

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.01.004

花椒精油对赤拟谷盗虫卵的实仓熏蒸毒力研究

赵雪娜, 王建清

(天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法从花椒中提取精油, 用 GC-MS 分析了花椒提取物中的主要化学成分, 并研究了在不同量干香菇充填及不同熏蒸时间条件下花椒精油对赤拟谷盗虫卵的熏蒸毒力效果。研究结果表明: 花椒精油的提取率为 7.2%, 出油率相对较高; 提取的花椒精油中主要含有芳樟醇 (相对质量分数为 68.46%)、柠檬烯 (相对质量分数为 7.53%)、 β -萜品烯 (相对质量分数为 4.13%) 等; 以质量为 0, 5, 10, 15, 30 g 的干香菇填充熏蒸装置, 并以花椒精油熏蒸 24 h 后, 赤拟谷盗虫卵的致死中浓度 c_{L50} 分别为 34.83, 36.84, 40.34, 52.48 和 117.35 $\mu\text{L/L}$; 熏蒸 48 h 后, c_{L50} 分别为 29.28, 32.72, 33.21, 35.42 和 77.63 $\mu\text{L/L}$; 熏蒸 72 h 后, c_{L50} 分别为 20.29, 21.35, 22.55, 25.63 和 51.12 $\mu\text{L/L}$ 。随着干香菇填充质量的增加, 花椒精油对赤拟谷盗虫卵的熏蒸效果降低; 另外, 延长熏蒸时间也可提高花椒精油对赤拟谷盗虫卵的熏蒸毒力, 达到较好的杀虫效果。

关键词: 花椒精油; 水蒸气蒸馏; 干香菇; 赤拟谷盗虫卵; 熏蒸

中图分类号: S482.3+9

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)01-0015-07

Research on Toxicity of Pepper Essential Oil on Tribolium Eggs in Fumigation Equipment Filled with Dried Mushrooms

Zhao Xuena, Wang Jianqing

(School of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: The pepper essential oil was extracted through steam distillation, and the chemical composition of the essential oil was assessed via GC-MS. The fumigation effect of different amounts of dried mushrooms and exposure time of the pepper oil against tribolium castaneum egg was studied. The results show that the extraction rate of the pepper oil is 7.2%, which is relatively higher. The chemical composition of the oil mainly contains linalool (relative content 68.46%), limonene (relative content 7.53%), β -terpinene (relative content 4.13%), et al. When filled with different weights of dried mushrooms (0, 5, 10, 15, 30 g), the c_{L50} of 24h fumigation are respectively 34.83, 36.84, 40.34, 52.48 and 117.35 $\mu\text{L/L}$. The c_{L50} of 48 h fumigation are respectively 29.28, 32.72, 33.21, 35.42 and 77.63 $\mu\text{L/L}$. The c_{L50} of 72 h fumigation are respectively 20.29, 21.35, 22.55, 25.63 and 51.12 $\mu\text{L/L}$. As dried mushrooms filling volume increases, the fumigation effect against tribolium castaneum egg reduces. The method of extending the exposure time can also improve the fumigation effect of pepper essential oil and achieve a better insecticidal effect.

Key words: pepper essential oil; steam distillation; dried mushroom; *tribolium castaneum* herbs; fumigation

收稿日期: 2012-10-10

作者简介: 赵雪娜 (1988-), 女, 山东东营人, 天津科技大学硕士生, 主要研究方向为植物精油防虫包装,

E-mail: zhaoxuena1987@163.com;

通信作者: 王建清 (1953-), 男, 湖南益阳人, 天津科技大学教授, 博士生导师, 主要从事包装材料与技术方面的教学与研究, E-mail: jianqw@tust.edu.cn

0 引言

赤拟谷盗 (*tribolium castaneum herbst*) 隶属鞘翅目拟步甲科, 是一种世界性的主要储粮和干货类害虫。其成虫体上有臭腺, 当大量发生时, 会使被害物产生一种极难闻的霉臭味。尤其在高温高湿情况下, 该害虫的存在, 使得包装后的干香菇等的贮藏运输销售过程成为保持其品质的薄弱环节。目前, 主要采用磷化氢和溴甲烷熏蒸法进行防治, 但长期过度使用使其产生了不同程度的抗药性, 同时溴甲烷对臭氧层也存在破坏作用^[1], 而且无法避免在之后的运输贮藏过程中发生虫害。

近年来, 国内外已有关于植物精油对赤拟谷盗的生物活性方面的研究报道。已有结果表明, 植物精油对赤拟谷盗具有忌避、熏蒸、触杀等作用^[2-8], 其低毒、绿色和独特的作用机理, 使得害虫不易产生抗性, 这种特性满足储粮及干制品包装要求, 符合绿色包装的发展趋势。将植物精油用于干货包装, 既能拓宽精油的用途, 又能开创防虫包装的新途径, 因此具有广阔的应用前景。

