

黄蘗杀虫有效成分的提取和试验

陈元生

上海地处东南沿海，气候温暖潮湿，适合虫类孳生，博物馆的文物（特别是纸、纺织品）和图书馆的图书资料受虫害威胁很大，危害的虫类至今发现大体有衣鱼科、皮蠹科、窃蠹科、蠨科等害虫。

博物馆、图书馆灭杀虫害的方法应采取防、治两个方面，室内控制适当温度、湿度和经常保持清洁，以不使虫害有生长有利条件，这是“防”的一面。“治”则用药物进行杀灭。目前博物馆、图书馆的库房设备条件还不完善，控制温、湿度尚难办到，所以用药物杀虫害仍为当前主要方面。化学合成杀虫剂种类甚多，有熏蒸剂、胃毒、内吸性杀虫剂等，应用效果虽然显著，但随之而来是毒性残留、人体健康影响以及昆虫产生抗性问题需要研究解决。目前世界各国都在为觅找新的高效低毒杀虫剂而努力。

博物馆、图书馆采用的杀虫剂首先必须考虑不影响文物、图书的质地、色泽的变化，并要对库房人员的健康负责，在这前提下才能放心地使用。由于博物馆、图书馆中杀虫药物要求的特异性，因此我们觉得研究古代人们在保藏典籍方面用药物治虫的方法，从而加以提炼，吸取精华，以期在高效、低毒杀虫剂方面有所发现，有所前进确是一条有益的途径。

我国古代以植物防治“书蠹”有不少经验，有的流传于民间，有的载入文献资料。例如周礼《郑氏注》载“掌除蠹物……以莽草薰之。蠹物。穿食人器物者虫鱼是也。莽草药物杀虫者。以薰之则死”。《梦溪笔谈》中“芸草似苜蓿，一名云蒿。似邪蒿而香，其香又可去蚤蝨辟书蠹”《岛居随录卷下》“香茱萸置书叶间可以辟蠹”。《广东新语》卷十五“东浣出口皂纸，以□香木皮为之……可辟白鱼。”《书林清话》卷六“宋时有一种椒纸，可以辟蠹”。《宋洞天清禄》“硬黄纸唐人用以书经，染以黄蘗，取其辟蠹”。这些古人的经验，在今天探索杀虫剂的研究中都具有重要的借鉴意义。

本文是以植物黄蘗（柏）对衣鱼虫害进行初步试验做简要叙述。

一、黄柏活性成分的提取

黄蘗今称黄柏。《本草纲目》载“黄蘗……俗作黄柏者省写之谬也”，又说“黄蘗……杀蛀虫”。

黄柏是兰香科植物黄蘗（*Phellodendron amurense* Rupr），黄皮树（*Phellodendron Chinense* Schnied）的树皮。树皮外层呈灰色或灰褐色，内皮鲜黄或黄色。黄蘗又名黄菠萝、黄柏栗。我国产于河北、山西、内蒙、东北。商品称关黄柏。黄皮树分为秃叶黄皮树、峨嵋黄皮树、云南黄皮树、镰刀叶黄皮树等种，产于四川、云南、贵州、广西、陕西。商品称川黄柏。

我国对黄柏的应用较早，北魏《齐民要术》中就记有蘗汁染纸即所谓“入潢”。日本古代丝绸染色亦有用黄柏作黄色染料的。黄柏除用作染料外，我国最普遍是用作治病药草，药书中有“黄柏：性寒、味苦无毒”、“功能清热解毒”。经近代研究，发现黄柏有抗菌作用，用于急性细菌性痢疾，急性肠炎等细菌性炎症有效。

黄柏有驱虫、杀虫作用，我国文献中早有记载，而近几十年来美国、日本在植物杀虫剂的研究中也分别报道在黄蘗及其果实中发现有杀虫成分，在对蚊蝇、苹果蠹蛾、金鱼试验中均有杀死作用。从这些事例中说明我国古代应用黄柏驱虫、杀虫是从长期实践经验中得来的，这经验是有依据的。

