

水分对印楝素稳定性的影响

田永清, 徐汉虹, 张志祥

(华南农业大学 农药与化学生物学教育部重点实验室, 广东 广州 510642)

摘要:报道了水分对印楝素稳定性的影响。印楝甲醇抽提物和印楝素纯品试验表明:水分是促进印楝素降解的一个重要因素。当水与甲醇组成的混合溶剂中水的体积分数为1.8%、3.5%、5.2%、6.8%、8.3%时,在 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保存14 d后,印楝甲醇抽提物中的印楝素分别降解40.4%、45.4%、47.3%、50.1%、56.2%,大多高于对照(甲醇溶液)分解率(42.1%);印楝素纯品分别降解43.3%、47.2%、53.4%、51.9%、59.5%,都高于对照(甲醇溶液)分解率(42.0%)。在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保存14 d后这4种溶剂中的印楝素都基本不降解,在室温下保存14 d后都只有少量降解。纯水中的印楝素在 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下最多保存7 d即全部降解。

关键词:水分; 印楝素; 降解; 稳定性

中图分类号:S482.39

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2004)02-0041-03

Effect of water content on the stability of azadirachtin

TIAN Yong-qing, XU Han-hong, ZHANG Zhi-xiang

(The Key Lab of Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The effect of water on the stability of azadirachtin was studied. The results from the experiment showed that water was an important factor in the degradation of azadirachtin. After stored at $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ for 14 days, azadirachtin in the methanol extract of neem seeds resolved in the water-methanol mixed solvents with 1.8%、3.5%、5.2%、6.8% and 8.3% (φ) of water respectively, were decomposed to 40.4%, 45.4%, 47.3%, 50.1% and 56.2%, respectively, while that in the control(methanol) was decomposed to 42.1%. Likewise, the decomposition rates of pure azadirachtin treated in the same way were 43.3%, 47.2%, 53.4%, 51.9% and 59.5%, respectively, all higher than that in the control(42.0%). After stored at $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ for 14 days, azadirachtin in all solutions nearly were not decomposed, and at natural temperature only slight degradation appeared. It was reported that azadirachtin resolved in water was decomposed completely at $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ for less than 7 days.

Key words: water; azadirachtin; decomposition; stability

印楝素具有优良的杀虫活性,几乎对所有的农业害虫有效并且不易产生抗性,不杀伤天敌,不污染环境^[1~2],是理想的绿色农药^[3]。但是印楝素稳定性很差,早在1982年Stokes等就发现印楝素在受热和光照后会迅速降解^[4]。直到现在,印楝素的不稳定性仍然是印楝制剂加工过程的主要难题^[5],这是限制其广泛使用的一个重要原因。本文研究了水分对印楝素稳定性的影响,为研制稳定的印楝素制剂提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器

印楝素:从印楝种籽甲醇抽提物中分离,纯度95%;印楝甲醇抽提物:从印楝种籽制得,含印楝素约1%;甲醇:广州化学试剂厂生产,化学纯。HP1100型高效液相色谱仪:美国惠普公司生产(色谱柱:Hy-persil ODS 250 mm $\times$ 4 mm,内装5 μm C₁₈填充物)

1.2 试验方法

往甲醇中混入适当水,使水的体积分数分别为1.8%、3.5%、5.2%、6.8%、8.3%,对照为甲醇,向准备好的混合溶剂中分别加入一定量的印楝抽提物和印楝素纯品(纯品还用水处理1次),使全部溶液中印楝素的质量浓度都是300 $\mu\text{g/mL}$,在超声波清洗仪上振荡约5 min使充分溶解,然后将溶液分装于安瓿瓶内并用酒精喷灯封严瓶口,每种溶液封若干瓶,将已封好瓶口的安瓿瓶贴好标签后分别存放于 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温冰箱和 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中保存.分别于存放7和14 d后取样、用带针头过滤头的注射器过滤、用HP1100型高效液相色谱仪测试印楝素的含量,每种处理重复3次,用DPS软件进行统计分析, $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 处理的在24 h内测完.色谱操作条件:流动相 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} = 35:65$,吸收波长215 nm,流量1 mL/min,进样量10 μL .

