

柑桔提取物中主要成分的杀螨活性评价*

胡军华** 彭风格 王娟 周娜 王雪莲 姚廷山

(西南大学柑桔研究所/国家柑桔工程技术研究中心/西南地区果树科学观测实验站, 重庆 400712)

摘 要 【目的】研究柑桔提取物中主要杀螨活性成分, 为柑桔提取物作为杀螨剂的使用奠定基础。

【方法】采用乙醇、丙酮、乙酸乙酯、石油醚 4 种溶剂对北碚 447 的果皮与种子进行平行提取, 对 4 种提取物进行杀螨活性评价。对北碚 447 的果皮乙醇提取物和乙酸乙酯提取物进行 GC-MS 分析, 就其中主要成分进行杀螨活性评价, 确定主要杀螨活性成分。【结果】发现柑桔乙醇提取物的杀螨活性最高; 果皮提取物的杀螨活性高于种子; 果皮和种子乙醇和乙酸乙酯提取物通过 GC-MS 分析共鉴定出 35 种成分, 其中柠檬烯含量最高, 和柠檬醛、4-松油醇、芳樟醇占提取物含量的 85%以上; 柠檬烯杀螨活性高于柠檬醛、松油醇、芳樟醇、 β -蒎烯。【结论】柑桔提取物中主要的杀螨成分是柠檬烯、柠檬醛、4-松油醇、芳樟醇、 β -蒎烯, 以这些物质为主要有效成分的柑桔提取物类杀螨剂的研发具有重大意义。

关键词 柑桔提取物, 杀螨成分, 杀螨活性

Evaluation of the acaricidal activity of the main components of a citrus extract

HU Jun-Hua** PENG Feng-Ge WANG Juan ZHOU Na
WANG Xue-Lian YAO Ting-Shan

(Citrus Research Institute, Southwest University, National Citrus Engineering Research Center, Scientific Observing and Experimental Station of Fruit Tree Science, Southwest Region, Ministry of Agriculture, Chongqing 400712, China)

Abstract [Objectives] The acaricidal activity of the main components of a citrus extract was evaluated in order to develop a novel botanical acaricide. [Methods] Volatile components of the peel and seeds of citrus variety Beibei 447 were extracted with either ethanol, acetone, ethyl acetate, or petroleum ether, and the acaricidal activity of the 4 kinds of extracts evaluated. The main chemical ingredients of the ethanol and ethyl acetate extracts were analyzed using GC-MS. The active ingredient of the four kinds of extracts were determined by the contact acaricidal activity of the different components. [Results] Ethanol extract had the strongest acaricidal activity of the compounds tested in the slide impregnation bioassay method, followed by peel extract. The extract from seeds had the lowest acaricidal activity. 35 compounds, which comprise more than 85% of the total content, were present in either ethanol, or ethyl acetate, extracts. These extracts mainly contained limonene, citral, 4-Carvomenthenol and linalool. The acaricidal activity of limonene was higher than that of citral, β -pinene, 4-Carvomenthenol and linalool. [Conclusion] The main acaricidal components of citrus extracts were limonene, citral, 4-Carvomenthenol, linalool and β -pinene. The development and utilization of citrus extracts, and the creation of a novel botanical acaricide containing limonene as the main ingredient, has great potential.

Key words citrus extract, acaricidal ingredient, acaricidal activity, *Panonychus citri*

柑桔全爪螨 *Panonychus citri* 繁殖速度快, 用药频繁, 容易产生抗药性, 成为柑桔生产上非

常重要的防治对象。从植物中分离杀螨活性物质具有重要的生产应用价值和生态环保意义。柑桔

* 资助项目 Supported projects: 农业部公益性行业专项 (201103020); 重庆市科技支撑示范工程 (cstc2014fzktjcsf0075); “十二五”农村领域国家科技计划课题 (2014BAD16B0702-5)

