

# 植物源光活化毒素的研究与新农药开发

徐汉虹, 鞠 荣

(华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广东 广州 510642)

摘要: 植物源光活化农药作用机理独特, 在光照下能显著提高杀虫、抑菌、除草的生物活性, 在发挥作用的同时自身降解, 被誉为绿色农药. 光活化农药现已成功地用于防治卫生害虫, 通过结构改造和新剂型开发用于农业病、虫、草害的防治是未来的发展趋势. 本文结合作者十多年的研究, 总结了植物源光活化毒素的研究进展和光活化农药的开发与应用概况, 并提出了自己的观点和见解.

关键词: 植物源农药; 光活化毒素; 研究与应用

中图分类号: S482.39

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)04-0100-06

光活化现象的发现最初是在人及家畜身上, 当人们接触某些植物的汁液, 在光照下会导致皮炎, 家畜在采食了某些植物后, 在光照下也会发生皮肤病变, 导致此现象的代表植物有芸香科的芸香(*Ruta graveolens*)和白藜(*Dictamnus dasycarpus*), 蒺藜科的刺蒺藜(*Tribulus terrestris*)等<sup>[1]</sup>. 后来人们发现一些植物次生物质在光照条件下对害虫的毒效可提高几倍、几十倍甚至上千倍, 显示出光活化特性. 这类植物次生代谢物我们称之为光活化毒素或光敏毒素. 1900年, 德国人 Oscar Raab 证明吡啶在可见光下可杀死草履虫<sup>[2]</sup>, 从此开始了对光敏生物学的研究. 但人们真正有意识地利用光敏毒性去防除害虫始于上世纪 70 年代末<sup>[3]</sup>, 加拿大和美国着力于研究光活化杀虫植物, 并从菊科(Asteraceae)植物中分离出光敏化合物—— $\alpha$ -三联噻吩( $\alpha$ -terthienyl,  $\alpha$ -T), 其在光照下对埃及伊蚊(*Aedes aegypti*)幼虫的致死效力比在黑暗中提高 40 倍. 同时在美国和加拿大一些地区, 商品化的光活化杀虫剂也已开始应用<sup>[4]</sup>. 除此之外, 光敏生物学的研究已拓展到多个方面, 诸如抑菌、除草、抗病毒及组织培养等.

## 1 光活化毒素种类及其分布

植物源光活化毒素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(表 1)<sup>[5]</sup>.

### 1.1 呋喃香豆素类

至少发现 8 个科的植物能代谢合成呋喃香豆素

化合物. 呋喃香豆素为伞形科和芸香科特征性次生代谢产物, 已鉴定出结构的超过 200 个, 如补骨脂灵(psoralen)、花椒毒素(xanthotoxin)、香柠檬烯(bergapten)、异茴芹素(isopimpinellin)、当归根素(angelicin)、茴芹素(pimpinellin)等. 由呋喃香豆素衍生的呋喃并色酮类化合物凯林(khellin)和齿阿米素(visnagin)是重要的植物源光活化毒素.

表 1 植物光活化毒素化合物的分布<sup>D)</sup>

Tab. 1 Distribution of botanical photo-activated pesticides

科名 families	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
伞形科 Apiaceae	+					+			+	
五加科 Analiaceae	+								+	
菊科 Asteraceae	+	+				+			+	+
莎草科 Cyperaceae		+	+							
大戟科 Euphorbiaceae	+							+		
豆科 Fabaceae	+	+				+				
百合科 Liliaceae		+								
金丝桃科 Hypericaceae				+						
桑科 Moraceae		+								
兰科 Orchidaceae							+			
蓼科 Polygonaceae			+	+					+	
茜草科 Rubiaceae			+					+		
芸香科 Rutaceae	+	+	+		+	+	+	+	+	
茄科 Solanaceae	+	+				+			+	
蒺藜科 Zygophyllaceae			+						+	

D) I. 多炔类, II. 乙酰苯类, III.  $\beta$ -吡啶生物碱, IV. 稠环醌类, V. 呋喃色酮, VI. 呋喃香豆素, VII. 呋喃喹啉生物碱, VIII. 异喹啉生物碱, IX. 木酚素类, X. 噻吩类

