

苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱联合柞木 木醋液的杀虫活性

贾玉龙¹, 郑 静¹, 陈振雄¹, 南秀杰², 孙 悦³, 陈清西^{1*}

(1. 厦门大学生命科学学院 福建 厦门 361102; 2. 辽宁省抚顺市新抚区环保局, 辽宁 抚顺 113000; 3. 辽宁清远环境能源科技有限公司 辽宁 抚顺 113006)

摘要: 木醋碱杀虫剂是一种基于木炭副产物木醋液的绿色杀虫剂, 是将精馏木醋液、苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱、水杨酸按照一定比例配制而成的。以酪氨酸酶筛选模型研究了苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱、精馏木醋液、木醋碱杀虫剂对酪氨酸酶的抑制作用, 其导致酪氨酸酶活性的半抑制质量浓度 (IC_{50}) 分别为 15 2.53 0.53 mg/mL。探讨了木醋碱杀虫剂对小菜蛾 (*Plutella xylostella*)、棉铃虫 (*Helicoverpa armigera*)、玉米螟 (*Pyrausta nubilalis*) 幼虫的杀虫活性, 结果表明木醋碱杀虫剂中苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱质量浓度达到 15 mg/mL 时即可对小菜蛾、棉铃虫、玉米螟二龄幼虫达到很好的杀灭效果。急性毒理实验表明木醋碱杀虫剂实际无毒。慢性毒理研究按照 3 g/kg 给药量连续灌胃 3 个月, 昆明小鼠的肝脏和肾脏并不存在毒性变化, 表明木醋碱杀虫剂没有慢性毒性。综上所述, 木醋碱杀虫剂不仅对酪氨酸酶有很好的抑制作用, 还对小菜蛾、棉铃虫、玉米螟等常见农业害虫具有较强的毒杀活性, 且实际无毒, 具有良好的农业应用前景。

关键词: *L*-半胱氨酸席夫碱; 木醋液; 酪氨酸酶; 杀虫剂; 毒理学

中图分类号: S 435.6

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2016)05-0769-06

木醋液是在木材、竹材或其他植物炭材的干馏过程中导出的蒸汽气体混合物经过冷凝分离后得到的液体产物, 在以往的工业生产过程中往往作为工业废料被弃用^[1]。

木醋液在农业上可以作为土壤改良剂、作物生长调节剂、杀菌剂、驱虫剂、叶面肥以及农药增效剂^[2-4]。申凤善等^[5]发现木醋液对水稻发芽及幼苗期生长具有明显促进作用, 且其毒性较低, 对人体安全, 对环境无污染, 对施药对象无残留, 因此其在有机农业方面具有广泛的应用前景。李维蛟等^[6]的研究表明, 木醋液能推迟害虫的侵染期, 其特殊气味可驱赶害虫, 并发现害虫在施用木醋液后降低了生长和繁殖能力, 从而减轻害虫对作物的危害。李小龙等^[7]的研究表明, 木醋液中许多物质本身具有防治病虫害作用, 与常规农药、生物农药、农药助剂混合使用能有效提高农药的防治效果, 对部分有机磷类、氨基甲酸酯类以及拟除

虫菊酯类农药的增效可达 100%。孙剑华等^[8]的研究表明, 在防治蔬菜害虫方面, 相同药量的前提下加入 300~400 倍稀释度的木醋液, 可以增效 30%。

木醋液能很好地溶解农药的药性成分, 是一种优良的农药溶剂。木醋液中酚类、醛类、酮类等物质, 能很好地渗透到作物的叶等组织中, 从而增强药效, 减少农药使用量。木醋液是由植物性原料获得的绿色产品, 原料来源广泛, 生产工艺简单, 可大规模收集, 避免作为副产物随意丢弃, 减少资源浪费, 减轻环境污染^[9]。