黄柏内含多种化学成分，提取其中某些具有生物活性的有效杀虫成分是需要研究的一个中心课题。黄柏是黄蘗和黄皮树的总称，黄蘗、黄皮树是两种不同的树种，它们包含的成分不尽相同。另外还会因出产的地区、采收的季节等成分也会有所变化，我们这次实验所用原料是上海药材公司供应的川黄柏。以下实验结果也只指这种原料而言。

在中草药提取有效成分中，所用溶剂对提取所得的成分很有关系。我们选择了水、石油醚、硝基甲烷为溶剂进行提取，现将几种提取方法详列于后。

1) 石油醚提取：将块状黄柏树皮切碎，在 100℃ 烘箱内烘干，取出研成粉末，称取 50 克粉末装入脂肪抽提器内，以 500 ml 30 ~ 60℃ 石油醚作提取液，将脂肪抽提器置于水浴上恒温加热迴流，迴流冷凝管以冰水冷却，减少石油醚的挥发损耗，如此经 4 小时的连续提取，提取液不再显黄色说明已基本提尽。提取液乘热过滤，将所得滤液倒入蒸馏装置内，水预加热，蒸去全部石油醚（收集蒸出石油醚，可反复作提取液使用）得黄色液体 1ml，重 0.93 克，得量为干树皮 1.8%。

2) 硝基甲烷提取：以石油醚提取得的黄色液体 50 ml，倒入分液漏斗中，加 50 ml 硝基甲烷，摇匀多次，使溶于硝基甲烷的成分被抽提出。静止半小时，俟其分层，收集从分液漏斗底部放出的硝基甲烷提取液，再向分液漏斗内加 50 ml 硝基甲烷摇匀，抽提，如此反复两次，硝基甲烷提取液已基本无色，说明抽提完成。合并三次硝基甲烷提

取液，倒入真空蒸馏装置内，水预加热至 55℃，真空泵减压蒸去全部硝基甲烷。（硝基甲烷收集瓶装置在干冰丙酮的冷阱瓶内，收集得硝基甲烷可反复作抽提溶剂使用）得红棕色液体 5 ml，得量是以石油醚提取液为原料的 10%。

3）水提取法：将磨成粉末的黄柏 50 克，放入脂肪抽提器内以 500 ml 水为溶剂加热迴流，反复抽取，连续 6 小时后提取液已基本无色，提取完成，乘热过滤，（冷却后有沉淀析出，该液已呈饱和状态）提取液呈黄褐色。

4）水煮搗汁法：《齐民要术》载“……人浸蘗熟即弃滓直用统计，费而无益，蘗熟后漉滓搗而煮之，布囊压讫复搗煮之，三搗二煮，添和纯汁费省功信”我们根据记载如法炮制，所得液体黏度较大，其中包含有较多的黏质液和胶质。

5）小蘗碱的提取分离：黄柏中主要成分是生物碱，生物碱中又以小蘗碱为主，黄蘗中含小蘗碱 1.6%，黄皮树中含 3%。小蘗碱味苦。据报道有人推断小蘗碱可能是一种杀虫的有效成分，从黄柏中提取、分离小蘗碱。具体方法如下：将磨细的黄柏粉末 500 g，用石灰乳浸湿，再加入饱和石灰水溶液 300 ml，浸泡搅拌，24 小时后过滤，弃去滤渣，滤液加食盐饱和，放置过夜，使小蘗析出，抽滤至干，得黄色结晶。烘干，得 8 g 粗品小蘗碱。

二、各种黄柏提取液对虫害的试验

1）对幼蚊的试验，用各种不同方法从黄柏中所得的提取物须进行筛选来确定其各对虫害毒性的有无和毒性的大小。近年来昆虫毒理学家开始使用蚊类幼虫作为筛选新杀虫剂和杀虫剂残量生物测定的材料，“以蚊幼虫来筛选大量新化合物是否具有杀虫性质已成为标准的方法。”所以我们亦先用幼蚊对各提取物进行了试验，比较其杀虫性能。