呋喃香豆素类化合物处理昆虫, 昆虫表现出抑制生长发育和拒食活性. 当亚热带粘虫(*Spodoptera*

收稿日期: 2003-04-10

作者简介: 徐汉虹(1961-), 男, 教授, 博士.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39320005 和 39870437); 广东省自然科学基金资助项目(960429); 中华农业科教基金

人才基金项目(98-03-B06)

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

*eridania*)取食含有花椒毒素的饲料时经紫外光照射后,表现出生长发育受到抑制,不能完成生活周期等。

### 1.2 多炔类与噁吩类

多炔类化合物广泛分布于高等植物的菊科、伞形科、五加科等 19 个科中。所有菊科植物都能合成多炔类化合物<sup>[6]</sup>,多炔类和噁吩类是菊科植物的特征性天然产物。从菊科植物猪毛蒿(*Artemisia sari-a*)的精油中分离出 92 种成分,其光活化杀虫成分为茵陈二炔(*capillene*)<sup>[7]</sup>。噁吩类化合物主要分布在菊科植物的万寿菊属(*Tagetes*)、蓝刺头属(*Echinops*)、鲤肠属(*Eclipta*)及其他一些属的个别种中。从菊科植物中分离出的  $\alpha$ -三联噁吩和 7-苯基-2,4,6-庚三炔(*phenylheptatriyne*, PHT)是 2 种非常重要的植物源光活化杀虫毒素。菊科植物鲤肠(*Eclipta prostrata*)、孔雀草(*Tagetes patula*)和深裂刺头菊(*Cousinia dissecta*)提取物中具光活化作用的也主要是噁吩类化合物<sup>[8-10]</sup>。 $\alpha$ -T 是菊科植物中普遍存在的一种化学物质,万寿菊(*Tagetes erecta* L.)根中含量较多<sup>[11]</sup>,从万寿菊石油醚萃取物中还分离到另外 2 种活性成分,分别为 5-(3-丁烯-1-炔基)-2,2'-联噁吩和 5-(4-羟基-1-丁炔基)-2,2'-联噁吩<sup>[9]</sup>。

### 1.3 生物碱类

具有光敏毒性的生物碱分布于约 26 种植物中<sup>[12]</sup>。主要类型有吡喃喹啉生物碱和哈尔满生物碱。Amason 等<sup>[13]</sup>发现  $\beta$ -咔啉( $\beta$ -carbolines)和哈尔满(harman)对伊蚊(*Aedes atropalpus*)幼虫和鼠卵巢细胞有光活化致毒作用。

吡喃喹啉生物碱如白藜碱(ditamine)和茵芋碱(skimmianine)主要分布在芸香科植物中。哈尔满或  $\beta$ -咔啉主要对细菌、真菌具有光活化毒杀作用,对昆虫的光活化毒性有待进一步研究。

### 1.4 稠环醌类

具有光活化致毒作用的醌类化合物主要有金丝桃素(hypericin),尾孢菌素(cercosporin)和竹红菌素(hypocrellin)等。

金丝桃素主要存在于金丝桃属植物中,金丝桃素除了对伊蚊具有光活化毒杀作用外,对植食性昆虫也表现出光活化致毒作用。Knox 等报道用提纯的金丝桃素饲喂烟草天蛾(*M. sexta*)幼虫,当用白荧光灯(波长 500~600 nm, 20 W·m<sup>-2</sup>)照射处理时,表现出显著的光活化毒杀作用。

尾孢菌素首先从大豆病原菌分离出来,现在可以大量从尾孢菌和受尾孢菌感染的植物中得以分离。竹红菌素是从肉座菌科竹红菌中分离出来的一

种光敏剂,分为竹红菌甲素(hypocrellin A)和竹红菌乙素(hypocrellin B)。该类化合物主要以产生单线态氧而引起毒性效应,主要用于光动力皮肤病的治疗。

### 1.5 其他光活化毒素化合物

苯并呋喃(benzofurans)和苯并吡喃(benzopyrans)是由乙酰苯衍生的化合物,是有效的昆虫拒食剂和抗保幼激素剂<sup>[14]</sup>。Aregullin 发现这类天然衍生物也具有对真菌的光活化抑制作用。从高等植物中分离出近 2 000 种苯并呋喃和苯并吡喃化合物,主要分布在菊科植物的向日葵族中。