L-半胱氨酸席夫碱类化合物是由 *L*-半胱氨酸与相应的醛或酮缩合形成的席夫碱类化合物, 具有一定的生物活性, 在化学领域备受关注。解先业等^[10]设计合成了部分取代苯甲醛缩氨基硫脲, 并研究了其对昆虫酚氧化酶的抑制活性, 实验结果表明, *L*-半胱氨酸席夫碱类化合物对酚氧化酶有良好

收稿日期: 2016-02-26 录用日期: 2016-07-06

基金项目: 国家自然科学基金(31371857)

* 通信作者: chenqx@xmu.edu.cn

引文格式: 贾玉龙, 郑静, 陈振雄, 等. 苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱联合柞木木醋液的杀虫活性[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2016, 55(5): 769-774.

Citation: JIA Y L, ZHENG J, CHEN Z X, et al. Insecticidal activity for benzaldehyde *L*-cysteine Schiff base combined with *Xylosma* wood vinegar[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2016, 55(5): 769-774. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

的抑制活性.

酪氨酸酶(tyrosinase, EC.1.14.18.1)是存在于昆虫体内的一种含铜的金属酶,是生物体内合成黑色素的关键酶类,对昆虫的生长和发育起着重要作用.酪氨酸酶催化L-酪氨酸羟化转变为L-多巴(L-DOPA),再氧化L-DOPA形成多巴醌,多巴醌经一系列反应后形成保护性黑色素.同时,该酶也与昆虫蜕皮过程中的鞣化作用有关,是昆虫赖以生存的一种重要的酶^[11].已有研究结果^[12]表明,酪氨酸酶抑制剂可以通过抑制酶活力来阻碍昆虫在蜕皮时的鞣化作用,从而达到其杀虫作用.以酪氨酸酶作为生物农药的靶点开发新型高效杀虫剂,可以大大减少生物农药的使用量,既能使农药的残留减至最低,又能获得很高的经济效益.因此,研究设计高效的酪氨酸酶抑制剂,不仅具有重要的理论意义,同时可以作为“环境友好”的新型农药而具有重要的实践意义和应用前景^[13].

本研究选用精馏木醋液和合成的苯甲醛L-半胱氨酸席夫碱为原料配制了木醋碱杀虫剂,考察了其对于蘑菇酪氨酸酶的抑制作用,以及对小菜蛾(*Plutella xylostella*)、玉米螟(*Pyrausta nubilalis*)和棉铃虫(*Helicoverpa armigera*)幼虫的毒杀效果;并以昆明小鼠为实验对象,对木醋碱杀虫剂的生物安全性进行初步评估.

1 材料与方 法

1.1 材 料

小菜蛾幼虫、玉米螟幼虫、棉铃虫幼虫,购自湖北省农科院国家生物农药工程中心;粗纯木醋液由世纪东方生物质综合技术开发有限公司提供;蘑菇酪氨酸酶、L-DOPA、苯甲醛均购自Sigma公司;康宽(20%(质量分数)氯虫苯甲酰胺悬浮剂)为杜邦公司产品;其他试剂为国药集团化学试剂有限公司分析纯试剂,使用的蒸馏水为去离子重蒸水.

1.2 方 法

1.2.1 样品制备

精馏木醋液的制备方法:1)将粗纯木醋液沉淀36~72 h后,加入活性炭吸附18~24 h;2)35~45℃旋转蒸发,蒸腾压力为-0.3~-0.4 kPa,蒸发至剩余体积为原体积的30%~40%;3)使用0.1 μm的有机滤膜过滤旋转蒸发后的液体2次,得到澄清透明的黄色液体;4)25℃旋转真空蒸发1 h,35℃旋转蒸发1 h,待乙醇含量不再增加,真空抽取以去除乙醇,0.45 μm膜过滤后,真空浓缩,待用.

苯甲醛L-半胱氨酸席夫碱制备方法:按照摩尔比1:1称取苯甲醛与L-半胱氨酸在95%(体积分数)乙醇溶液中121℃加热回流1.5 h,将反应物抽滤,使用无水乙醇漂洗3次,30℃烘干,称量,计算产率,待用.