我们试验的蚊虫是淡色库蚊（*Culex Pipience pellien*），令期是 4 令初期幼虫。

试验方法：称取 200 mg 和 20 mg 的黄柏水提取物、石油醚提取物、硝基甲烷提取物和小蘗碱分别溶于 1ml 丙酮内，再将该 1ml 丙酮液加入盛有 200 ml 蒸馏水的各玻璃容器内，使溶液浓度为 10，100ppm（百万分之一）。对照组加 1ml 丙酮。然后在各玻璃容器内放入 100 条强壮的 4 令初期幼蚊（因该时期幼蚊最具抗药性）。放入 25℃ 恒温箱中培养并给以适当光照，24 小时后观察其死亡数，经试验结果见表 1。

表 1 各种黄柏提取液对幼蚊的试验结果

药液种类	浓度/10 ⁻⁶	幼蚊条	死亡数/条	24 小时死亡率/%	平均死亡率/%
黄柏水提取液（第一次）	100	100	8	8	50
黄柏水提取液（第二次）	100	100	2	2	
黄柏石油醚提取物（第一次）	100	100	68	68	54
黄柏石油醚提取物（第二次）	100	100	41	41	

续表

药液种类	浓度/10 ⁻⁶	幼蚊条	死亡数/条	24 小时死亡率/%	平均死亡率/%
黄柏石油醚提取物（第一次）	10	100	18	18	13
黄柏石油醚提取物（第二次）	10	100	8	8	
黄柏硝基甲烷提取物	100	100	100	100	100
黄柏硝基甲烷提取物	10	100	64	64	164
小蘗碱	100	100	23	23	23
对照（第一次）	100	100	0	0	
对照（第二次）	100	100	0	0	

从表 1 试验结果可以看出：①黄柏硝基甲烷提取物杀幼蚊效果最好，黄柏石油醚提取物次之，小蘗碱、水提取液最差。②从黄柏石油醚提取物中再用硝基甲烷抽提所得的成分杀虫效果提高。由此说明硝基甲烷更能提取出黄柏中杀虫的有效成分。

2) 对衣鱼的试验

在初筛黄柏中提取物的杀虫性能以后，须进一步对具体危害纸、绢的“蠹”进行实效试验。我国古代所称的“蠹”，即昆虫学上的衣鱼科害虫。《尔雅翼卷》载“释虫、蟬、白鱼，衣书中虫也，始则黄色既老身有粉，视之如银，故名白鱼……一名炳鱼，又名壁鱼”。《淮南道训》载：“今人谓之壁鱼，白鱼能齧书及衣，故又名蠹鱼。”衣鱼在昆虫分类学上属缨尾目衣鱼科。世界各地发现的衣鱼有 300 种以上。据中国科学院原昆虫研究所调查，毛衣鱼（*Ctenolepisma villosa* Fabr）在我国分布遍及廿一省市，是危害书库的主要害虫之一。但昆虫分类学载“我国衣鱼普通种为西洋衣鱼（*Lepisme saccnariha* L.）”。从我们在上海、广东两地捕得的衣鱼形态、色泽来看是有明显的差异。广东发现的衣鱼，身长最大的可达 15 毫米，颜色较深。上海发现的最大的身长 8~9 毫米，呈银灰色，应属衣鱼的两种品种，是否即为毛衣鱼、西洋衣鱼，抑或其他品种，尚待鉴定。

从昆虫研究方面考虑，一般认为衣鱼没有经济价值，因仅发生于书库少量部门，再加上衣鱼令期多，寿命长，所以迄今还没有单位进行饲养研究和把衣鱼作为试验性昆虫的。鉴于博物馆的文物和图书馆的书籍遭受其害，我们为了有的放矢地进行试验，需要试验的虫源，只有自己动手捕捉。衣鱼是夜动性昆虫，喜暗避光，稍动即惊逸，爬行迅速。经过调查，我们在上海、广东两地捕捉到一批衣鱼，经过不同的温、湿度饲养条件的试验、观察，得出饲养温度 27~28℃，相对湿度 80% 左右为宜（温度高于 32℃，相对湿度过低或相对湿度过高或温湿度的突然变化均引起衣鱼的大量死亡）。在此条件下衣鱼产卵、孵化、成长均为良好，以下我们在药物对衣鱼的试验中，就采用了该温、湿度。