目前, 关于植物精油对赤拟谷盗的研究主要涉及不同种植物提取物对赤拟谷盗的熏蒸作用, 且仅研究空仓下的熏蒸效果, 未考虑被包装物对精油熏蒸效果的影响, 这对于防虫包装的研究来说, 实验数据不具可靠性, 因而不能提供有效的理论依据。因此, 本研究对提取的花椒精油进行成分分析后, 将其应用于不同干香菇充填量的熏蒸装置中, 分析其对赤拟谷盗虫卵孵化的影响, 以期为开发应用于防虫包装的新型无公害杀虫剂提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料 with 处理

1.1.1 虫卵

赤拟谷盗, 取自北京粮食科学研究院, 并于实验室中饲养, 即将赤拟谷盗成虫接种于以全麦粉和酵母粉按 20:1 的质量比混合而成的饲料中, 然后在温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(75 \pm 5)\%$ 、黑暗条件下进行种群培养 24 h^[9], 待成虫大量出现时, 每日筛出供试用 1 日龄虫卵。

具体筛卵方法如下: 将小麦和酵母粉粉碎, 过 100 目分选筛, 配制成质量比为 20:1、粒径小于 0.15 mm 的饲料, 并将其水分质量分数调整至 13% 左右。将成虫接种入饲料中, 产卵 24 h 后, 先过尼龙纱网, 将成虫筛去。取混有虫卵的饲料过 80 目筛, 筛上留下的是虫卵和少量的饲料, 筛下的饲料中无虫卵遗留, 可

重新饲养成虫。将载有虫卵的少量饲料再过 60 目筛, 分选筛上留下的即是 1 日龄卵 (筛下的饲料去除, 不再回收入成虫饲料中)。

1.1.2 干香菇

将鲜香菇按不同长度进行剪柄后, 摊放于烘筛上, 再将烘筛推入烘干机烘箱内, 闭紧箱门后开始点火起烘。脱水初期烘箱内温度不能低于 30°C , 最好是 32°C 起烘。在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内烘 6 h, 然后停火 1 h, 再在 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 热风温度条件下脱水 6 h, 接着停火 2 h, 然后进行捡菇。最后, 在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 条件下脱水直到烘干为止^[10], 并将烘干的香菇置于保鲜袋内, 冷藏贮存。

用多功能红外水分仪测香菇水分, 升温至 120°C , 然后持续 10 min, 测得干香菇的平均水分质量分数为 10.37%, 符合干香菇水分质量分数小于 13% 的标准, 并且烘干条件一致, 保证所烘的干香菇水分含量基本一致, 不影响后续试验。

1.1.3 花椒精油

试验用花椒精油为本课题组人员自行提取, 由于萜烯类和萜烯醇类化合物是具有杀虫效果精油中的主要成分, 而水蒸气蒸馏法对无极性和弱极性两类化合物的提取效果较好, 且精油纯度较高, 无溶剂残留和食品安全问题。因此, 本研究采用水蒸气蒸馏法提取花椒精油, 所选用的花椒为东北青椒椒, 由安国市祁奥中药饮片有限公司生产。

1.2 试验与处理方法

1.2.1 花椒精油的提取

将花椒粉碎过筛, 粒径 30 目左右, 取双层适当大小的纱布, 并置于 1 000 mL 的加料瓶底部, 然后将 100 g 花椒粉末通过漏斗装于纱布上。底部 1 000 mL 的三口烧瓶中装入约 2/3 容积的蒸馏水, 并加入适量沸石, 三口瓶的一侧装入安全管, 另一侧装入传感器 (测温度)。用加热套加热, 铁架台固定, 然后按图 1 所示将水蒸气蒸馏装置组装完成^[11]。加热套温度设为 110°C , 蒸馏水沸腾后, 挥发油测定器里开始有挥发油的油水混合物滴出, 适时补充三口烧瓶中的蒸馏水, 当蒸馏出的精油不再增加时停止蒸馏。

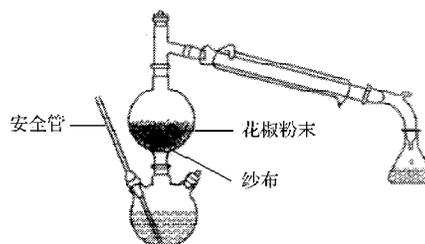


图 1 水蒸气蒸馏装置

Fig. 1 The steam distillation device

将蒸馏液取出,用无水硫酸钠去掉其中的水分,即得花椒精油。前30 min 每隔1 min 记录1次提取率,30~120 min 间每10 min 记录1次提取率,120~300 min 间每30 min 记录1次提取率。