按下列公式计算降解率:

$$\text{降解率} = \frac{\text{处理前印楝素含量} - \text{处理后印楝素含量}}{\text{处理前印楝素含量}} \times 100\%$$

表1 印楝甲醇抽提物中的印楝素经不同含水量处理7和14 d后的降解率¹⁾

Tab. 1 Decomposition rate of azadirachtin in the methanol extract of neem seeds treated with different water contents for 7 and 14 days

200112 广州 Guangzhou

$\varphi(\text{水 water})/\%$	处理后 7 d 7 days after treatment / %			处理后 14 d 14 days after treatment / %		
	$(0 \pm 1)^\circ\text{C}$	25°C	$(54 \pm 1)^\circ\text{C}$	$(0 \pm 1)^\circ\text{C}$	25°C	$(54 \pm 1)^\circ\text{C}$
CK(甲醇 CH_3OH)	$-0.3 \pm 1.5\text{a}$	$2.2 \pm 1.4\text{a}$	$29.0 \pm 1.4\text{bc}$	$2.0 \pm 1.7\text{a}$	$6.3 \pm 1.9\text{a}$	$42.1 \pm 1.0\text{d}$
1.8	$0.3 \pm 1.9\text{a}$	$0.3 \pm 1.9\text{a}$	$31.1 \pm 0.9\text{ab}$	$1.8 \pm 1.2\text{a}$	$5.7 \pm 1.2\text{a}$	$40.4 \pm 1.2\text{d}$
3.5	$1.2 \pm 2.0\text{a}$	$1.2 \pm 1.0\text{a}$	$28.1 \pm 1.2\text{c}$	$3.3 \pm 1.8\text{a}$	$5.0 \pm 1.7\text{a}$	$45.4 \pm 0.8\text{c}$
5.2	$2.7 \pm 1.7\text{a}$	$2.6 \pm 1.9\text{a}$	$27.0 \pm 1.4\text{c}$	$4.6 \pm 1.9\text{a}$	$6.4 \pm 1.3\text{a}$	$47.3 \pm 0.6\text{c}$
6.8	$3.2 \pm 1.1\text{a}$	$3.1 \pm 1.3\text{a}$	$27.2 \pm 0.8\text{c}$	$4.9 \pm 1.0\text{a}$	$7.4 \pm 1.6\text{a}$	$50.1 \pm 0.9\text{b}$
8.3	$2.7 \pm 1.3\text{a}$	$2.3 \pm 1.8\text{a}$	$33.3 \pm 1.3\text{a}$	$3.3 \pm 1.5\text{a}$	$8.9 \pm 1.1\text{a}$	$56.2 \pm 0.6\text{a}$

1) 同列数据后具相同字母者表示在5%水平上差异不显著(DMRT法)

表2 印楝素纯品经不同含水量处理7和14 d后的降解率¹⁾

200112 广州 Guangzhou

Tab. 2 Decomposition rate of pure azadirachtin treated with different water contents for 7 and 14 days

$\varphi(\text{水 water})/\%$	处理 7 d 后 7 days after treatment / %			处理 14 d 后 14 days after treatment / %		
	$(0 \pm 1)^\circ\text{C}$	25°C	$(54 \pm 1)^\circ\text{C}$	$(0 \pm 1)^\circ\text{C}$	25°C	$(54 \pm 1)^\circ\text{C}$
CK(甲醇 CH_3OH)	$-0.2 \pm 1.5\text{a}$	$2.6 \pm 1.8\text{b}$	$23.3 \pm 1.1\text{e}$	$0.3 \pm 1.2\text{a}$	$3.4 \pm 1.9\text{cd}$	$42.0 \pm 0.8\text{e}$
1.8	$1.0 \pm 1.9\text{a}$	$1.2 \pm 1.2\text{b}$	$29.0 \pm 1.4\text{d}$	$0.8 \pm 2.0\text{a}$	$3.3 \pm 1.1\text{d}$	$43.3 \pm 1.1\text{e}$
3.5	$-0.8 \pm 2.0\text{a}$	$0.9 \pm 2.0\text{b}$	$29.4 \pm 0.9\text{d}$	$-1.5 \pm 1.9\text{a}$	$6.6 \pm 1.8\text{bcd}$	$47.2 \pm 0.9\text{d}$
5.2	$0.9 \pm 1.1\text{a}$	$1.8 \pm 1.3\text{b}$	$32.9 \pm 1.3\text{c}$	$0.6 \pm 1.7\text{a}$	$8.3 \pm 1.4\text{b}$	$53.4 \pm 0.9\text{c}$
6.8	$-1.1 \pm 1.4\text{a}$	$2.5 \pm 1.6\text{b}$	$31.0 \pm 1.2\text{cd}$	$0.6 \pm 1.1\text{a}$	$7.9 \pm 1.2\text{b}$	$51.9 \pm 0.7\text{c}$
8.3	$0.0 \pm 1.7\text{a}$	$0.2 \pm 1.5\text{b}$	$36.3 \pm 1.0\text{b}$	$-1.1 \pm 2.0\text{a}$	$7.0 \pm 1.6\text{bc}$	$59.5 \pm 0.8\text{b}$
水 water	$1.9 \pm 2.0\text{a}$	$6.3 \pm 1.6\text{a}$	$100.0 \pm 0.0\text{a}$	$1.9 \pm 1.6\text{a}$	$13.4 \pm 1.2\text{a}$	$100 \pm 0.0\text{a}$

1) 同列数据后具相同字母者表示在5%水平上差异不显著(DMRT法)

从表2可以看出,在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下保存7 d后,溶于甲醇、混合溶剂和水中的印楝素含量基本不变,降

2 结果与分析

2.1 印楝甲醇抽提物的试验结果

不同体积分数水分对甲醇抽提物中印楝素的稳定性影响见表1.