对衣鱼的试验方法：我们从幼蚊试验所得的数据分成两组：一组是对幼蚊有杀灭作用的黄柏石油醚提取物、硝基甲烷提取物；另一组是对幼蚊毒性较低的小蘗碱、黄柏水

提取液、黄柏水煮搗汁所得的提取液。将该二组分别作杀灭衣鱼和“辟蠹”的试验。

1) 称取不同量的黄柏硝基甲烷提取物、石油醚提取物涂于 7cm 直径的圆形宣纸片上，放于玻璃称量瓶底部，使底部布满涂有药液的宣纸，再放入衣鱼，让衣鱼与宣纸接触，置于 27 ~ 28℃ 恒温箱内，箱内维持相对湿度 80% 左右。另设不涂药液的宣纸，放入衣鱼饲养对照，先后经十次试验。试验结果见表 2。

表 2 各种黄柏提取液对衣鱼的试验结果

试验日期	药物种类	药物含量/毫克	试验蚊虫	死亡数	备 注
1978 年 9 月 15 日	黄柏硝基甲烷提取物	200	3	3	7 小时死亡
1978 年 9 月 20 日	黄柏硝基甲烷提取物	5	3	3	5 天后死亡一条 6 天后死亡一条 9 天后死亡一条
1978 年 9 月 22 日	黄柏硝基甲烷提取物	90	3	3	3 天后死亡一条 5 天后死亡一条 7 天后死亡一条
1978 年 9 月 27 日	黄柏硝基甲烷提取物	76	3	3	16 小时死亡一条 8 天后死亡一条 14 天后死亡一条
1978 年 9 月 28 日	黄柏硝基甲烷提取物	90	5	5	7 天后死亡三条 10 天后死亡二条
1978 年 9 月 28 日	黄柏石油醚提取物	90	5	5	7 天后死亡三条 10 天后死亡二条
1978 年 10 月 25 日	黄柏石油醚提取物	50	3	3	4 天后死亡三条
1978 年 10 月 25 日	黄柏石油醚提取物	50	3	3	7 天后死亡三条
1978 年 12 月 27 日	黄柏石油醚提取物	121	5	5	1 天后死亡四条 3 天后死亡一条
1978 年 12 月 27 日	黄柏石油醚提取物	81	4	4	1 天后死亡一条 2 天后死亡二条 15 天后死亡一条

全部对照组试验衣鱼未死亡。

从结果看出：

①黄柏石油醚提取物、硝基甲烷提取物对衣鱼有杀死作用。

②涂有药物的宣纸均未受衣鱼蛀蚀，由此推断衣鱼的中毒当系接触性中毒，而非胃毒。

③衣鱼大小、强弱不同，接触后死亡时间也不同。

2) 小蘗碱、黄柏水提取、液水煮搗汁提取液的“辟蠹”试验。将上述三种提取物

的饱和溶液分别在宣纸上渲染多次,使纸呈明显黄色。将涂有药物和不涂药物的宣纸混杂放入粗口径的玻璃管内,放入衣鱼饲养,一个月后观察,涂有药物的宣纸均未蛀食,普通的宣纸则蛀痕累累,这可能即为古代记载中所云的“辟蠹”作用。但上述三种涂有药物的纸,在没有其他可供衣鱼食用的材料时,该纸亦受衣鱼蛀食,食后而衣鱼并不死亡。说明上述三种药液对衣鱼不呈毒性而仅使衣鱼不喜食,这与幼蚊试验所得毒性结果是吻合的。