1.2.2 花椒精油的化学成分测定

采用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)对提取的花椒精油的成分进行分析。

色谱条件:柱子型号为VF-5ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 进样口温度为300 ℃, 分流比为20, 载气为He, 纯度为99.999%, 柱流速度为1 mL/min。程序升温时的初始温度为60 ℃, 并以5 ℃/min 的升温速度升温到200 ℃, 然后以10 ℃/min 的升温速度升温到300 ℃, 保持3 min。

质谱条件:离子源为EI, 质量分析器为离子阱, 阱温为220 ℃, 传输线温度设为280 ℃, 采用全扫描的扫描方式, 扫描范围为50~1 000 m/z。

数据库:利用NIST05 标准质谱库-计算机联机检索。

样品的处理及测定:取提取的花椒精油用正己烷稀释10 000倍,取1 μL 进样。利用NBS75K 标准质谱库-计算机联机检索,与质谱图集的标准谱图进行对照、复合,再结合有关文献,进行人工谱图解析,确认花椒精油的各化学成分。并按照面积归一化法进行成分含量分析,分别计算各个成分的相对质量分数。

1.2.3 精油对虫卵的实仓熏蒸毒力测定

对传统的成虫广口瓶熏蒸法^[12]进行了改进,以适用于虫卵的熏蒸。具体的熏蒸方法如下:在载玻片上贴附用于固定虫卵的双面胶,并用刀片将其划分为4格,每格中用毛笔轻轻拨入40粒虫卵,此处理相当于对每个处理重复4次。

在500 mL 广口瓶中放入干香菇(放入的香菇质量分别为0, 5, 10, 15 和30 g),并将载有虫卵的载玻片置于广口瓶中干香菇的



图2 虫卵实仓熏蒸装置
Fig. 2 Fumigation device filled with eggs

将密闭后的熏蒸装置置于30 ℃条件下熏蒸不同

的时间:熏蒸24 h 的广口瓶中精油的体积比设定为30, 36, 42, 48, 54, 60, 66, 72 μL/L(30 g 干香菇熏蒸时,瓶中精油的体积比为96, 102, 108, 114, 120, 126, 132, 138 μL/L),熏蒸48 h 的精油的体积比设定为18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 μL/L(30 g 干香菇熏蒸时,瓶中精油的体积比为78, 84, 90, 96, 102, 108 μL/L),熏蒸72 h 的精油的体积比设定为6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48 μL/L(30 g 干香菇熏蒸时,瓶中精油的体积比为54, 60, 66, 72, 78, 84, 90, 96 μL/L)。

将样品分别熏蒸不同的时间后,取出载有虫卵的载玻片,置于温度为(30 ± 2) ℃、相对湿度为(70 ± 5) % 的环境下继续培养,直至虫卵孵化率不再增加后,记录虫卵的最终死亡率。

1.2.4 数据处理

本研究中,采用下式计算虫卵的死亡率:

$$\text{死亡率} = \frac{\text{死亡虫数}}{\text{供试虫数}} \times 100\%;$$

同时,采用Abbott 公式对死亡率进行校正:

$$\text{校正死亡率} = \frac{(\text{处理死亡率} - \text{对照死亡率})}{(1 - \text{对照死亡率})} \times 100\%;$$

最后,用概率值法求出不同熏蒸处理时间和处理浓度下花椒精油的毒力回归方程和致死中浓度 C_{L50} 的值^[13]。

2 结果与分析

2.1 提取时间对花椒精油提取率的影响

采用水蒸气蒸馏法提取花椒精油的过程中,从水开始沸腾后计时,所得花椒精油的提取率随时间的变化关系如图3所示。

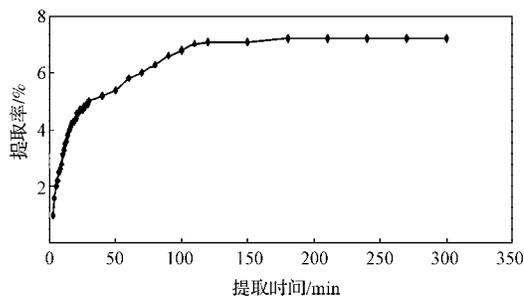


图3 花椒精油的提取率变化曲线

Fig. 3 Extraction rate curve of pepper essential oil

从图3中可以看出,在提取时间为30 min 内时,花椒精油的提取率升高较快;当提取时间为30 min 时,花椒精油的提取率达5%;过后,花椒精油的提取率增加趋于平缓,至120 min 后,精油的提取率基本上不再增加;至180 min 时,花椒精油的提取率达最高值,为7.2%。

据水蒸气蒸馏法提取花椒精油的相关文献记载,武陵青花椒、四川凉山花椒、四川广元花椒、陕西韩

城和凤县大红袍精油的提取率分别为6.4%, 3.8%, 8.33%, 5.52% 和 1.2%^[14-18]。本研究中, 花椒精油的提取率达7.2%, 可见其得率较高。为了节约成本, 本实验中确定 120 min 为花椒精油的最佳提取时间, 此条件也可应用于工厂生产中。