**第一作者 First author, E-mail: hujunhua@eric.cn

收稿日期 Received: 2016-01-05, 接受日期 Accepted: 2016-01-10

是我国重要的果品资源之一,在食用或加工后会生成大量的副产物,副产物中有很多有用的生物活性成分,如何加以利用成为研究主题。Sujatha 等 (1988) 年发现柑桔的叶片、茎干、根和种子具有杀冈比亚按蚊 *Anopheles gambiae* 作用,随后 Kassir 等 (1989) 从新鲜果皮中分离到柠檬烯并测定了其致倦库蚊 *Culex quinquefasciatus* 幼虫的毒力。Lee (2006), Amer 和 Mehlhorn (2006) 分别调查了来自不同品种、不同部位的柑桔精油对不同种蚊子的毒力。Antonios 等 (2009) 比较了柑桔精油和 4 个光学异构体 β -蒎烯对尖音库蚊 *Culex pipiens* 的毒力差异。Peeyush 等 (2012) 评价了甜橙油对家蝇 *Musca domestica* 的毒力。国内樊瑛等 (1995) 发现桔皮、橙皮和中药陈皮等几种提取物对胡萝卜微管蚜 *Semiaphis heraclei*、豆蚜 *Aphis craccivora*、红花指管蚜 *Uroleucon gobonis* 和桃蚜 *Myzus persicae* 及截形叶螨 *Tetranychus truncatus*、山楂叶螨 *Tetranychus viennensis* 具有较强杀虫活性。王晓清等 (1999) 研究了桔皮、脐橙等的丙酮提取物对赤拟谷盗 *Tribolium castaneum* 种群形成具有抑制作用。施英利和施祖华 (2004) 及邹向菲等 (2005) 测定了温州蜜柑桔皮提取物对斜纹夜蛾 *Spodoptera litura*、甜菜夜蛾 *Spodoptera litura* 和小菜蛾 *Plutella xylostella* 杀虫活性。作者在研究中发现,柑桔粗提物对柑桔全爪螨具有良好的触杀活性,其杀螨活性成分和杀螨机理尚不清楚,是否和柑桔精油的主要成分一致仍未可知。因此本研究拟采用化学分析和生物活性检测相结合的方法,从柑桔果皮和种子提取物中鉴定杀柑桔全爪螨的物质,为进一步利用柑桔活性成分研制生物杀螨剂提供重要依据。

1 材料与方法

1.1 材料

北碚 447 采自重庆市北碚区西南大学柑桔研究所资源课题,采前未经任何药剂处理。

柑桔全爪螨采自重庆市北碚区西南大学柑桔研究所试验场,采前未经药剂处理。

红桔油、橙油由重庆市派森百橙汁有限公司赠送。

表 3 中的试剂均为分析纯,购于上海晶纯试剂有限公司。

15%哒螨灵乳油购自山东淄博新华化工股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 柑桔全爪螨雌成螨、若螨触杀活性 取红桔油、橙油或表 4 中的试剂 1 mL,加入 1 mL 吐温-80 和 8 mL 的无水乙醇配成混合药液,精油浓度为 100 mg/mL,将其稀释成 50 倍液。在解剖镜下,将雌成螨足朝天、背朝下的粘贴在带有双面胶的载玻片上,每片 40 头,每个药剂 3 个重复,待螨体稳定后,剔除死亡和受伤个体。用烧杯将每种药剂稀释成一系列浓度梯度,然后将载玻片浸渍于药液 5 s,吸去多余药液,清水作对照,24 h 时检查死亡数,用毛笔触动,不动者为死亡。

1.2.2 柑桔全爪螨卵的触杀活性 挑平整、新鲜的叶片至于隔水台上,然后用棉花把叶片边缘围住,用零号毛笔挑体色鲜艳的雌成螨,转移到叶片上进行培养,每片叶接种 60 头,在温度 24~25°C,相对湿度 85%,光周期 16L:8D 的条件下培养 24 h,移去雌成螨,将每种药剂稀释成一系列浓度梯度,然后将带卵的叶片浸渍于药液 5 s,吸去多余药液,清水作对照,逐日调查卵孵化情况,未孵化视为死亡。

1.2.3 柑桔果皮、种子超声波平行提取比较 取北碚 447 果皮和种子洗净晾干,50°C 烘干后粉碎过筛备用。取 80 g 北碚 447 果皮、种子细粉置于烧杯中,分别加入石油醚、无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯各 1 000 mL,保鲜膜封口,50°C 超声波萃取 40 min,重复 3 次,抽滤后合并滤液,减压浓缩后称取提取物质量。提取率 (%) = 提取物重量 (g) $\times$ 100 / 材料干重 (g)。

1.2.4 果皮、种子乙醇提取物和乙酸乙酯提取物的 GC-MS 分析 称取 3.0 mL 提取物放于 20 mL 螺口样品瓶中,加入 3.0 g 氯化钠,用聚四乙烯隔垫密封,于 40°C 磁力搅拌器上平衡加热 15 min,