从表1可以看出,在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和室温(25°C)下保存7 d后,对照和处理组中印楝素的含量基本不变,对照和处理组中印楝素的降解率之间没有显著差异; $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保存7 d后对照降解率为29.0%,处理组的降解率介于27.0%~33.3%之间.

从表1可以看出,当溶剂中的水分逐渐增加时,在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下保存14 d后对照和处理组中印楝素的含量基本不变,降解率之间没有显著差异;在室温下保存的有少量降解,但处理组与对照组的降解率之间没有显著差异,都介于5.0%~8.9%之间;在 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保存14 d后加水处理的降解率大多比对照高,对照降解率为42.1%,其他加水处理的降解率在40.4%~56.2%之间.

2.2 印楝素纯品的试验结果

不同水分含量对印楝素纯品的稳定性影响见表2.

解率之间没有显著差异;在室温下保存7 d后溶于甲醇和混合溶剂中的印楝素含量基本不变并且降解率

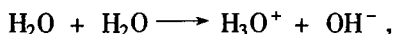
之间没有显著差异,但溶于水中的印楝素降解率显著高于其他处理;于 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保存7 d后对照降解率为23.3%,处理组的降解率介于29.0%~36.3%之间,水中的已全部降解。

从表2可以看出,在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下保存14 d后,溶于甲醇、混合溶剂和水中的印楝素含量基本不变并且降解率之间没有显著差异;在室温下保存14 d后溶于甲醇和混合溶剂中的印楝素降解率介于3.3%~8.3%之间,溶于水中的印楝素降解率(13.4%)显著高于其他处理;于 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保存14 d后,对照降解率为42.0%,混合溶剂中的降解率都比甲醇中降解得快,依含水量增多渐渐变大,介于43.3%~59.5%之间。

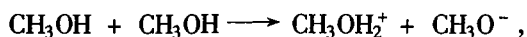
3 讨论

印楝抽提物和印楝素纯品的试验都表明,水会加速印楝素的降解。印楝素的分子中含有一些不饱和键,这些不饱和键极易发生质子转移反应,致使印楝素不稳定。如果溶剂易发生质子转移反应,会加速印楝素的降解。

质子性溶剂(protonic solvent)能吸收或放出质子,水和甲醇属于质子溶剂,易发生质子自递作用。质子自递作用是指发生于溶剂分子之间的质子转移,使溶剂自身离解,生成溶剂化质子:



$$K_s = 1.0 \times 10^{-14};$$



$$K_s = 2.0 \times 10^{-17}.$$

水的 $\text{p}K_s = 14$,甲醇的 $\text{p}K_s = 16.7$, $\text{p}K_s$ 越大表

示溶剂的自身解离程度越小,水比甲醇更易发生质子转移。由于印楝素的分子结构中有性质活泼的氧原子及一些不饱和的功能团,导致溶剂效应较大,使印楝素成为一种较不稳定状态。溶液中水分含量越高,印楝素分解越快。

水分是影响农药稳定性的一个重要因子,在很多农药制剂进行质量监控时都要测试水分含量。研究表明水分是导致印楝素降解的一个重要原因。所以,为了能配制稳定的印楝素制剂,在生产过程中应尽可能地除去水分。

参考文献:

- [1] SCHMUTTERER H. The neem tree[M]. New York: VCH Publishers Inc and Weinheim(Federal Republic of Germany): Vch Verlagsgesellschaft, 1995.
- [2] SCHMUTTERER H. The Neem Tree[M]. India: Neem Foundation, 67-A, Vithalnager, Rd. No. 12NS., Juhu Scheme, Mumbai-400 049, 2002.
- [3] 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. 159-227.
- [4] STOKES J B, REDRERN R E. Effect of sunlight on-azadirachtin-antifeeding potency[J]. J Environ Sci Health, 1982, 17(1): 57-65.
- [5] 何道航. 印楝素植物性杀虫剂的生物活性及应用研究[D]. 广州: 华南农业大学, 1999.
- [6] 武汉大学等. 分析化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978. 184-185.
- [7] 南京药学院. 分析化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1979. 204-205.

【责任编辑 周志红】