2.2 花椒精油化学成分的确定

本研究中所提取的花椒精油的总离子流图谱如图 4 所示。

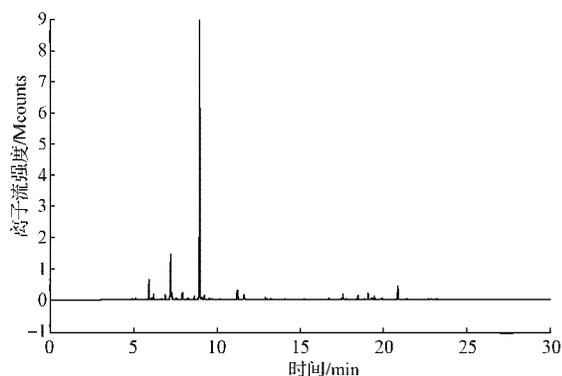


图 4 花椒精油的总离子流图谱

Fig. 4 GC chromatogram of pepper essential oil

利用 NBS75K 标准质谱库 - 计算机联机检索, 将图 4 所示花椒精油的总离子图谱与质谱图集的标准图谱进行对照、复合, 并进行人工谱图解析, 以确认精油的主要化学成分, 并按面积归一化法进行成分与含量分析, 分别计算各个成分的相对质量分数, 所得结果见表 1。

表 1 花椒精油的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of pepper essential oil

| 峰号 | 化合物名称 | 保留时间/min | 相对质量分数/% |
|----|---|----------|----------|
| 1 | (E)- 罗勒烯 | 5.133 | 0.223 |
| 2 | b- 蒎品烯 | 5.936 | 4.132 |
| 3 | beta- 蒎烯 | 6.210 | 0.949 |
| 4 | α- 水芹烯 | 6.690 | 0.071 |
| 5 | 蒎品油烯 | 6.935 | 0.928 |
| 6 | 柠檬烯 | 7.238 | 7.534 |
| 7 | (1R)-(+)- α蒎烯 | 7.304 | 0.505 |
| 8 | 桉叶油醇 | 7.338 | 0.010 |
| 9 | g- 蒎品烯 | 7.942 | 1.060 |
| 10 | 4-Carene4- 萘烯 | 8.651 | 0.672 |
| 11 | 芳樟醇 | 8.955 | 68.460 |
| 12 | Alloocimene2,6- 二甲基-2,4,6- 辛三烯 | 9.708 | 0.142 |
| 13 | 神圣亚麻三烯 | 10.978 | 2.498 |
| 14 | alpha- 松油醇 | 11.627 | 0.885 |
| 15 | 1- 石竹烯 | 17.562 | 0.516 |
| 16 | Naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S,4aS,8aR)-(-)- a-Muuroleone | 18.577 | 3.329 |

从表 1 中可以看出, 所提取的花椒精油中, 含量最多的化学成分是芳樟醇 (出峰时间为 8.969 min), 其相对质量分数为 68.46%; 其次是柠檬烯 (出峰时间为 7.234 min), 其相对质量分数为 7.53%; 再次为 b- 蒎品烯 (出峰时间为 5.929 min), 其相对质量分数为 4.13%。其他质量分数相对较高的包括 Naphthalene, 1,2,4a, 5,6,8a- hexahydro-4,7- dimethyl- 1- (1-methylethyl)-, (1S,4aS,8aR)-(-)-a-Muuroleone、神圣亚麻三烯、g- 蒎品烯等。

芳樟醇属于链状萜烯醇类, 柠檬烯属于单萜类, 这两种化合物的分子结构式见图 5。

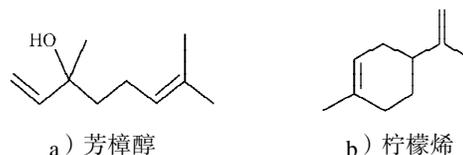


图 5 芳樟醇和柠檬烯的分子结构式

Fig. 5 Molecular structure of Linalool and (+)-(4R)-Limonene

2.3 精油对虫卵的实仓熏蒸毒力效果

2.3.1 实仓熏蒸 24 h

往熏蒸瓶中填充不同质量的干香菇后, 不同体积比的花椒精油对赤拟谷盗虫卵熏蒸 24 h 的熏蒸毒力效果如表 2 所示。

表 2 干香菇填充质量对熏蒸 24 h 后虫卵校正死亡率的影响

Table 2 Influence of dry lentinus edodes volumn on the revised egg death rate of pepper essential oil fumigation (24 h)