去甲二氢愈创木酸(nordi hydroguaiareti acid, NDGA)是发现的第一个木酚类光活化毒素,存在于三指拉端阿(*Larrea tridentata*)植物中,这种植物分布在北美沙漠地带。

## 2 光活化毒素的作用机理

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。

Golnick 提出 2 种光敏氧化的机理,即类型 I 和类型 II 机理。在类型 I 中,光活化毒素吸收光子后受到激发,首先升至受激单重态,然后系间窜越至受激三重态,底物与激发态(单重态或三重态)的光敏化合物反应,通过氢原子或电子转移,分别产生自由基与自由基离子,自由基与氧反应生成氧化产物;在类型 II 中,光敏化合物起初同类型 I 一样以相同方式吸收和激发生成激发态,激发态的光敏化合物将能量转移至基态氧生成单重态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>),然后单重态氧与底物反应形成氧化产物。类型 I 和类型 II 反应处于竞争状态,影响竞争的因子包括氧的浓度、底物的反应性和激发态、光敏剂种类、底物浓度、单线态生存期等<sup>[15]</sup>。

根据光氧化的类型 I 和类型 II 机理,光敏剂对生物的光活化毒杀效应又可分为光动力学反应和光诱发遗传毒性反应。大多数类型 II 光敏剂利用光活化能量催化氧分子形成<sup>1</sup>O<sub>2</sub>,<sup>1</sup>O<sub>2</sub>以生物膜为攻击靶标,引起膜上不饱和脂肪酸、甾醇、蛋白质的氨基酸残基的氧化作用,造成膜结构与功能的破坏。这一反应过程需氧的参与,称为光动力反应。而大多数类型 I 光敏剂受光激活后,通过氢原子和电子转移,产生自由基和自由基离子,在细胞内与 DNA 形成共价加合物,干扰 DNA 复制与 RNA 转录,产生遗传毒性。该反应在形成具有毒性的中间产物时不需氧的参与,称为光诱发毒性反应。

光活化毒素主要作用于昆虫体内的生物膜及膜上的酶系统. 许多研究表明, 细胞的所有结构和组分都可因光动力作用而受到破坏, 包括细胞器、细胞膜和各种生物大分子. 细胞的破坏始于细胞膜的渗透性发生改变, 造成细胞内代谢紊乱, 最终导致整个细胞死亡. Mintzer<sup>[16]</sup>研究了胆固醇类似物(6-photoc-holesterol)在生物膜上的光活化行为特点. 光活化毒杀效应表现为对昆虫表皮和中肠的破坏, 对生长发育的抑制及羽化的影响, 包括形态畸形、发育阻滞、生殖力下降、性比失衡等.

噻吩类化合物主要表现为 II 型光动力学作用. 在光照下,  $\alpha$ -T 造成埃及伊蚊幼虫虫体组织内脂的过氧化作用, 同时组织中总的谷胱甘肽(GSH, 真核细胞中的防御物质)及还原性 GSH 的含量增加, GSH 氧化酶活性提高,  $\alpha$ -T 对细胞膜产生了氧化损伤<sup>[17]</sup>. 进一步研究发现,  $\alpha$ -三联噻吩同时还存在另一种作用机制, 即 I 型光动力学作用机制. 用  $\alpha$ -三联噻吩在光照下处理淡色库蚊 4 龄幼虫, 试虫组织内活性氧自由基总浓度增加, 同时幼虫保护酶系中 SOD(超氧化物歧化酶)的活性降低, 这说明  $\alpha$ -三联噻吩也可以通过电子转移产生自由基破坏细胞结构<sup>[18, 19]</sup>.