1.2.2 精馏木醋液的成分分析

将制备得到的精馏木醋液进行高效气相色谱分析,分析条件:CP WAX52CB毛细管柱(30 m×0.25 mm,内径0.25 μm);进样口温度220℃,柱温60℃,恒温2 min后以6℃/min速度升温至240℃,恒温8 min;分流进样80:1,载气流速1.0 mL/min,进样量1 μL.质谱条件:EI源,电子能量70 eV,离子源温度250℃,质量扫描范围30~450原子质量单位(atomic mass unit,简称amu);与质谱标准库(NIST库)进行比对和成分分析.

1.2.3 木醋碱杀虫剂的配置

将一定量的苯甲醛L-半胱氨酸席夫碱加入1 L精馏木醋液,25℃水浴搅拌溶解;加入0.05 g/L的水杨酸作为稳定剂,冷却,制成淡黄色澄清液体,即为木醋碱杀虫剂.

1.2.4 蘑菇酪氨酸酶活力的测定

按照参考文献[14]方法稍作修改:在磷酸盐缓冲液(PBS, pH 6.8)中,以L-DOPA为底物测定蘑菇酪氨酸酶的活力.先加入0.1 mL含不同浓度的精馏木醋液于比色杯中,再加入2.8 mL预先在30℃恒温水浴保温的底物溶液(含PBS和L-DOPA),然后加入0.1 mL蘑菇酪氨酸酶水溶液,即刻充分混匀,在30℃恒温条件下检测波长475 nm处的吸光度随时间的变化,从直线的斜率计算出酶的活力,产物的消光系数按3 700 L/(mol·cm)计算.

1.2.5 对鳞翅目幼虫杀虫活性的测定

选择小菜蛾、玉米螟、棉铃虫二龄幼虫为靶标害虫,采用平板饲喂法研究木醋碱杀虫剂对靶标害虫的影响.将人工饲料平铺于12孔板内,自然晾干.称取一定量的苯甲醛L-半胱氨酸席夫碱溶解于100 mL精馏木醋液(已加入5 mg的水杨酸)中,平铺在人工培养基表面,自然晾干.不同板每孔分别加入10只健康的小菜蛾二龄幼虫、3只健康的玉米螟二龄幼虫和1只健康的棉铃虫二龄幼虫,于72 h后统计死亡率,实验重复3次;选用甲醇作为阴性对照组,按照高明等^[15]的方法计算校正死亡率,通过SPSS 19.0统计软件,采用单因素方差分析对结果进行统计分析.

1.2.6 对小鼠急性毒性与慢性毒性的测定

按照黄厚今等^[16]的方法进行适当修改,选取体质

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

量(24±1) g、周龄为 6 周的雌性昆明小鼠各 20 只,按 10 g/kg 给药量对昆明小鼠进行急性毒理实验,观察 4 周,对昆明小鼠的正常饮食、生活状态进行观察记录。按 3 g/kg 剂量对昆明小鼠进行灌胃,对照组以相同体积的无菌水作为对照灌胃,灌胃期间对昆明小鼠的正常饮食、生活状态进行观察记录,连续灌胃 3 个月后,颈椎脱臼法处死昆明小鼠,取肝脏、肾脏等主要脏器进行石蜡包埋,0.2 μm 厚度切片,使用苏木精-伊红(HE)染色法对肝脏、肾脏切片进行染色,通过显微镜观察拍照,进行慢性毒理学鉴定。

2 结果与分析

2.1 精馏木醋液的成分分析结果

如表 1 所示,精馏木醋液(密度为 1.01 g/mL)共含有 41 种成分,根据信号丰度和强度计算各成分的质量分数,并以此排序。精馏木醋液中水的质量分数最

高达 90.244 6%;质量分数超过 0.2% 的有机成分按照质量分数高低排序依次为乙酸、苯酚、丙酸、2-呋喃甲醛、3-甲基-1,2-环戊二酮、2-呋喃甲醇、2,6-二甲氧基苯酚、2-甲基丁酸、3-甲基苯酚,其中乙酸的质量分数达 4.755 8%。