用 DVB/CAR/PDMS50/30 μm 萃取头顶空吸附 40 min, 将萃取头插入 GC 进样, 解析 5 min。内标物为 2 μL 环己酮。

色谱条件: 色谱柱: HP-5MS; 载气: 氮气 1 mL/min; 进样口温度: 250°C, 不分流进样; 程序升温: 35°C 保持 5 min, 以 3°C/min 升至 180°C 保持 2 min, 再以 5°C/min 升至 240°C, 保持 2 min。

质谱条件: 接口温度: 280°C; 离子源温度: 230°C, 四极杆温度: 150°C; 离子化方式: EI; 电子能量: 70 eV; 质量范围: 35~400。

化学物质分析仪器: 7890A/5975C 气相色谱-质谱仪 (GC-MS)、7683B 自动进样仪, 分析软件为 NIST08 谱库。

1.3 数据处理

用 DPS 软件进行数据统计分析, 计算毒力回归直线、相关系数 (R^2) 及有效中浓度 (LC_{50})。

2 结果与分析

2.1 柑桔不同溶剂的萃取效果及杀螨活性

采用石油醚、丙酮、乙酸乙酯、无水乙醇 4 种溶剂超声波提取北碚 447 果皮、种子, 3 次提取结果分析显示, 乙醇提取率最高, 果皮乙醇提取率为 19.01%, 种子乙醇提取率为 13.10%, 乙

酸乙酯其次, 石油醚提取率最低 (表 1)。

4 种溶剂提取物都表现出较好的触杀活性。提取物杀螨活性从大到小依次为乙醇提取物>乙酸乙酯提取物>丙酮提取物>石油醚提取物, 乙醇提取物杀螨活性最高, 果皮乙醇提取物杀雌成螨率可达 76.23%, 杀若螨效果可达 82.15%, 对卵的孵化抑制率可达 90.21%, 种子乙醇提取物杀螨效果稍低, 但高于其他溶剂种子提取物的杀螨效果。4 种溶剂提取物均表现为杀卵活性最高, 杀若螨活性次之, 杀雌成螨活性最低。橙油和红桔油的杀螨活性与乙酸乙酯提取物相当。

2.2 柑桔果皮、种子乙醇和乙酸乙酯提取物的 GC-MS 分析

在北碚 447 果皮乙醇提取物中共鉴定出 35 种化合物, 主要以柠檬烯 (58.7%)、吡喃酮 (8.7%)、乙酸 (3.9%)、薄荷二烯 (3.72%)、1,3,5-三甲苯 (3.17%)、芳樟醇 (2.98%)、5-羟甲基糠醛 (2.31%)、柠檬醛 (1.71%)、4-松油醇 (1.16%) 为主, 占提取物的 86%, 柠檬烯含量最高 (表 2)。

在北碚 447 种子乙醇提取物中, 柠檬烯 (57.73%)、乙酸乙酯 (11.78%)、吡喃酮 (11.7%)、苯乙烯 (4.14%)、桉烯 (3.28%)、薄荷二烯 (2.14%)、芳樟醇 (1.59%)、柠檬醛 (1.17%) 为

表 1 柑桔果皮、种子 4 种溶剂超声波提取率和杀螨活性
Table 1 The extraction rate and acaricidal activity of extracts from four different solvents of citrus by ultrasonic treatment

试剂 Solvent	提取率 (%) Extraction rate	校正死亡率 Corrected mortality (%)						
		果皮提取物 Peel extract			提取率 (%) Extraction rate	种子提取物 Seed extract		
		雌成螨 Female adult	若螨 Nymph	卵 Egg		雌成螨 Female adult	若螨 Nymph	卵 Egg
乙醇 Ethanol	19.01	76.23±0.01a	82.15±0.14a	90.2±0.04a	13.10	52.49±0.00a	63.42±0.03a	70.09±0.01a
乙酸乙酯 Ethyl acetate	6.12	54.78±0.02b	69.13±0.06b	83.47±0.03b	7.25	46.58±0.01b	55.67±0.04b	62.24±0.05b
丙酮 Acetone	4.75	40.52±0.021c	53.64±0.013d	62.72±0.004d	3.24	32.15±0.007c	40.80±0.037c	51.63±0.056c
石油醚 Petroleum ether	1.56	29.15±0.01d	43.29±0.025e	51.63±0.03e	2.05	17.35±0.02d	32.13±0.04d	35.05±0.023d
橙油 50× Orange oil	-	53.13±0.07b	61.26±0.01c	74.25±0.01c	红桔油 50× Tangerine oil	46.57±0.17b	54.35±0.01b	59.75±0.01b