| 精油体积比/ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) | 校正死亡率/% | | | | |
|---|---------|---------|----------|----------|----------|
| | 空仓 | 5 g 干香菇 | 10 g 干香菇 | 15 g 干香菇 | 30 g 干香菇 |
| 30 | 32.12 | 30.83 | 29.17 | 19.23 | 2.31 |
| 36 | 52.05 | 44.17 | 38.33 | 21.54 | 3.85 |
| 42 | 75.93 | 67.50 | 52.50 | 35.38 | 3.85 |
| 48 | 85.64 | 83.33 | 60.83 | 38.46 | 2.31 |
| 54 | 94.44 | 86.67 | 75.00 | 52.31 | 4.62 |
| 60 | 98.50 | 96.67 | 81.67 | 54.62 | 6.15 |
| 66 | 98.82 | 97.50 | 85.83 | 71.54 | 6.15 |
| 72 | 100.00 | 99.17 | 89.17 | 73.08 | 10.00 |
| 96 | - | - | - | - | 29.23 |
| 102 | - | - | - | - | 34.62 |
| 108 | - | - | - | - | 38.46 |
| 114 | - | - | - | - | 41.54 |
| 120 | - | - | - | - | 53.08 |
| 126 | - | - | - | - | 57.69 |
| 132 | - | - | - | - | 63.08 |
| 138 | - | - | - | - | 73.85 |

从表 2 中可以看出, 干香菇对花椒精油具有一定的吸附作用, 随着干香菇填充质量的增加, 即干香菇占有空间的容积越大, 相同精油浓度下对虫卵的

孵化抑制效果逐渐减小,这说明干香菇的吸附作用使得熏蒸空间花椒精油的气体浓度达不到设定的浓度,熏蒸效果受到影响。熏蒸瓶中添加 15 g 干香菇后,体积比为 72 $\mu\text{L/L}$ 的花椒精油对虫卵的校正死亡率为 73.08%,这与空仓情况下体积比为 42 $\mu\text{L/L}$ 花椒精油的熏蒸效果相当;而当熏蒸瓶中添加 30 g 干香菇后,需要把花椒精油的体积比提高到 138 $\mu\text{L/L}$ 后才能达到 73.85% 的校正死亡率。

熏蒸瓶中填充不同质量的干香菇后,对不同体积比花椒精油的熏蒸毒力进行回归分析,所得结果如表 3 所示。

表 3 干香菇填充质量对精油熏蒸 24 h 毒力作用的影响

| 干香菇 填充质量 /g | 毒力回归方程 | R_2 | $c_{L50}/$ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|----------------|----------------------|---------|---|
| 0 | $y=8.313 1x-7.818 3$ | 0.995 9 | 34.828 9 |
| 5 | $y=7.935 1x-7.429 3$ | 0.975 9 | 36.844 2 |
| 10 | $y=4.962 0x-2.967 9$ | 0.990 5 | 40.344 5 |
| 15 | $y=4.181 7x-2.192 4$ | 0.960 1 | 52.477 2 |
| 30 | $y=7.191 2x-9.882 1$ | 0.961 3 | 117.351 2 |

由表 3 中的致死中浓度 c_{L50} 可以看出,当熏蒸瓶中加入干香菇后,赤拟谷盗的致死中浓度 c_{L50} 会随着干香菇的吸附作用而逐渐增大。加入 15 g 干香菇时,会占据熏蒸瓶体积的 50% 左右,使得 c_{L50} 提高 50% 左右;当熏蒸瓶被 30 g 干香菇充满时, c_{L50} 提高了 1.5 倍左右。

30 g 干香菇能基本充满熏蒸瓶,此时,在花椒精油浓度较低的情况下,干香菇对精油的吸附量很高,同时影响了精油的扩散,因而熏蒸效果较差,需要提高精油的浓度才能达到较好的杀虫效果。这与实际干香菇包装的情形类似,故可以作为后续应用的浓度参考。

2.3.2 实仓熏蒸 48 h

熏蒸瓶中填充不同质量的干香菇后,不同体积比的花椒精油对赤拟谷盗虫卵熏蒸 48 h 后的熏蒸效果如表 4 所示。

由表 4 可以看出,相同的花椒精油浓度下,随着干香菇填充质量的增大,精油对虫卵的孵化抑制效果逐渐减小。当熏蒸瓶中填充 15 g 干香菇后,体积比为 60 $\mu\text{L/L}$ 的花椒精油对虫卵的校正死亡率为 89.09%,而此浓度下空仓熏蒸效果已达 100% 的死亡率;填充 30 g 干香菇后,需要把花椒精油的体积比提高到 96 $\mu\text{L/L}$ 后才能达 73.85% 的校正死亡率,108 $\mu\text{L/L}$ 才能完全抑制虫卵的孵化。

