distance	相关系数 correlation coefficient
3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素	24	$y = 2.697\ 7 + 1.466\ 1x$	37.19	30.90 ~ 44.76	0.987 0
3-hydroxyl, 12-carboxyl-aza.	48	$y = 2.134\ 5 + 1.685\ 1x$	50.18	42.15 ~ 59.73	0.980 5
印楝素	24	$y = 5.069\ 0 + 1.177\ 7x$	0.87	0.51 ~ 1.50	0.988 1
azadirachtin	48	$y = 4.872\ 0 + 0.496\ 7x$	1.81	0.86 ~ 3.83	0.991 8

表 4 3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素对小菜蛾和棉铃虫 3 龄幼虫拒食活性¹⁾
Tab.4 Antifeedant activity of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin against 3rd instar larvae of *P. xylostella* and *H. armigera*

处理 treatment	小菜蛾 <i>P. xylostella</i>			棉铃虫 <i>H. armigera</i>		
	ρ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均取食面积 ave. leaf area/mm ²	拒食率 antifeedant rate/%	ρ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均取食面积 ave. leaf area/mm ²	拒食率 antifeedant rate/%
对照 control		22.30 ± 2.36 a			154.84 ± 30.16 a	
印楝素 azadirachtin	3	3.27 ± 1.96 c	85.33	5	7.89 ± 4.51c	94.90
3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素 3-hydroxyl, 12-carboxyl-aza.	3	11.89 ± 1.35 b	46.69	5	37.70 ± 16.17 b	75.65

1) 表中数据为处理后 24 h 的测定结果;同列数据后字母相同者,表示在 5 % 水平上差异不显著(LSD 法).

2.4 对小菜蛾和棉铃虫幼虫的毒杀活性测定

3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素对小菜蛾和棉铃虫幼虫的毒杀活性试验结果见表 5. 从表 5 中可见,3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素对小菜蛾和棉铃虫 3 龄幼虫具有较好的毒杀活性,在 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的剂量下处理后 72 h,小菜蛾 3 龄幼虫的死亡率为 61.28%;在 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的剂量下处理后 72 h,棉铃虫 3 龄幼虫的死亡率为 47.65%.

2.5 对棉铃虫和斜纹夜蛾幼虫体质量的影响

3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素对棉铃虫和斜纹夜蛾幼虫体质量影响的试验结果见表 6. 从表 6 可以看出,3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素可以显著降低棉铃虫和斜纹夜蛾幼虫体质量,在 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的剂量下处理后 72 h,棉铃虫 3 龄幼虫的体质量下降率为 48.93%;在 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的剂量下处理后 72 h,斜纹夜蛾 3 龄幼虫的体质量下降率为 41.18%.

表 5 3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素对小菜蛾和棉铃虫 3 龄幼虫毒杀活性测定¹⁾
Tab.5 Toxicity of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin against 3rd instar larvae of *P. xylostella* and *H. armigera*

处理 treatment	小菜蛾 <i>P. xylostella</i>			棉铃虫 <i>H. armigera</i>		
	ρ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均死亡率 ave. mortality/%	校正死亡率 revised mortality/%	ρ / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均死亡率 ave. mortality/%	校正死亡率 revised mortality/%
对照 control		2.92 ± 1.72 c			4.11 ± 1.68 c	
印楝素 azadirachtin	3	90.70 ± 2.89 a	90.42	5	99.09 ± 0.91 a	99.05
3 - 羟基, 12 - 羧基印楝素 3-hydroxyl, 12-carboxyl-aza.	3	62.41 ± 2.04 b	61.28	5	49.80 ± 3.44 b	47.65

1)表中数据为处理后 72 h 的测定结果;同列数据后字母相同者表示在 5% 水平上差异不显著(LSD 法)

表6 3-羟基, 12-羧基印楝素对棉铃虫和斜纹夜蛾3龄幼虫体质量的影响¹⁾Tab. 6 Effect of 3-hydroxyl, 12-carboxyl-azadirachtin on mass of 3rd instar larvae of *H. armigera* and *S. litura*

处理 treatment	棉铃虫 <i>H. armigera</i>			斜纹夜蛾 <i>S. litura</i>		
	$\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均体质量 ave. larva mass/g	体质量降低率 reduce rate of mass/%	$\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均体质量 ave. larva mass/g	体质量降低率 reduce rate of mass/%
对照 control		0.102 4 $\pm$ 0.009 1 a			0.272 7 $\pm$ 0.031 9 a	
印楝素 azadirachtin	0.8	0.015 4 $\pm$ 0.001 3 c	84.96	1.0	0.137 4 $\pm$ 0.018 1 c	49.61
3-羟基, 12-羧基印楝素 3-hydroxyl, 12-carboxyl-aza.	2.0	0.052 3 $\pm$ 0.008 2 b	48.93	1.0	0.160 4 $\pm$ 0.015 7 b	41.18