2.2 苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱的结构鉴定

苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱使用 Bruker Apex ultra 7.0T FT-MS 高分标率质谱仪检测的质谱图如图 1 所示,苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱相对分子质量 $[M+H^+]$ 为 210.5,使用 ^1H-NMR (氘代三氟乙酸(TFA-d),600 MHz)对合成的苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱进行结构鉴定,其结果为:δ 11.3 (TFA); 9.52,9.45 (C₆H₄,4H); 8.14 (CH=N); 8.01 (CH); 7.25,7.23 (OCH₃,3H); 5.79,5.65 (CH₂,2H)。质谱和 ^1H-NMR 结果表明有效合成了目标产物苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱。

表 1 精馏木醋液的成分

Tab. 1 The comparison of wood vinegar after rectification

化合物	相对分子质量	质量分数/%	化合物	相对分子质量	质量分数/%
水	18	90.244 6	2-甲基-环戊烯酮	96	0.071 8
乙酸	60	4.755 8	2-甲氧基-4-甲基苯酚	138	0.069 4
苯酚	94	0.524 4	邻苯二酚	110	0.067 1
丙酸	74	0.475 9	1-呋喃基乙酮	110	0.065 2
2-呋喃甲醛	96	0.462 3	3-己基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	126	0.057 7
3-甲基-1,2-环戊二酮	112	0.337 6	2-甲基-1,4-苯二酚	124	0.053 6
2-呋喃甲醇	98	0.290 9	5-甲基-2-呋喃甲醛	110	0.048 1
2,6-二甲氧基苯酚	154	0.286 8	4-酮基戊酸	116	0.047 0
2-甲基丁酸	88	0.272 5	1,2-环戊二酮	98	0.043 5
3-甲基苯酚	108	0.251 4	巴豆酸	86	0.041 9
羟基丙酮	74	0.159 5	1-(2,4,6-三羟基苯基)-2-戊酮	210	0.041 1
2-甲氧基苯酚	124	0.137 7	戊二酸单甲酯	144	0.039 6
环戊烯酮	82	0.123 6	2,5-二甲基-3,5-二氢呋喃	112	0.037 3
1,2,3-三甲氧基苯	168	0.118 0	5-叔丁基焦倍酚	182	0.034 3
对苯二酚	110	0.116 0	戊二酸单甲酯	146	0.030 9
四氢化-2-呋喃甲醇	102	0.109 4	1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-2-丙酮	180	0.030 6
1-羟基-2-丁酮	88	0.100 2	5-羟甲基-2-呋喃甲醛	126	0.030 1
2-甲基丙酸酐	158	0.093 8	1-甲氧基-2-丙酮	88	0.027 6
3-甲基-环戊烯酮	96	0.084 5	麦芽酚	126	0.025 4
2-甲基丙酸	88	0.084 3	环戊酮	84	0.025 3
2,3-戊二酮	100	0.083 3			

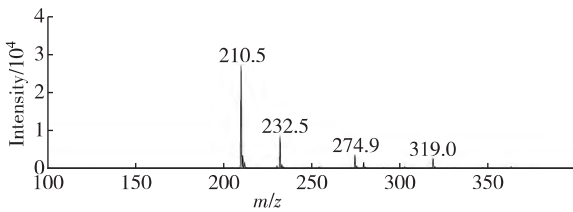


图1 合成的苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱高分辨率质谱图
Fig. 1 The high resolution mass spectra of benzaldehyde L-cysteine Schiff base

2.3 木醋碱杀虫剂及其组分对蘑菇酪氨酸酶的抑制作用

木醋碱杀虫剂各组分对蘑菇酪氨酸酶的抑制结果如图 2 所示,从图中可以获得精馏木醋液、苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱、木醋碱杀虫剂对蘑菇酪氨酸酶的半抑制质量浓度 (IC_{50}) 分别为 15, 2.53, 0.53 mg/mL.可见,木醋碱杀虫剂相比于其主要组分精馏木醋液和苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱,在测量浓度区间内,其抑制效果分别提高了 27 倍和 3.8 倍.