表 2 柑桔果皮、种子乙醇、乙酸乙酯提取物 GC-MS 分析

Table 2 Aroma compounds and relative content of citrus ethanol and ethyl acetate extracts identified by GC-MS analysis

序号 No.	CAS	组分 Compounds	提取物的百分含量 Extract content(%)			
			果皮乙醇 Peel ethanol	种子乙醇 Seed ethanol	果皮乙酸乙酯 Peel ethyl acetate	种子乙酸乙酯 Seed ethyl acetate
1	141-78-6	乙酸乙酯 Ethylpropionate	-	11.78	34.04	32.51
2	64-19-7	乙酸 Acetic acid	3.90	0.49	0.25	0.02
3	105-37-3	丙酸乙酯 Ethylpropionate	-	-	0.43	2.21
4	109-60-4	正丙醇 Propyl acetate	-	0.39	0.08	-
5	108-88-3	甲苯 Toluene	-	-	4.47	5.03
6	123-86-4	乙酸丁酯 Butyl acetate	-	-	0.07	2.20
7	108-67-8	1,3,5-三甲苯 1,3,5-trimethylbenzene	3.17	1.06	0.18	0.06
8	3387-41-5	桉烯 Sabinene	-	3.28	0.25	0.16
9	123-35-3	月桂烯 Myrcene	0.84	-	0.62	0.54
10	124-13-0	1-辛醛 Octanal	-	-	1.25	0.30
11	3681-71-8	乙酸叶醇酯 <i>cis</i> -3-hexenyl acetate	-	0.78	0.17	0.71
12	138-86-3	柠檬烯 Limonene	58.70	57.73	53.16	34.48
13	1120-21-4	十一烷 Undecane	-	-	0.02	0.09
14	78-70-6	芳樟醇 Linalool	2.98	1.59	0.70	-
15	124-19-6	正壬醛 Nonanal	0.07	-	0.25	2.23
16	21195-59-5	薄荷二烯 Menthatriene	3.72	2.14	0.34	0.71
17	7212-40-0	环己烯 2-cyclohexen	1.20	0.47	0.83	0.47
18	562-74-3	4-松油醇 4-carvomenthenol	1.16	0.80	0.34	0.03
19	112-31-2	癸醛 Decanal	-	-	0.11	-
20	1117-61-9	香茅酯 6-octen-1-ol	0.07	-	0.31	0.02
21	5392-40-5	柠檬醛 Citral	1.71	1.17	0.46	0.19
22	629-59-4	十四烷 Tetradecane	-	-	0.01	0.02
23	4630-07-3	朱倍半萜 Valencene	-	-	0.01	0.01
24	629-62-9	十五烷 Pentadecane	1.42	-	0.06	0.10
25	544-63-8	十四酸 Myristic acid	0.17	1.17	0.03	0.02
26	501-98-4	4-香豆酸 <i>p</i> -coumaric acid	0.45	-	0.03	2.06
27	57-10-3	软脂酸 Palmitic acid	2.12	-	0.48	8.04
28	628-97-7	棕榈酸乙酯 Ethyl palmitate	1.06	-	0.01	3.23
29	112-80-1	油酸 Oleic acid	0.43	-	0.10	-
30	66-25-1	正己醛 Caproaldehyde	0.06	-	-	-
31	100-42-5	苯乙烯 Styrene	3.19	4.14	-	0.78
32	28564-83-2	吡喃酮 4H-pyran-4-one	8.70	11.70	-	-
33	67-47-0	5-羟甲基糠醛 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde	2.31	0.43	0.02	-
34	150-86-7	叶绿醇 Phytol	1.47	-	-	0.23
35	463-40-1	亚麻酸 Linolenic acid	2.14	0.29	0.06	-

主, 占提取物的 93%, 柠檬烯含量最高。

在北碚 447 果皮乙酸乙酯提取物中, 柠檬烯 (53.16%)、乙酸乙酯 (34.04%)、甲苯 (4.47%)、1-辛醛 (1.25%)、环乙烯 (0.83%)、芳樟醇 (0.7%) 为主, 占提取物的 94%, 柠檬烯含量最高。

在北碚 447 种子乙酸乙酯提取物中, 柠檬烯 (34.48%)、乙酸乙酯 (32.51%)、软脂酸 (8.04%)、甲苯 (5.03%)、棕榈酸乙酯 (3.23%)、乙酸丁酯 (2.2%)、4-香豆酸 (2.06%) 为主, 占提取物的 90%, 柠檬烯含量最高。