表 4 干香菇填充质量对熏蒸 48 h 后虫卵校正死亡率的影响

Table 4 Influence of dry lentinus edodes volumn on the revised egg death rate of pepper essential oil fumigation (48 h)

| 精油体积比 / ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) | 校正死亡率 / % | | | | |
|--|-----------|---------|----------|----------|----------|
| | 空仓 | 5 g 干香菇 | 10 g 干香菇 | 15 g 干香菇 | 30 g 干香菇 |
| 18 | 14.75 | 12.07 | 11.67 | 8.18 | 5.22 |
| 24 | 21.31 | 20.69 | 17.50 | 16.36 | 6.72 |
| 30 | 48.36 | 48.28 | 46.67 | 32.73 | 6.72 |
| 36 | 62.30 | 54.31 | 53.33 | 49.09 | 5.22 |
| 42 | 86.89 | 70.69 | 68.33 | 70.91 | 7.46 |
| 48 | 91.80 | 81.03 | 81.67 | 72.73 | 8.96 |
| 54 | 96.72 | 87.07 | 84.17 | 83.64 | 8.96 |
| 60 | 100.00 | 93.97 | 92.50 | 89.09 | 12.69 |
| 66 | - | - | - | - | 17.91 |
| 72 | - | - | - | - | 41.79 |
| 78 | - | - | - | - | 44.78 |
| 84 | - | - | - | - | 51.49 |
| 90 | - | - | - | - | 82.09 |
| 96 | - | - | - | - | 88.06 |
| 102 | - | - | - | - | 92.00 |
| 108 | - | - | - | - | 98.00 |

熏蒸瓶中填充不同质量的干香菇后,对不同体积比的花椒精油的熏蒸毒力进行回归分析,所得结果如表 5 所示。

表 5 干香菇填充质量对精油熏蒸 48 h 毒力作用的影响

Table 5 Influence of dry lentinus edodes volumn on the fumigation toxicity of pepper essential oil (48 h)

| 干香菇 填充质量 /g | 毒力回归方程 | R_2 | $c_{L50}/$ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|----------------|----------------------|---------|---|
| 0 | $y=6.431 7x-4.432 4$ | 0.960 7 | 29.278 5 |
| 5 | $y=4.820 5x-2.308 1$ | 0.982 0 | 32.714 4 |
| 10 | $y=4.897 5x-2.450 3$ | 0.973 0 | 33.208 2 |
| 15 | $y=5.183 8x-3.030 9$ | 0.985 3 | 35.418 5 |
| 30 | $y=11.32 4x-16.40 3$ | 0.938 9 | 77.634 8 |

由表 5 可知,当干香菇填充质量较小时,各体积比花椒精油对赤拟谷盗虫卵的熏蒸效果没有特别大的差异,包括 15 g 干香菇的填充量。这一结果与熏蒸 24 h 的效果有点差别,可能是因为干香菇对精油不只有吸附作用,还会影响精油的扩散。当熏蒸时间延长时,精油能穿透干香菇继续扩散,精油浓度更加均匀。但是当熏蒸瓶被 30 g 干香菇充满时,其 c_{L50} 是空仓时的 2.5 倍左右,这表明干香菇对精油的吸附量较大。

2.3.3 实仓熏蒸 72 h

熏蒸瓶中填充不同质量的干香菇后,使用不同体积比的花椒精油对赤拟谷盗虫卵熏蒸 72 h 的熏蒸效果如表 6 所示。

表6 干香菇填充质量对熏蒸72 h后虫卵校正死亡率的影响

Table 6 Influence of dry lentinus edodes volumn on the revised egg death rate of pepper essential oil fumigation (72 h)

| 精油体积比 / ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) | 校正死亡率 / % | | | | |
|--|-----------|-------|--------|--------|--------|
| | 空仓 | 5g干香菇 | 10g干香菇 | 15g干香菇 | 30g干香菇 |
| 6 | 6.05 | 4.17 | 4.17 | 3.94 | 2.90 |
| 12 | 21.88 | 20.00 | 16.67 | 15.75 | 5.80 |
| 18 | 39.62 | 36.67 | 30.00 | 24.41 | 10.14 |
| 24 | 68.51 | 61.67 | 55.00 | 46.46 | 13.77 |
| 30 | 82.17 | 81.67 | 59.17 | 55.91 | 14.49 |
| 36 | 93.64 | 89.17 | 64.17 | 59.84 | 26.09 |
| 42 | 97.56 | 96.67 | 85.00 | 74.02 | 31.88 |
| 48 | 99.58 | 99.17 | 93.33 | 88.19 | 36.23 |
| 54 | - | - | - | - | 48.55 |
| 60 | - | - | - | - | 60.14 |
| 66 | - | - | - | - | 72.46 |
| 72 | - | - | - | - | 84.78 |
| 78 | - | - | - | - | 89.13 |
| 84 | - | - | - | - | 97.83 |
| 90 | - | - | - | - | 99.28 |
| 96 | - | - | - | - | 100.00 |