在近紫外光作用下,  $\alpha$ -三联噻吩能抑制菜粉蝶(*Pieris rapae*)、斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*)、小菜蛾(*Plutella xylostella*)的 SOD、POD(过氧化物酶)和 CAT(过氧化氢酶)活体活性, 也能抑制小菜蛾 SOD 离体活性<sup>[18, 19]</sup>. 用  $\alpha$ -三联噻吩点滴处理菜粉蝶 5 龄幼虫, 其胸部表皮出现比较多的空腔. 在紫外光照射下,  $\alpha$ -三联噻吩还能抑制乙酰胆碱酯酶的活力, 用 0.8 mg/L 的  $\alpha$ -三联噻吩处理白纹伊蚊 4 龄幼虫, 酶的活性抑制率为 50%, 蛹大部分不能羽化, 并出现死蛹, 蛹体发黑<sup>[11]</sup>. 近来研究还发现, 活性氧可导致依赖 NADP<sup>+</sup> 的异柠檬酸脱氢酶的失活<sup>[20]</sup>. 茵陈二炔  $1 \times 10^{-3}$  和  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度在光照下处理赤拟谷盗, 15 min 后胆碱酯酶的活性只及空白对照的 59.0% 和 80.7%. 用茵陈二炔处理的斜纹夜蛾幼虫, 血淋巴中酯酶的活性受到强烈抑制<sup>[7]</sup>.

用作除草剂的光敏剂, 如吡啶基苯基醚<sup>[21]</sup>等, 这一类合成化合物作用机理属于类型 II. 单重态氧引起色素白化或细胞膜的过氧化, 导致细胞的死亡. 它主要有 2 个靶标, 一是抑制胡萝卜素的形成和类胡萝卜素的合成, 使植物白化; 二是阻断叶绿素的合成.

### 3 光活化毒素的构效关系及其合成

光活化杀虫毒素具有特殊的结构, 研究其结构

与活性的关系, 对于新农药的创制有重要的意义. 在研究  $\alpha$ -T 的类似物及衍生物对伊蚊幼虫的光活化毒力时发现: 1) 在甲基取代物中, 只有单甲基取代的活性增强, 而双甲基取代的活性比  $\alpha$ -T 降低一个数量级; 2) 碘取代明显降低活性, 且取代数越多, 活性越低; 3) 中间噻吩环被取代, 活性稍降, 而吡啶环取代物则降低很多<sup>[22]</sup>.

Marles 等<sup>[23]</sup>评价了 41 种天然合成的  $\alpha$ -T 衍生物对埃及伊蚊(*Aedes atropalpus*)幼虫的光活化毒力, 发现 17 种化合物相当高效. 定量结构-活性分析(QSAR)发现其构效关系有如下特点: 1) 大多数高效的化合物是单取代物, 即只有一个较小的取代基(如-CH<sub>3</sub>, -CN, -CHO), 而双取代使活性降低. 2) 卤素取代活性随取代基增大而递减. 3) 脂肪族侧链的长度增加会降低活性, 但酸或醇侧链的延长则增加活性.

$\alpha$ -三联噻吩是较早发现的具有杀虫活性的光敏化合物, 具有独特的结构, 以其为先导物现已合成一系列类似物或衍生物, 包括  $\alpha$ -T 和其 2-甲基取代的 2 种产品在内已超过 50 种. 其中, 氰基- $\alpha$ -三联噻吩在光照下对埃及伊蚊幼虫的致死效力比在黑暗中提高 80 倍. 多炔类化合物的仿生合成, 包括茵陈二炔在内已达十几个, 毒理学研究表明, 该系列化合物对昆虫具有产卵忌避、拒食、触杀和光活化毒杀作用<sup>[24]</sup>. 其中, 合成新化合物 1-苯基-4-(3, 4-亚甲基二氧)苯基丁二炔对致倦库蚊幼虫和棉红蜘蛛(*Tetranychus telarus*)具有显著的光活毒杀效应, 光照与未光照条件下, 毒杀蚊幼虫的 LC<sub>50</sub>值分别为 0.346 9 和 8.888 9  $\mu$ g/L, 光照能提高活性 25.62 倍, 杀虫活性比茵陈二炔本身高出 20 倍<sup>[25, 26]</sup>.

作者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<sup>[27, 28]</sup>. 这一条光活化杀虫剂的合成思路给人们以新的启迪.