2.3 主要成分对柑桔全爪螨触杀活性

从柑桔提取物及柑桔精油中选择 23 种主要

成分进行柑桔全爪螨雌成螨、若螨、卵的触杀活性测定 (表 3)。柠檬烯、柠檬醛、 β -蒎烯对雌成螨触杀活性较高, 校正死亡率大于 60%; 4-松油醇、芳樟醇等活性中等, 校正死亡率在 30%~60%; 其余成分的活性较差。

柠檬烯杀若螨活性最高, 校正死亡率达 80.70%; 柠檬醛、 β -蒎烯杀若螨活性较高, 校正死亡率大于 60%; 4-松油醇、芳樟醇等杀若螨活性中等, 校正死亡率在 30%~60%; 其余成分的杀若螨活性较差。

柠檬烯杀卵活性最高为 84.45%, 4-松油醇次之, 为 81.20%, 柠檬醛杀卵活性为 61.26%, β -蒎烯为 68.48%, 芳樟醇为 51.29%, 其余成分杀

表 3 主要成分对柑桔全爪螨触杀活性
Table 3 Acaricidal activity of main ingredients

序号 No.	药剂名称 Compounds	CAS	校正死亡率 Corrected mortality (%)		
			雌成螨 Female adult	若螨 Nymph	卵 Egg
1	柠檬烯 Limonene	138-86-3	77.91	80.70	84.45
2	柠檬醛 Citral	5392-40-5	67.09	78.07	61.21
3	β -蒎烯 β -pinene	18172-67-3	63.12	67.54	68.48
4	4-松油醇 4-carvomenthenol	562-74-3	56.58	58.77	81.20
5	芳樟醇 Linalool	78-70-6	55.23	63.16	51.29
6	十一烷 Undecane	1120-21-4	50.98	53.25	32.26
7	邻二甲苯 1,2-xylene	95-47-6	45.58	50.31	36.40
8	正壬醇 1-nonanal	143-08-8	44.74	46.10	48.18
9	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	105-87-3	43.34	45.78	43.16
10	香草醛 Vanillin	121-33-5	40.65	42.30	37.58
11	香茅醛 Citronellal	106-23-0	40.12	41.34	31.29
12	乙酸橙花酯 Neryl acetate	141-12-8	39.64	40.11	41.23
13	正壬醛 Nonanal	124-19-6	36.18	37.13	21.59
14	反式-2-己烯醛 <i>trans</i> -2-hexen-1-al	6728-26-3	35.44	39.20	30.19
15	正己醛 Caproaldehyde	66-25-1	33.15	34.56	44.32
16	正庚醛 Heptaldehyde	111-71-7	30.12	32.74	17.38
17	桉叶油醇 Eucalyptol	470-82-6	27.87	31.35	23.60
18	香叶醇 Geraniol	106-24-1	27.47	28.44	39.21
19	萜品油烯 Terpinolene	586-62-9	25.23	24.34	34.46
20	正辛醇 n-octanol	111-87-5	24.15	21.32	27.15
21	乙酸辛酯 Octyl acetate	112-14-1	16.17	20.10	32.11
22	香茅醇 β -citronellol	106-22-9	14.73	17.48	19.27
23	苯甲醛 Benzaldehyde	100-52-7	11.54	15.32	23.50

卵活性较差。由此选择柠檬烯、4-松油醇、柠檬醛、 β -蒎烯、芳樟醇作为下一步研究对象。

2.4 5 种主要成分对柑桔全爪螨雌成螨、若螨和卵的毒力

测定了柠檬烯、柠檬醛、 β -蒎烯、4-松油醇、芳樟醇 5 种主要成分对柑桔全爪螨雌成螨、若螨和卵的毒力。结果见表 4。5 种组分对柑桔全爪螨雌成螨的 LC_{50} 在 0.0592~0.1412 mg/mL，柠檬烯毒力最强， LC_{50} 值为 0.0592 mg/mL，与 15% 哒螨灵乳油活性相近 (0.0299 mg/mL)，柠檬醛、 β -蒎烯其次，分别为 0.0867 和 0.0981 mg/mL，4-松油醇、芳樟醇毒力较低，分别为 0.1112 和 0.1421 mg/mL。