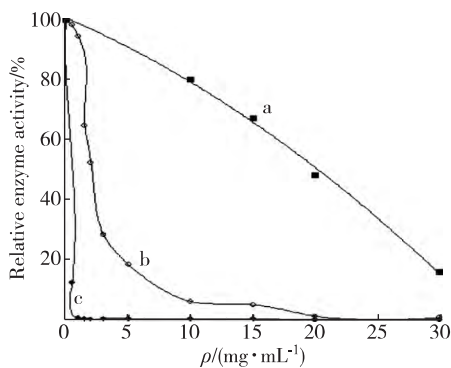


图2 精馏木醋液(a)、苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱(b)、木醋碱杀虫剂(c)对蘑菇酪氨酸酶二酚酶活力的抑制作用
Fig. 2 Inhibitory activity on mushroom tyrosinase monophenolase of rectified wood vinegar (a), benzaldehyde L-cysteine Schiff base (b), and wood vinegar base insecticide (c)

本研究结果表明配制的木醋碱杀虫剂具有很好的抑制蘑菇酪氨酸酶活力的作用,这是由于精馏木醋液中含有一些活性酸类物质能够和苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱形成有活性的络合物.木醋液、苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱、木醋碱杀虫剂对蘑菇酪氨酸酶的 IC_{50} 分别为 15, 2.53, 0.53 mg/mL,表明木醋碱杀虫剂中对蘑菇酪氨酸酶的抑制作用不仅是席夫碱和络合物的作用.

本研究中制备的精馏木醋液中含有 2-呋喃甲醛,由于连苯基甲醛类物质对蘑菇酪氨酸酶具有很好的抑制作用^[17],据此推测木醋碱杀虫剂对蘑菇酪氨酸酶的抑制作用可能为其中的络合物与 2-呋喃甲醛共同作用的结果.

2.4 木醋碱杀虫剂对 3 种鳞翅目幼虫的毒杀作用

小菜蛾、玉米螟、棉铃虫均属于鳞翅目害虫,市场上针对鳞翅目害虫最常用的杀虫剂是杜邦公司生产的康宽^[18],其有效成分为氯虫苯甲酰胺,微毒性.本研究选取康宽作为阳性对照,以评价木醋碱杀虫剂的杀虫效果.木醋碱杀虫剂对小菜蛾二龄幼虫的毒杀作用如图 3(A) 所示,当苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱的质量浓度为 5, 10, 15, 20 mg/mL 时,小菜蛾幼虫喂食 72 h 的校正死亡率分别为 26.67%, 46.67%, 53.33% 和 80.00% 相对于空白组的 3.33%,存在显著差异 ($p < 0.05$).结果表明小菜蛾幼虫的校正死亡率随木醋碱杀虫剂中苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱的质量浓度增大而增加.