由表6可看出,空仓条件下,体积比为48 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的花椒精油可以完全抑制赤拟谷盗虫卵的孵化。而随着干香菇填充质量的增大,花椒精油对虫卵孵化的抑制效果降低,而当填充30 g干香菇后,体积比为48 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的精油只能达到36.23%的校正死亡率,要达到完全抑制的毒力作用,需要将精油的体积比提高1倍。

熏蒸瓶中填充不同质量的干香菇后,对不同浓度的花椒精油的熏蒸毒力进行了回归分析,所得结果如表7所示。

表7 干香菇填充质量对精油熏蒸72 h毒力作用的影响
Table 7 Influence of dry lentinus edodes volumn on the fumigation toxicity of pepper essential oil (72 h)

| 干香菇 填充质量 /g | 毒力回归方程 | R_2 | c_{L50} / ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|----------------|----------------------|---------|--|
| 0 | $y=5.502 3x-2.193 5$ | 0.965 8 | 20.293 8 |
| 5 | $y=3.519 0x+0.322 1$ | 0.956 6 | 21.346 5 |
| 10 | $y=3.351 1x+0.465 6$ | 0.951 9 | 22.548 0 |
| 15 | $y=3.022 8x+0.741 4$ | 0.959 2 | 25.634 5 |
| 30 | $y=5.075 5x-3.672 2$ | 0.940 7 | 51.125 7 |

由表7可看出,与熏蒸48 h的结果类似,少量的干香菇填充对精油有一定的吸附作用,但是当熏蒸瓶被30 g干香菇充满时, c_{L50} 是空仓时的2.5倍左右,干香菇对精油的吸附作用较大。

3 结论

1) 花椒精油的水蒸气蒸馏提取工艺中,120 min

左右的提取时间既能达到较高的提取率,又能节约提取成本,为精油的实验室制备和工厂生产提供了一定的参考依据。此时,精油的提取率可达7.2%,产油率相对较高。

2) GC-MS分析结果表明,花椒精油中的主要化学成分包括芳樟醇(相对质量分数为68.46%)、柠檬烯(相对质量分数为7.53%),b-蒎品烯(相对质量分数为4.13%)等。

3) 随着干香菇填充质量的增加,花椒精油对赤拟谷盗虫卵的熏蒸效果降低,这可能是由于干香菇的吸附作用使得熏蒸装置中的实际精油浓度达不到前期的浓度。

4) 延长熏蒸时间可以提高花椒精油对于赤拟谷盗虫卵的熏蒸效果,这对于储粮或干货防虫包装等实际应用具有指导意义。

针对本研究的结果,今后需继续深入研究的主要问题有:实仓中精油的渗透力、应用对象对精油的吸附、温度等对花椒精油熏蒸浓度和熏蒸时间的影响,并探索将其应用于防虫包装中,以代替目前的化学熏蒸剂,提高植物杀虫剂的实践应用价值。

参考文献:

- [1] Taylor. 磷化氢: 风险中的主要的粮食熏蒸剂[J]. 粮食储藏, 1993, 21(2): 43-48.
Taylor. Phosphine: The Major Grain Fumigant in Risk[J]. Grain Storage, 1993, 21(2): 43-48.
- [2] 姚英娟, 薛东, 杨长举. 植物源农药在储粮害虫防治中的作用[J]. 粮食储藏, 2004, 32(2): 6-9.
Yao Yingjuan, Xue Dong, Yang Changju. Study on Controlling Stored-Grain Insects with Botanical Pesticides [J]. Grain Storage, 2004, 32(2): 6-9.
- [3] 路纯明, 卢奎, 严以谨, 等. 花椒挥发油组分的分离鉴定及其对杂拟谷盗成虫毒力测定的初步研究[J]. 中国粮油学报, 1995, 10(2): 15-21.
Lu Chunming, Lu Kui, Yan Yijin, et al. The Study on the *Zanthoxylum Bungeanum* Oil's Extraction and Identity and on the Oil's Toxic Action of *Tribolium Confusum*[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 1995, 10(2): 15-21.
- [4] 刘佳云, 姜永嘉. 花椒挥发油组分的分离鉴定包结对赤拟谷盗毒力测定的研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1994, 15(3): 1-13.
Liu Jiayun, Jiang Yongjia. The Toxicity of the Isolated and Identified Complex of the Gredients of Volatile Oil of *Z. Bungeanum* to *Tribolium Confusum*[J]. Journal of Zhengzhou Grain College, 1994, 15(3): 1-13.
- [5] 谷艳芳, 芒谢贞. 几种植物性物质对赤拟谷盗的驱避作用[J]. 河南农业大学学报, 1997, 31(3): 277-279.