5 种组分对柑桔全爪螨若螨的 LC_{50} 在 0.2301~0.6054 mg/mL，均不及哒螨灵乳油毒力，其中柠檬烯的毒力最强， LC_{50} 值为 0.2301 mg/mL，柠檬醛、 β -蒎烯毒力相当，分别为 0.2837 和 0.2928 mg/mL，芳樟醇毒力最低，为 0.6054 mg/mL。

5 种组分对柑桔全爪螨卵的毒力均远远低于哒螨灵乳油毒力，其中柠檬烯、4-松油醇、柠檬醛毒力较强， LC_{50} 值为 0.0658~0.0750 mg/mL，芳樟醇、 β -蒎烯毒力较低。

综合分析，5 种主要成分对雌成螨毒力较高，对若螨和卵的毒力不及哒螨灵乳油。其中柠檬烯对 3 个螨态较其他成分敏感，可以作为杀螨活性成分进一步研究。

表 4 5 种主要成分对柑桔全爪螨雌成螨、若螨和卵的毒力
Table 4 The toxicity regression line of five main ingredients against female adult, nymphs and eggs of *Panonychus citri*

龄期 Instar	成分 Ingredients	回归方程 Toxic regression	LC_{50} (mg/mL)	相关系数 R^2	95%置信限 95% CL
雌成螨 Female adult	柠檬烯 Limonene	$Y=7.1664+1.7643X$	0.0592	0.9779	0.0512-0.0684
	4-松油醇 4-carvomenthenol	$Y=7.0332+2.1312X$	0.1112	0.9721	0.0972-0.1271
	β -蒎烯 β -pinene	$Y=6.6599+1.6464X$	0.0981	0.9553	0.0837-0.1150
	柠檬醛 Citral	$Y=6.8074+1.7018X$	0.0867	0.9680	0.0740-0.1016
	芳樟醇 Linalool	$Y=6.4454+1.7060X$	0.1421	0.9512	0.1056-0.1481
若螨 Nymph	哒螨灵乳油 Pyridaben	$Y=8.5267+1.3972X$	0.0299	0.9722	0.0932-0.1251
	柠檬烯 Limonene	$Y=5.8393+1.3155X$	0.2301	0.9674	0.0758-0.1171
	芳樟醇 Linalool	$Y=5.2067+0.9480X$	0.6054	0.9528	0.0918-0.1224
	4-松油醇 4-carvomenthenol	$Y=5.2430+0.7927X$	0.4937	0.9353	0.1127-0.1463
	柠檬醛 Citral	$Y=5.7537+1.3774X$	0.2837	0.9460	0.1023-0.1365
卵 Egg	β -蒎烯 β -pinene	$Y=5.4642+0.8704X$	0.2928	0.9152	0.1214-0.1664
	哒螨灵乳油 Pyridaben	$Y=6.4287+1.5143X$	0.0143	0.9417	0.0812-0.1145
	柠檬烯 Limonene	$Y=6.4197+1.2012X$	0.0658	0.9971	0.1210-0.1593
	4-松油醇 4-carvomenthenol	$Y=6.2663+1.1247X$	0.0748	0.9952	0.0926-0.1236
	柠檬醛 Citral	$Y=6.7791+1.5810X$	0.0750	0.9531	0.1041-0.1428
	芳樟醇 Linalool	$Y=9.5381+1.6917X$	0.0985	0.9922	0.0835-0.1149
	β -蒎烯 β -pinene	$Y=6.5813+1.7191X$	0.1385	0.9271	0.0915-0.1329
	哒螨灵乳油 Pyridaben	$Y=6.8159+1.1416X$	0.0057	0.9358	0.0928-0.1345

3 讨论

柑桔精油因为香气和对人类无毒被认为是

替代化学杀虫剂的可靠选择，其杀虫活性已经有很多报道。Don-Pedro (1996) 研究发现酸橙皮油对四纹豆象 *Callosobruchus maculatus*、玉米象