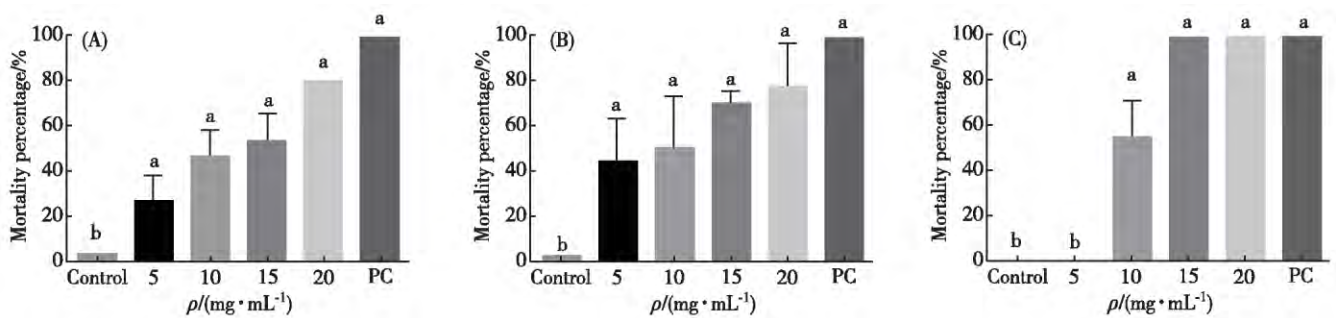
木醋碱杀虫剂对玉米螟二龄幼虫的毒杀作用如图 3(B) 所示,当苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱的质量浓度为 5, 10, 15, 20 mg/mL 时,玉米螟幼虫喂食 72 h 的校正死亡率分别为 44.44%, 50.00%, 70.00% 和 77.78% 相对于空白组的 3.33%,存在显著差异 ($p < 0.05$).结果表明当木醋碱杀虫剂中苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱质量浓度增加时,对玉米螟幼虫的毒性随之增加.

木醋碱杀虫剂对棉铃虫二龄幼虫的毒杀作用如图 3(C) 所示,当苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱的质量浓度为 5, 10, 15, 20 mg/mL 时,棉铃虫幼虫喂食 72 h 的校正死亡率分别为 0%, 55.55%, 100% 和 100%, 10, 15, 20 mg/mL 处理组相对于空白组存在显著差异 ($p < 0.05$).结果表明当木醋碱杀虫剂中苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱质量浓度高于 15 mg/mL 时,对棉铃虫幼虫具有良好的毒杀活性.

由上述结果可得,当木醋碱杀虫剂中苯甲醛 L-半胱氨酸席夫碱质量浓度为 15 mg/mL 时,能够同时对小菜蛾、玉米螟和棉铃虫这 3 种鳞翅目幼虫产生良好的毒杀活性,确定最优木醋碱杀虫剂.

2.5 木醋碱杀虫剂对昆明小鼠的毒性影响

以木醋碱杀虫剂为效应物,蒸馏水为阴性对照,分别研究其对昆明小鼠灌胃急性毒理条件及慢性毒理条件下,木醋碱杀虫剂的生物安全性.使用 10 g/kg



(A) ~ (C) 中不同字母表示结果有显著性差异 ($p < 0.05$) ,PC 为康宽.

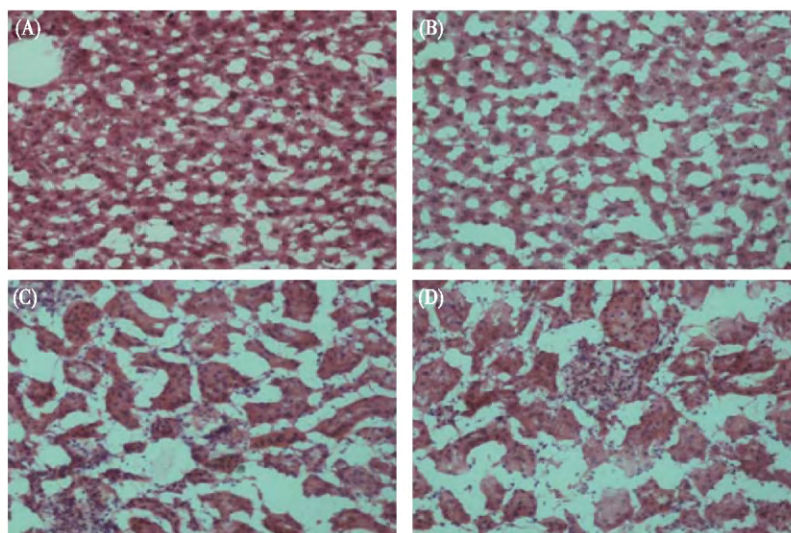
图 3 含不同浓度苯甲醛 *L*-半胱氨酸席夫碱的木醋碱杀虫剂对于小菜蛾 (A) 、玉米螟 (B) 、棉铃虫 (C) 幼虫毒杀效果
Fig. 3 The effect of wood vinegar base insecticide contained different concentration of benzaldehyde *L*-cysteine Schiff base on *P. xylostella* (A) , *P. nubilalis* (B) , *H. armigera* (C)