### 4 光活化毒素的生物诱导合成

光活化毒素在植物各组织器官中的分布不均

衡,根部含量较高,推测植物根为这类化合物主要的合成部位。Ishimatu<sup>[29]</sup>将桔梗科半边莲属的植物山梗菜(*Lobelia sessilifolia*)的根进行组织培养,利用发根农杆菌(*Agrobacterium rhizogenes*)诱导出须根,分离出了几种多炔类化合物(lobetyol、lobetyolin和lobetyolinin)。Randolph等<sup>[30]</sup>对孔雀草进行组织培养并诱导生根,同时饲喂<sup>35</sup>S标记中间物,对植物体内噁吩类衍生物的合成进行了较深入地研究。

万寿菊的根部是合成 $\alpha$ -三联噁吩的活跃部位。以万寿菊幼嫩健壮无菌叶片为材料,与发根农杆菌R1601共培养,现已成功地诱导并建立起了万寿菊发根离体培养体系。利用HPLC分析,发现在万寿菊愈伤组织培养过程中,伴随着根的产生, $\alpha$ -三联噁吩的含量急剧上升,其含量在6.10~7.73  $\mu\text{g/g}$ <sup>[31]</sup>。

## 5 光活化毒素的应用

光活化毒素的应用主要集中于蚊虫、蝇类等卫生害虫的防治,用于农业害虫的防治还不多。噁吩类光敏化合物在防治蚊子幼虫方面获得了成功。多炔类化合物作为有害生物控制剂在加拿大已取得了专利保护,有些已商品化生产,如赤藓红B已被Hilonn-Davis化学公司注册。合成光敏毒剂,如荧光素(fluorescein)、曙红(eosin)、藻红(erythrosin B)、根皮红(photoxine B)、玫瑰红(rose bengal)等用作光活化农药防治蚊、蝇已有较广泛的应用。将藻红直接施到粪便上,每周1次,共5周,家蝇的成虫和幼虫的死亡率达90%,成蝇生殖力降低,卵大多不孵化。感染肠道线虫(*Gastrointestinal nematode*)的牛连续吃2d含藻红的饲料,其体内线虫会大量减少。

万寿菊根和花的提取物能很好地防治白纹伊蚊和致倦库蚊幼虫。用10.5 mg/L的万寿菊根甲醇索氏提取物处理致倦库蚊幼虫,6h后的死亡率分别为80%和58%,用0.25 mg/L的 $\alpha$ -三联噁吩处理致倦库蚊,药后4h的死亡率可达100%。用10 g/L万寿菊根甲醇提取物室外盆栽试验防治菜粉蝶,效果显著优于室内,施药后1、3和5d的校正虫口减退率分别为10.22%、56.76%和72.97%<sup>[11]</sup>。从菊科植物*Porophyllum gracile*和*P. nuderale*中提取的挥发性单萜类化合物(sabinene、myrcene和limonene)对欧洲玉米螟(*Ostrinia nubilalis*)幼虫的生长发育有影响,与 $\alpha$ -三联噁吩有协同作用<sup>[32]</sup>。

茵陈二炔具有较强的光活化杀虫活性,用该化合物点滴处理斜纹夜蛾幼虫,光照下幼虫发育停滞,5d后逐渐死亡。后又发现茵陈二炔对储粮害虫如赤拟谷盗(*Tribolium castaneum*)、谷蠹(*Rhizopertha do-*

*minica*)、黄粉甲(*Tenebrio molitor*)和麦蛾(*Sitotroga cerealella*)具有显著的繁殖抑制、杀卵及忌避作用<sup>[7]</sup>。崔德君<sup>[33]</sup>则详尽地研究了万寿菊粗提物和 $\alpha$ -T对小菜蛾的卵、幼虫和成虫的多种生物活性。研究发现,两者都对小菜蛾幼虫有拒食作用和生长发育抑制作用。万树青等<sup>[17]</sup>以茵陈二炔为母体合成了12个多炔类化合物,并对这些化合物的生物活性进行了广泛的测定。以菜粉蝶、亚洲玉米螟(*Ostrinia furnacalis*)、甘兰蚜(*Brevicoryne brassicae*)、米象(*Sitophilus oryzae*)等为试虫,筛选出化合物1-苯基-4-(3,4-亚甲基二氧)苯基丁二炔具有较高的光活毒性。