Sitophilus zeamais 和白腹皮蠹 *Dermestes maculatus* 成虫有很好的杀虫效果, 但对卵、幼虫无效, 熏杀效果不好。Shalaby 等 (1998) 发现柠檬皮油对尖音库蚊的熏蒸活性最强, 而葡萄柚和脐橙皮油分别对尖音库蚊幼虫、成虫和家蝇成虫有较强的毒性; 幼虫经果皮精油处理后蛹重量比对照轻, 经亚致死剂量精油处理后的成虫, 其生殖力也受到破坏。Peeyush 等 (2012) 发现脐橙和柠檬皮油对蚊子、蟑螂和家蝇熏蒸效果较好, 甜橙精油表现更好的杀虫潜力, 对蟑螂最敏感, 对开发防治蟑螂的新型药物有一定的指导意义。吕建华等 (2006) 发现柑桔皮精油对米象 *Sitophilus oryzae* 成虫有较强的驱避、触杀、种群抑制和熏蒸作用。Chungsamarnyart 和 Jansawan (1996) 发现不同浓度橙油对微小牛蜱 *Boophilus microplus* 24 h 触杀效果可达 49%~99%。我们的研究发现柑桔果皮乙醇提取物和乙酸乙酯提取物的杀螨活性高于种子乙醇提取物, 橙油、红桔油杀螨活性不及果皮乙醇提取物, 但是接近乙酸乙酯提取物, 4 个提取物中组分种类及含量均有差异, 其中柠檬烯含量最高, 芳樟醇、柠檬醛和 4-松油醇相对较高。虽然试验中未检测到 β -蒎烯, 但是已有文献报道柑桔精油中的 β -蒎烯具有明显的杀虫作用, 值得进一步确认。

Kassir 等 (1989) 指出柠檬烯是柑桔精油的重要主要组分, 对致乏库蚊 *Culex fatigans* 4 龄幼虫触杀试验证明柠檬烯杀虫效率与浓度有关。Chantraine 等 (1998) 指出柠檬烯对于不同物种毒力是不同的。我们研究发现, 柠檬烯对柑桔全爪螨雌成螨、幼螨、卵的触杀活性最好, 对雌成螨的毒力与哒螨灵乳油接近。果皮乙醇提取物中柠檬烯含量最高, 支持了该提取物杀虫效果与柠檬烯含量密切相关。

除了触杀毒性, 柑桔提取物中的化合物可以抑制害虫的繁殖。Rice 和 Coats (1994) 采用芳樟醇处理家蝇成虫后可以抑制 87% 卵孵化。Knio 等 (2008) 发现芳樟醇对里海依蚊 *Ochlerotatus caspius* 幼虫毒力 LC_{50} 达到 155.73 $\mu\text{g/mL}$ (24 h) 和 150.81 $\mu\text{g/mL}$ (48 h)。我们的试验表明芳樟醇对柑桔全爪螨雌成螨和若螨具有较好的触杀

活性, 但是对卵的抑制效果较差。

Trabousli 等 (2002) 报道了 α -蒎烯 2 个顺反异构体 (+) 和 (-) 的触杀活性 LC_{50} 分别为 47 和 49 mg/L。Antonios 等 (2009) 比较了 α -蒎烯和 β -蒎烯及其顺反异构体的杀虫活性, 发现 (-)- β -蒎烯触杀效果最好, LC_{50} 为 36 mg/L, 其他异构体的 LC_{50} 均大于 58 mg/L, 说明蒎烯的构型构象对柑桔提取物或者精油的杀虫活性至关重要。柑桔精油中主要为 β -蒎烯, 研究显示, β -蒎烯杀雌成螨和若螨活性中等, 杀卵的活性最差。

柠檬醛和 4-松油醇有较好的杀柑桔全爪螨的活性, 而且相关文献报道较少, 需要进一步研究其杀螨机理。

综上所述, 柑桔提取物及柑桔精油中主要杀螨物质为柠檬烯、柠檬醛、 β -蒎烯、4-松油醇、芳樟醇, 其中柠檬烯为含量最多, 杀螨活性最强的成分。研发以柠檬烯为主要活性成分的柑桔提取物杀螨剂具有理论和实践应用价值。

参考文献 (References)

- Amer A, Mehlhorn H, 2006. Larvicidal effects of various essential oils against *Aedes*, *Anopheles*, and *Culex* larvae (Diptera, Culicidae). *Parasitology Research*, 99(4): 466–472.
- Antonios M, Dimitrios P, Athanasios K, George K, Athanasios G, Moschos GP, 2009. Citrus essential oils and four enantiomeric pinenes against *Culex pipiens* (Diptera; Culicidae). *Parasitology Research*, 105(3): 769–773.
- Chantraine JM, Laurent D, Ballivian C, Saavedra G, 1998. Insecticidal activity of essential oils on *Aedes aegypti* larvae. *Phytotherapy Research*, 12(5): 350–354.
- Chungsamarnyart N, Jansawan W, 1996. Acaricidal activity of peel oil of *Citrus* spp. On *Boophilus microplus*. *Kasetsart. J.*, 30: 112–117.
- Don-Pedro KN, 1996. Fumigant toxicity is the major route of insecticidal activity of citrus peel essential oils. *Pesticide Science*, 46(1): 71–78.
- Fan Y, Ding ZM, Yang LJ, Xu LZ, Zhang GZ, Li KM, 1995. A preliminary study on bioactivity of orange and tangerine peel extracts against aphids and mites. *Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine*, 20(7): 397–398. [樊瑛, 丁自勉, 杨凌君, 徐丽珍, 张国珍, 李克明, 1995. 陈皮等几种柑桔皮提取物对蚜、螨类害虫杀虫活性的初步研究. 中国中药杂志, 20(7):