- Gu Yanfang, Mang Xiezheng. The Repellencies of Six Plant Substances to Adult *Tribolium Castaneum*(Herbst)[J]. Journal of Henan Agricultural University, 1997, 31(3): 277-279.
- [6] 庄世宏. 花椒精油提取及其生物活性测定研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2002.
- Zhuang Shihong. The Study on the Extraction and Biological Activity of *Zanthoxylum* Oil[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2002.
- [7] 聂霄艳. 花椒提取物对玉米象和赤拟谷盗的控制作用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2007.
- Nie Xiaoyan. Studies on the Controlling Activities of Prickly Ash Extracts Against *Sitophilus Zeamais Motschulsky* and *Tribolium Castaneum*(Herbst)[D]. Chongqing: Southwest University, 2007.
- [8] Sahaf B Z, Moharrampour S, Meshkatalasadat M H. Fumigant Toxicity of Essential Oil from *Vitex Pseudo-Negundo* Against *Tribolium Castaneum*(Herbst) and *Sitophilus Oryzae*(L.)[J]. Journal of Asia-Pacific Entomology, 2008, 11(4), 175-179.
- [9] 唐培安. 甲酸乙酯对储粮害虫的熏蒸活性及作用机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2006.
- Tang Peian. Studies on the Fumigation Activities and Mechanisms of Ethyl Formate to Several Stored Grain Insect Pests[D]. Chongqing: Southwest University, 2006.
- [10] 薛勇. 香菇的烤制与贮藏[J]. 农村实用技术与信息, 2003(10): 52.
- Xue Yong. The Baking and Storage of Mushrooms[J]. Rural Applied Technology and Information, 2003(10): 52.
- [11] 张欣, 孙德军, 何丹凤. 一种新型水蒸气蒸馏装置的设计及应用[J]. 化学教育, 2007(11): 49-50.
- Zhang Xin, Sun Dejun, He Danfeng. The Design and Application of a New Type of Steam Distillation Apparatus [J]. Chemical Education, 2007(11): 49-50.
- [12] 黄衍章, 杨长举, 薛东, 等. 石菖蒲根茎甲醇提取物对玉米象和赤拟谷盗的生物活性[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(5): 125-129.
- Huang Yanzhang, Yang Changju, Xue Dong, et al. Bioactivities of Methanol Extract from *Acorus Gramineus* Rhizome against *Sitophilus Zeamais*(Motschulsky) and *Tribolium Castaneum* Herbst[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2007, 22(5): 125-129.
- [13] 张宗炳. 杀虫剂毒力测定的统计分析[J]. 植物保护, 1964(3): 125-130.
- Zhang Zongbing. Statistical Analysis of the Insecticide Toxicity Determination[J]. Plant Protection, 1964(3): 125-130.
- [14] 唐玉莲, 林红卫, 陈迪钊, 等. 武陵青花椒壳挥发油成分及脂肪酸分析[J]. 食品工业科技, 2012(10): 74-78.
- Tang Yulian, Lin Hongwei, Chen Dizhao, et al. Analysis of Chemical Components of Volatile Oil and Fatty Acid from *Pericaps of Wuling Zanthoxylum Schinifolium* Sieb. Et Zucc.[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012 (10): 74-78.
- [15] 石雪萍, 张卫明. 花椒挥发油的超临界CO₂萃取法与水蒸气蒸馏法提取的比较[J]. 中国野生植物资源, 2009, 28 (6): 46-51.
- Shi Xueping, Zhang Weiming. Comparison of Essential Oil Compositions of *Zanthoxylum Bungeanum Maxim.* Obtained by Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Hydrodistillation Methods[J]. Chinese Wild Plant Resources, 2009, 28(6): 46-51.
- [16] 孙晓萍, 吉永知代, 李学成. 花椒中萜烯类化合物的GC/MS分析[J]. 中国调味品, 2007(5): 61-63.
- Sun Xiaoping, Ji Yong Zhidai, Li Xuecheng. Analysis of Terpene Constituents in *Zanthoxylum*[J]. China Condiment, 2007(5): 61-63.
- [17] 黄森, 刘拉平, 贾礼. 韩城大红袍花椒挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中国农学通报, 2006, 22(10): 334-336.
- Huang Sen, Liu Laping, Jia Li. Analysis of Chemical Constituents of Volatile Oil from *Zanthoxylum Bungeanum Maxim* in Hancheng by GC-MS[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2006, 22(10): 334-336.
- [18] 张翔, 魏安智. 花椒挥发油质量的GC指纹图谱分析方法研究[J]. 中国调味品, 2011, 36(9): 87-90.
- Zhang Xiang, Wei Anzhi. GC Fingerprint Analysis for Quality Control of Essential Oil in *Zanthoxylum Bungeanum Maxim*[J]. China Condiment, 2011, 36(9): 87-90.

(责任编辑: 廖友媛)