1)表中数据为处理后72 h的测定结果;同列数据后字母相同者,表示在5%水平上差异不显著(LSD法)

3 讨论

3-羟基, 12-羧基印楝素是印楝素的水解产物,是分别将印楝素 C₁₂ 和 C₃ 位的酯水解成甲酸和羟基后的产物,与印楝素相比,其活性明显降低,但仍然对小菜蛾、斜纹夜蛾和棉铃虫幼虫表现出良好的拒食活性或毒杀活性,同时该产物提高了水溶性。

印楝素水解产物具有良好的生物活性,这在印楝素杀虫剂的应用中具有重要的意义。在农田系统,印楝素容易氧化降解和水解,一般在施药后5 d,印楝素即完全降解,但是印楝素杀虫剂仍能对害虫表现出良好的防治效果,可能是印楝素降解产物的活性发挥了重要作用。因此,在实际生产应用中,仅以印楝素来研究印楝素杀虫剂的残留动态或评价其防效是有一定局限性的。

与印楝素相比,印楝素水解产物具有更好的水溶性,在有水的情况下具有更好的稳定性,这对于指导印楝素农药剂型的研究具有非常积极的意义。由于印楝素中含有4个酯键,在偏酸或偏碱性的水中均易降解^[9],因此,在制剂研究中,对水分含量的要求较高,对pH也有特定的要求,同时,为了提高印楝素的稳定性,往往要在制剂中加入一系列的稳定剂,这极大提高了印楝素制剂的生产成本,哪怕是乳油制剂也是如此。同时,也使印楝素水基型制剂难以达到商品化应用的要求。由于印楝素难溶于水,以颗粒剂的形式施于土壤,印楝素的移动性和渗透性较差,这就导致印楝素的有效利用率不高^[10]。

在冷冻贮存试验中,印楝种子甲醇抽提物的溶液中印楝素质量浓度为2.52 mg/L,印楝素干粉的溶液中印楝素质量浓度为5.01 mg/L,而印楝素溶液中印楝素质量浓度为10.35 mg/L,然而处理后72 h,三者对斜纹夜蛾幼虫的毒杀活性差异不显著。这是由于印楝种子甲醇抽提物和印楝素干粉中活性成分较多,其他活性成分也具有良好的杀虫活性,各种活性成分之间具有良好的协同作用,所以,两者虽然印楝素含量较低,但在试验中表现出相当的杀虫活性。这

对印楝素杀虫剂的生产具有良好的指导意义^[11]。

总之,印楝素的降解对印楝素纯品、印楝素干粉和印楝种子甲醇提取物的活性没有决定性的影响,这对印楝素杀虫剂的研究和应用均具有指导意义^[11]。

参考文献:

- [1] TEWARI S N, NAYAK M. Activity of four-plant leaf extracts against three fungal pathogens of rice[J]. Tropical Agric(Trinidad), 1991, 68: 373-375.
- [2] DHAWAN B N, PATNAIK J K. Pharmacological studies for therapeutic potential[M]//RANDHAWA N S, PARMAR B S, Neem Research and Development. India: Society of Pesticide Science. 1993:242-249.
- [3] 张志祥, 程东美, 田永清, 等. 印楝、印楝杀虫剂与生态环境[J]. 科技导报, 2004, 2:56-59.
- [4] 张兴, 赵善欢. 国产印楝树皮中印楝素测试初报[J]. 西北农业大学学报, 1992, 20(4):91-94.
- [5] 吴文君. 昆虫拒食剂的生物测定方法[J]. 昆虫知识, 1988, 25(6):365-367.
- [6] 徐汉虹, 张志祥, 程东美, 等. 茛菪素类似物对斜纹夜蛾的生物活性研究[J]. 华中农业大学学报, 2000, 16(6): 543-546.
- [7] JOHN N B, HOWARD B B, PHILIP S J, et al. An X-ray crystallographic mass spectroscopic and NMR study of the limonoid antifeedant azadirachtin and related derivatives[J]. Tetrahedron, 1987, 43(12): 2805-2815.
- [8] KRAUS W. Structure determination by NMR of azadirachtin and related compounds from *Azadirachta indica* A. Juss (Meliaceae)[J]. Tetrahedron, 1987, 43(12):2817-2830.
- [9] 荣晓东, 徐汉虹, 赵善欢, 等. 植物性杀虫剂印楝的研究进展[J]. 农药学报, 2000(2): 9-14.
- [10] 张志祥, 程东美, 徐汉虹. 印楝素及其类似物在植物中的系统性分布[J]. 广东农业科学, 2007(1): 48-50.
- [11] 张志祥, 程东美, 徐汉虹, 等. 22,23-二氢印楝素A和2',3',22,23-四氢印楝素A的生物活性测定[J]. 华中农业大学学报, 2007, 26(2): 182-185.

【责任编辑 李晓卉】