- 397–398.]
- Kassir JT, Mohsen ZH, Mehdi NS, 1989. Toxic effect of limonene against *Culex quinquefasciatus* Say larvae and its interference with oviposition. *Anzeiger für Schädlingskunde, Pflanzenschutz Umweltschutz*, 62(1): 19–21.
- Knio KM, Usta J, Dagher S, Zournajian H, 2008. Larvicidal activity of essential oils extracted from commonly used herbs in Lebanon against the seaside mosquito, *Ochlerotatus caspius*. *Bioresource Technology*, 99(4): 763–768.
- Lee HS, 2006. Mosquito larvicidal activity of aromatic medicinal plant oils against *Aedes aegypti* and *Culex pipiens pallens*. *Journal of the American Mosquito Control Association*, 22(2): 292–295.
- Lv JH, Lu YJ, Tan YB, Liu JJ, Zhong JF, 2006. The controlling effects of plant extracts on *Oryzaephilus surinamensis* (Linnaeus). *Journal of Henan university of Technology (Natural Science Edition)*, 27(3): 17–20. [吕建华, 鲁玉杰, 谭永斌, 刘俊杰, 仲建锋, 2006. 3 种植物提取物对锯谷盗的控制作用. 河南工业大学学报(自然科学版), 27(3): 17–20.]
- Peeyush K, Sapna M, Anushree M, Santosh S, 2012. Insecticidal evaluation of essential oils of *Citrus sinensis* L. (Myrtales: Myrtaceae) against housefly, *Musca domestica* L. (Diptera: Muscidae). *Parasitology Research*, 110(5): 1929–1936.
- Rice PJ, Coats JR, 1994. Insecticidal properties of monoterpenoid derivatives to the house fly (Diptera: Muscidae) and red flour beetle (Coleoptera: Tenebrionidae). *Pesticide Science*, 41(3): 195–202.
- Shalaby AA, Allam KAM, Mostafa AA, Fahmy SEM, 1998. Insecticidal properties of citrus oils against *Culex pipiens* and *Musca domestica*. *Journal of the Egyptian Society of Parasitology*, 28(2): 595–606.
- Shi LY, Shi ZH, 2004. Effects of orange peel extracts on inhibiting oviposition and ovicidal action against diamondback moth, *Plutella xylostella* L. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 16(2): 88–91. [施英利, 施祖华, 2004. 温州蜜桔桔皮提取物对小菜蛾成虫产卵忌避及杀卵作用. 浙江农业学报, 16(2): 88–91.]
- Sujatha CH, Nisar S, Jadhvi C, 1988. Evaluation of plant extracts for biological activity against mosquitoes. *Int. Pest. Control*, 7: 122–124.
- Trabousli AF, Taoubi K, Samih EH, Bessiere JM, Rammal S, 2002. Insecticidal properties of essential oils against the mosquito *Culex pipiens molestus* (Diptera: Culicidae). *Pest Management Science*, 58(5): 491–495.
- Wang XQ, Jiang WF, Ma WB, Yang ZH, Yang CJ, Hua HX, Hu JF, 1999. Inhibition of extract of seven plants on *Tribolium castaneum* species. *Grain Storage*, 28(1): 9–12. [王晓清, 姜武峰, 马文斌, 杨志慧, 杨长举, 华红霞, 胡建芳, 1999. 7 种植物提取物对赤拟谷盗种群形成抑制作用的研究. 粮食储藏, 28(1): 9–12.]
- Zou XF, Shi ZH, Shi YL, 2005. Bioactivities of orange peel extracts against the larvae of *Spodoptera litura* Fab. and *Spodoptera exigua* Hub. *Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.)*, 31(1): 76–81. [邹向菲, 施祖华, 施英利, 2005. 桔皮提取物对斜纹夜蛾与甜菜夜蛾幼虫的生物活性作用. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 31(1): 76–81.]