光活化毒素作为除草剂也做过许多研究,Rebeiz<sup>[34]</sup>曾做过大田实验,用光活化毒素来控制一些阔叶杂草和调节苹果树的落叶,喷洒含 $\delta$ -氨基乙酰丙酸和2,2-联吡啶的溶液,效果相当明显。 $\alpha$ -三联噁吩、1-苯基-4-(3,4-亚甲基二氧)苯基丁二炔也具有较好的除草活性,在一定范围内,随着紫外光照时间的延长,它们对稗草的生长抑制率增加。其中, $\alpha$ -三联噁吩质量浓度为10 ng/L,光照3h,茎长抑制率为97.33%,根抑制率为92.7%。猪毛蒿精油对稗草也显示出较高的抑制率,光照条件下,抑制率增加<sup>[35]</sup>。

白刺花(*Sophora vicifolia*)、珙桐(*Davidia involucrate*)、人血草(*Stylophorum lasiocarpum*)等植物中含有多种杀线虫活性成分。珙桐中含有的活性成分表现出多种光敏特性,有的活性显著降低,表现为光降解,有的活性显著提高,表现为光活化。其中,金丝桃甙对南方根结线虫(*Meloidogyne incognita*)和松材线虫(*Bursaphelenchus xylophilus*)有较强的光活化毒杀作用<sup>[36]</sup>。

植物源光活化毒素难以用于农田的原因主要是受环境影响比较大,施用到田间后,容易发生无效活化,即未进入虫体前就已活化降解,表现为持效期短,防效差。另外,有些昆虫种类,对光敏物质具有一定的适应能力,它们可通过迅速排泄和体内代谢途径,消解进入体内的杀虫剂,从而降低田间防治效果。因此,提高光活化杀虫剂的稳定性和靶向性是至关重要的问题。一方面通过加入抗紫外线剂、抗氧化剂或增效剂来提高持效期,并抑制昆虫体内的代谢酶活性,从而增加活化效能,提高杀虫效果;另一方面通过开发新剂型来达到防紫外线照射,提高稳定性和靶向性。

光活化杀虫剂纳米微胶囊,是将光活化杀虫毒素包裹于胶囊中,从而避免在昆虫体外遭受紫外光照射而激发。当纳米微胶囊进入昆虫体后,其囊壁中的多糖物质在昆虫体内快速消化降解,光活化毒素

被释放,并扩散开来,吸收紫外光受激发而产生光活化反应,破坏昆虫生物膜系统,导致害虫死亡.通过界面凝聚法现已成功地制备出 $\alpha$ -三联噻吩纳米悬浮剂,其对赤拟谷盗的光活毒性增加了5.66倍,稳定性大幅度提高.光活化杀虫剂的纳米化是一种减少光活化杀虫剂的无效降解、增强其活性的新方案,为利用光活化杀虫剂防治农业害虫进行了有益的探索.利用 $\alpha$ -三联噻吩与 $\beta$ -环糊精在一定的反应条件下制备出的 $\alpha$ -三联噻吩环糊精包合物新剂型,其稳定性和水溶性大大提高<sup>[37]</sup>.这一技术已申请了专利保护<sup>[38]</sup>.

## 6 小结

植物源光活化毒素种类繁多,分布广泛,可以杀虫、抑菌、除草、防病毒感染,是植物在自然界长期进化过程中自身防御的一种体现.由于其来源于植物次生代谢物,高效低毒,无残留,而且作用机理独特,不易产生抗药性,开发这一类杀虫剂不仅可以有效地控制有害生物的危害,而且能缓解大量化学合成农药带来的环境压力<sup>[39]</sup>.目前,除继续寻找新的光活化毒素化合物之外,着重于开发应用于大田防治农业害虫的光活化杀虫剂,包括新型光活化毒素的仿生合成,纳米微胶囊新剂型的开发,以及根据光动力学原理及单线态氧作用于生物分子靶标特点,设计新型毒性分子等.我国幅员辽阔,气候多样,杀虫植物资源十分丰富,开发植物光活化杀虫剂具有明显的优势.相信通过众多科研工作者的努力,真正对害虫高效、对环境无污染的这一绿色农药一定会发挥其应有的作用.