三、黄柏杀虫的有效成分

黄柏主要成分是生物碱,其中以小蘗碱为主,还含黄柏碱(Phellodendrin $C_{20}H_{23}O_4N$)、木兰碱(Magnoflorine $C_{20}H_{20}O_4N$)、雅托碱(Jatrorrhizine $C_{21}H_{22}O_4N$)、白括楼碱(Candicine $C_{11}H_{18}O_4N$)、掌叶防己碱(Palmatine $C_{21}H_{22}O_4N$)、蝙蝠葛任碱(Menisperine $C_{21}H_{26}O_4N$)、柠檬苦素(黄柏丙脂 Lemonin $C_{21}H_{30}O_8$)、黄柏酮(Obacunone $C_{26}H_{50}O_7$)、黄柏酮酸(Dictamnolide)、青荧光酸(Luminca eueurleic acid)和甾甾醇等多种成分。以上各种成分中究以任种为杀除衣鱼的有效成分,除小蘗碱提取分离已作过试验,证明无杀虫作用外,我们根据文献记载报道中推断的有效杀虫成分逐一加以分析。有关报导有:黄柏(Phellodendron amurense Rupr)的果实有强大的杀虫效率,其有效成分证明为苍椒棒状酰胺;黄柏内酯杀蚯蚓效率比山道年高;杀蚊有效成分推断是黄柏酮(obakunon)。

我们将黄柏经硝基甲烷提取所得的液体,用薄层层析展开、分离来逐一鉴定。

具体做法是:在铺有硅胶 G 的薄层上,点 1~5 毫克样品,选用石油醚 60%~90%。氯仿、丙酮(4:4:0.5)展开剂使样品展开分离,用不同显色剂喷于层析板上,根据所显颜色来鉴定其成分的有无,结果如下:

- 1) 用 1% 三氯化铁的乙醇溶液未检出黄酮;
- 2) 用异羟肟酸铁试剂未检出内酯、酰胺;
- 3) 用碘化铋钾试剂喷后,显红色,显出斑点看四处说明有生物碱;
- 4) 用溴甲酚绿试剂喷后,显黄色,指示含有机酸。根据从薄层层析的初步分析所得,杀虫有效成分应为生物碱、有机酸及其他成分。

四、结论和讨论

- 1) 黄柏以石油醚、硝基甲烷提取所得液体有杀除衣鱼的作用。其成分有生物碱(小蘗碱除外)有机酸和其他成分。

2) 黄柏以水为溶剂提取所得液体, 用其染纸, 衣鱼对该纸不喜食, 具一定“辟蠹”作用。

从初步试验结果来看, 黄柏具有辟蠹、杀虫作用。其实际应用可将黄柏经硝基甲烷提得的液体, 用丙酮稀释成1%溶液, 均匀涂布于纸上, 每平方米纸上含量的1克左右, 用该纸作为画橱、书架底部的衬纸, 若衣鱼在纸上爬动, 接触达一定时间即行死亡, 或用该纸包装经清洁过的书画、古籍, 则更能防止蠹蚀。

以上是对黄柏的初步研究, 今年上半年我们进一步深入将硝基甲烷提得的黄柏液, 再经层柱析、薄层层析分离, 得两种成分; 该两种成分在 254mu 紫外分析灯下分别显黄绿色、淡蓝色荧光。此两种成分杀虫效率甚高, 用丙酮将该成分溶于纸上, 衣鱼接触后2小时, 活动开始异常, 产生惊恐乱窜、触角、尾须碰撞折断。快的四五小时, 慢的一天之内死亡。死亡前肢足、下唇须不断抽动。此杀虫成分的分离提纯、鉴定今后还得做大量的工作。

在我们做本实验中承广东省博物馆、广州市博物馆提供衣鱼, 承上海市卫生防疫站, 上海昆虫研究所提供幼蚊, 又承上海医药工业研究院协助药物分析, 特此致谢。

(原刊于《文物保护技术》辑刊 1981 年第一辑第 102 ~ 111 页)