给药量对昆明小鼠进行急性毒理实验,观察 4 周,无明显不良反应,昆明小鼠生长正常.按照国家对于急性毒性实验的标准 (GB 15193.3—2014)^[19] 规定,大于 5 g/kg 区间范围内半致死浓度对应标准为实际无毒,而实验中使用剂量为 10 g/kg 未出现半致死现象,急性毒性属于实际无毒.

本研究中进一步使用 3 g/kg 的灌胃剂量初步探究了木醋碱杀虫剂的慢性毒性.在整个饲喂过程中,对昆明小鼠的行为进行仔细观察记录,灌胃期间昆明小鼠饮食正常,活动活跃,对照组和木醋碱杀虫剂处理组无明显差异.通过对肝脏和肾脏的 HE 染色石蜡切片进行比较 (图 4),发现木醋碱杀虫剂处理组并无明显毒理变化.

3 结 论

本研究中木醋碱杀虫剂对蘑菇酪氨酸酶有较强的抑制作用,其 IC_{50} 为 0.53 mg/mL,对小菜蛾、玉米螟、棉铃虫这 3 种鳞翅目二龄幼虫具有较好的毒杀效果,同时其急性毒性和慢性毒性均符合国家食品标准中实际无毒的计量标准,在农业领域具有良好的应用前景.本研究应用酪氨酸酶抑制剂筛选模型开发新颖杀虫剂也为杀虫剂筛选提供了新的思路.



肝脏: (A) 对照组; (B) 处理组.肾脏: (C) 对照组; (D) 处理组.放大 20 倍.

图 4 木醋碱杀虫剂在慢性毒理研究条件下小鼠的肝脏和肾脏 HE 染色石蜡切片
Fig. 4 The HE staining paraffin sections of liver and kidney in chronic toxicity research by wood vinegar base insecticide in Kunming mouse

参考文献:

- [1] 王海英,杨国亭,周丹.木醋液研究现状及其综合利用[J].东北林业大学学报,2004,32(5):55-57.
- [2] 尉芹,马希汉,郑滔.核桃壳木醋液的制取、成分分析及抑菌试验[J].农业工程学报,2008,24(7):276-279.
- [3] 周岭,蒋恩臣,张强,等.木醋液的精制方法及其在农林生产上的应用[J].可再生能源,2007,25(4):56-60.
- [4] 平安,杨国亭,于学军.木醋液在农业上的应用研究进展[J].中国农学通报,2009,25(19):244-247.
- [5] 申凤善,鲁京兰,太俊哲.木醋液对水稻发芽生长的研究[J].延边大学农学学报,2002,24(1):26-29.
- [6] 李维蛟,李强,胡先奇.木醋液的杀线活性及对根结线虫病的防治效果研究[J].中国农业科学,2009,42(11):4120-4126.
- [7] 李小荣,吴全聪,刘志龙,等.竹醋液对几种杀虫剂的增效作用[J].浙江农业科学,2005(2):144-146.
- [8] 孙剑华,沈晓昆,陈永宁.竹(木)醋液与不同农药混配在蔬菜病虫害防治中的应用[J].长江蔬菜,2008,6(11):87-89.
- [9] 平安.木醋液在农业上的应用及作用机理研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2010:244-247.
- [10] 解先业,姜林,薛超彬,等.取代苯甲醛缩氨基硫脲的合成及其对昆虫酚氧化酶的抑制活性[J].化学试剂,2007,29(1):34-36.
- [11] ASHIDA M, YAMAZAKI H. Biochemistry of the phenoloxi-dase system in insect: with special reference to its activation [M]. Tokyo: Japan Science Society Press, 1990: 239-261.
- [12] 张宗炳,冷欣夫.杀虫药剂毒力及应用[M].北京:化学出版社,1993:331-337.
- [13] 薛超彬,王勤,柯莉娜,等.铜铁试剂对菜青虫多酚氧化酶的抑制作用[J].昆虫学报,2005,48(2):290-294.
- [14] CHEN L H, HU Y H, SONG W, et al. Synthesis and antityrosinase mechanism of benzaldehyde thiosemicarbazones: novel tyrosinase inhibitors [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(6): 1542-1547.
- [15] 高明,邓兆荣,孟庆伟,等.11种杀虫剂对棉铃虫室内毒力测定[J].农药研究与应用,2011,15(3):17-21.
- [16] 黄厚今,刘起展,董国宾,等.慢性氟、砷染毒对小鼠肾皮质氧化应激的损害[J].卫生毒理学杂志,2003,17(3):136-138.
- [17] 柯莉娜,王勤,陈清西.联苯基甲醛与联苯基甲酸对蘑菇酪氨酸酶的抑制作用[J].厦门大学学报(自然科学版),2004,43(2):249-252.
- [18] 范农.杜邦最新革命性杀虫剂“康宽”降临[J].农药市场信息,2008(10):32.
- [19] 国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 急性经口毒性试验:GB 15193.3—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.

Insecticidal Activity for Benzaldehyde *L*-Cysteine Schiff Base Combined with *Xylosma* Wood Vinegar

JIA Yulong¹, ZHENG Jing¹, CHEN Zhenxiong¹, NAN Xiujie², SUN Yue³, CHEN Qingxi^{1*}

(1. School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China;

2. Environmental Bureau of Xinfu District in Fushun of Liaoning Province, Fushun 113000, China;

3. Qingyuan Environment Energy Technology Co., Ltd. of Liaoning Province, Fushun 113006, China)

Abstract: The wood vinegar was based on by-product in the process of firing *Xylosma* charcoal. The wood vinegar base insecticide was a new green type insecticide. We mixed the rectified wood vinegar, benzaldehyde *L*-cysteine Schiff base and salicylic acid to make the wood vinegar base insecticide proportionally. The inhibition on tyrosinase in screening model of benzaldehyde *L*-cysteine Schiff base, rectified wood vinegar and the wood vinegar base insecticide were determined. The half maximal inhibitory concentration (IC_{50}) were 15.2, 53.0, 53 mg/mL, respectively. Additionally, the insecticidal effects on *Plutella xylostella*, *Pyrausta nubilalis* and *Helicoverpa armigera* of wood vinegar base insecticide were investigated. The results showed that the wood vinegar base insecticide could effectively kill the second-stage juveniles of *P. xylostella*, *P. nubilalis* and *H. armigera*. The results showed that the wood vinegar base insecticide had insecticidal effect. The acute toxicological results showed that the wood vinegar base insecticide had no toxicity. In the chronic toxicological experiment, the group was given a gavage of 3 g/kg with the wood vinegar base insecticide in 3 months. We took the liver and kidney in paraffin section and HE staining after executing the Kunming mouse with cervical dislocation method. The results showed that the wood vinegar base insecticide had no chronic toxicity. In conclusion, the wood vinegar base insecticide could not only inhibit the tyrosinase activity, but also show good insecticidal effects on *P. xylostella*, *P. nubilalis* and *H. armigera* with low toxicity. The wood vinegar base insecticide had shown good application prospects in agricultural areas.

Key words: *L*-cysteine Schiff base; wood vinegar; tyrosinase; insecticide; toxicology

<http://jxmu.xmu.edu.cn>