### 参考文献:

[1] 陈翼胜,郑 硕. 中国有毒植物[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 514-617

[2] SMITH K C. 光生物学[M]. 沈 恂等译. 北京: 科学出版社, 1984. 134-135.

[3] HEITZ J R. Development of photoactivated compounds as pesticides[A]. HEITZ J R, DOWNUM J R. Light-Activated Pesticides—A C S Symposium Series 339[C]. Washington: American Chemical Society, 1987. 1-21.

[4] 周卫平. 光敏杀虫剂——焰红染料B[J]. 农药译丛, 1998, 20(3): 24-27.

[5] 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—A C S Symposium Series 296[C]. Washington: American Chemical Society, 1986. 197-205.

[6] CHRISTENSEN L P. Review article number 56. acetylenes

and related compounds in Cynareae[J]. Phytochemistry, 1990, 29(9): 11-49.

[7] 徐汉虹. 植物精油对仓库害虫的活性与有效成分研究[D]. 广州: 华南农业大学, 1992.

[8] 王新国, 徐汉虹, 赵喜欢. 广东省光活化杀虫植物资源初探[J]. 广东农业科学, 2001, (1): 40-43.

[9] 王新国. 几种菊科植物光活化杀虫活性及有效成分研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2001.

[10] 王新国, 徐汉虹, 刘新清. 四种菊科植物中的 $\alpha$ -三联噻吩的含量测定及活性研究[J]. 华南农业大学学报, 2001, 22(2): 20-22.

[11] 乐海洋. 菊科植物对蚊虫和菜粉蝶的光活化活性研究[D]. 广州: 华南农业大学, 1995.

[12] ALLEN J R F, HOLMSTEDT B R. The simple  $\beta$ -carboline alkaloids[J]. Phytochemistry, 1980, 19(8): 1573-1582.

[13] ARNISON J T, PHILOGENE B J R, BERG C, et al. Phototoxicity of naturally occurring and synthetic thiophene and acetylene analogues to mosquito larvae[J]. Phytochemistry, 1986, 25(7): 1609-1611.

[14] BOWER W S. Toxicology of the precocenes[A]. COATS J R. Insecticide Mode of Action[C]. New York: Academic Press Inc, 1984. 403-427.

[15] FOOTE C S. Type and mechanisms of photodynamic action in light-activated pesticides[A]. HEITZ J R, DOWNUM J R. Light-Activated Pesticides—A C S Symposium Series 339[C]. Washington: American Chemical Society, 1987. 135-143.

[16] EVEN A M, WAARIS B L, JAN W, et al. Behavior of a photoactivatable analog of cholesterol, 6-photocholesterol, in model membranes[J]. FEBS Letters, 2002, 510: 181-184.

[17] HASSPIELER B M, ARNISON J T, DOWNE A E R. Modes of action of the plant-derived phototoxin( $\alpha$ -terthienyl) in three mosquito larvae[J]. Pestic Biochem Physiol, 1990, 29: 1-9.

[18] 蒋志胜. 光活化杀虫剂作用机理研究[D]. 广州: 华南农业大学, 1999.

[19] 蒋志胜, 尚稚珍, 万树青, 等. 光活化杀虫剂对斜纹夜蛾保护酶系统影响[J]. 浙江化工, 2000, (31): 100-102.

[20] LEE S M, HUN T L, PARK J W. Inactivation of NADP<sup>+</sup>-dependent isocitrate dehydrogenase by reactive oxygen species[J]. Biochimie, 2001, 83: 1057-1065.

[21] 唐有祺. 当代化学前沿[M]. 北京: 中国致公出版社, 1997. 430.

[22] ARNISON J T, PHILOGENE B J R, PETER M. Phototoxicity of naturally occurring and synthetic thiophene and acetylene analogues to mosquito larvae[J]. Phytochemistry, 1986, 25(7): 1609-1611.

- [ 23 ] MARLES R J, COMPADRE R L, COMPADRE C M, et al. Thiopenes as mosquito larvicides: structure toxicity relationship analysis [ J ]. *Pestic Biochem Physiol*, 1991, 41: 89—100.
- [ 24 ] 万树青. 多炔类化合物杀虫活性及其作用机理研究 [ D ]. 广州: 华南农业大学, 1998.
- [ 25 ] 万树青, 徐汉虹, 赵善欢, 等. 仿生合成聚乙炔类杀虫剂对几种储粮害虫生物测定的初步研究 [ J ]. *粮食储藏*. 1999, 28(4): 13—17.
- [ 26 ] 万树青, 徐汉虹, 赵善欢, 等. 光活化多炔类化合物对蚊幼虫的毒力 [ J ]. *昆虫学报*, 2000, 43(3): 264—270.
- [ 27 ] 徐汉虹, 胡 林, 张耀谋. 光活化杀虫剂氨基甲酸多炔苯基酯 [ P ]. 中国专利: 02149739 7, 2003—12—25.
- [ 28 ] 徐汉虹, 胡 林. 光活化杀虫剂氨基甲酸多联噁吩酯 [ P ]. 中国专利: 02149736 2, 2003—12—25.
- [ 29 ] ISHIMARU K, ARAKAWA H, YAMANAKA M, et al. Polyacetylenes in *Lobelia sessilifolia* hairy roots [ J ]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 365—369.
- [ 30 ] RANDOLPH R J A, JACOBS J M R, KONING E A H. Thiophene interconversions in *Tagetes patula* hairy-root cultures [ J ]. *Phytochemistry*, 1995, 38(5): 1 193—1 197.
- [ 31 ] 侯学文, 徐汉虹, 赵善欢. 产生光活化杀虫剂  $\alpha$ -三联噁吩的发根培养体系的建立 [ J ]. *广西植物*, 2000, 20(2): 177—180.
- [ 32 ] GABRIEL G, ANDRE B, JOHN T A. Volatile monoterpenes in *Porophyllum gracile* and *P. ruderale* (Asteraceae): identification, localization and insecticidal synergism with  $\alpha$ -terthienyl [ J ]. *Phytochemistry*, 1998, 49(2): 423—429.
- [ 33 ] 崔德君. 万寿菊粗提物对小菜蛾的生物活性和作用机制研究 [ D ]. 广州: 华南农业大学, 1997.
- [ 34 ] REBEZ C A, REDDY K N, NANDIHALLI U B, et al. Tetrapyrrole dependent photodynamic herbicides [ J ]. *Photochem-Photobiol*, 1990, 52(6): 1 099—1 117.
- [ 35 ] 杨淑娟. 植物源光活化毒素的除草作用机理研究 [ D ]. 广州: 华南农业大学, 2003.
- [ 36 ] 安玉兴. 珙桐等植物杀线虫活性成分及作用机理研究 [ D ]. 广州: 华南农业大学, 2003.
- [ 37 ] 胡 林. 鱼藤酮的稳定性研究及致细胞凋亡作用 [ D ]. 广州: 华南农业大学, 2003.
- [ 38 ] 徐汉虹, 胡 林.  $\alpha$ -三联噁吩环糊精衍生物包含物及其制备方法 [ P ]. 中国专利: 02149735 4, 2002—12—25.
- [ 39 ] 徐汉虹. 杀虫植物与植物性杀虫剂 [ M ]. 北京: 中国农业出版社, 2001. 1—34.

## Researches and Application of Botanical Photo-Activated Pesticides

XU Han-hong, JU Rong

(Lab. of Insect Toxicology, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** Botanical photo-activated pesticides were used as insecticides, fungicides and herbicides, whose activity could be increased notably under the sunlight. They were known as green pesticides because they acted as toxicity on pests, degraded itself simultaneously and had no contamination in environment. Photo-activated pesticides now have been applied in the control of hygiene pests successfully and the development tendency is to control the agricultural insects and weeds by modifying the molecule structure and developing the new formulation. Based on the results of researches for more than ten years, the developments and applications of botanical photo-activated pesticides were reviewed in this paper as well as new idea proposed.

**Key words:** botanical insecticides; photo-activated; researches and applications.

【责任编辑 周志红】