

七星瓢虫成虫石油醚提取物的化学成分及抑菌活性

孙涛^{1,2}, 张雅梅², 张霞³, 田野², 李亚威², 刘文丛^{1,*}

(1. 吉林农业大学中药材学院, 长春 130118; 2. 吉林大学植物科学学院, 长春 130062;

3. 白求恩医科大学药厂, 长春 130012)

摘要:【目的】确定七星瓢虫 *Coccinella septempunctata* 成虫石油醚提取物的化学成分及其抑菌活性。【方法】用甲醇室温提取, 石油醚、乙酸乙酯和正丁醇梯度萃取, 利用气相色谱-质谱连用仪 (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS) 对七星瓢虫成虫石油醚提取物成分进行分析, 通过硅胶、凝胶 Sephadex LH-20、ODS-C₁₈ 柱层析法对正丁醇提取部分的成分进行分离, 采用质谱和核磁共振等手段鉴定结构。采用纸片扩散法对七星瓢虫成虫石油醚提取物的抑菌活性进行测试。【结果】经 GC-MS 联用技术从石油醚相中鉴定出 14 个化合物, 从正丁醇相中分离鉴定了 7 个化合物。石油醚提取物对肠道沙门氏菌 *Salmonella enterica* 有抑制作用, 在浓度为 100 和 50 mg/mL 时, 抑菌率分别为 52.78% 和 27.05%, 在该浓度下对绿脓杆菌 *Pseudomonas aeruginosa*、玉米大斑病菌 *Exserohilum turcicum* 和水稻纹枯病菌 *Rhizoctonia solani* 没有表现出明显的抑制作用。【结论】七星瓢虫 *C. septempunctata* 成虫石油醚提取物对肠道沙门氏菌具有抑制作用。

关键词: 七星瓢虫; 化学成分; 抑菌活性; 细菌; 植物病原真菌; GC-MS

中图分类号: Q968 文献标识码: A 文章编号: 0454-6296(2013)03-0257-06

Chemical composition and antimicrobial activity of petroleum ether extracts from adults of *Coccinella septempunctata* (Coleoptera: Coccinellidae)

SUN Tao^{1,2}, ZHANG Ya-Mei², ZHANG Xia³, TIAN Ye², LI Ya-Wei², LIU Wen-Cong^{1,*} (1. College of Traditional Chinese Medicine, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. College of Plant Science, Jilin University, Changchun 130062, China; 3. Pharmaceutical Factory of Norman Bethune University of Medical Sciences, Changchun 130012, China)

Abstract: 【Aim】To explore the chemical composition and the antimicrobial activity of petroleum ether extracts from *Coccinella septempunctata*. 【Methods】The petroleum ether extracts from *C. septempunctata* adults were identified by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the compounds of n-butanol ether extracts were isolated by Sephadex LH-20, ODS-C₁₈ and silica gel column chromatographic methods, the structures of these compounds were identified on the basis of physicochemical and spectroscopic analysis, and the antimicrobial activity of the petroleum ether extracts against *Salmonella enterica*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Exserohilum turcicum* and *Rhizoctonia solani* was measured by a disk agar diffusion method. 【Results】Fourteen compounds were identified from the petroleum ether extracts by GC-MS. Seven compounds were isolated and identified from n-butanol ether extracts, which were allantoin, thymine, 4-hydroxy-phenylethyl alcohol, anthranilic acid, adenosine, succinic acid and mannitol. The petroleum ether extracts at the concentration of 100 and 50 mg/mL had an inhibitory effect against *S. enterica*, with the inhibition rates of 52.78% and 27.05%, respectively, but had no obvious activity against other tested microbes. 【Conclusion】The results of this study prove that the petroleum ether extracts from *C. septempunctata* adults have inhibitory activities against *S. enterica*.

Key words: *Coccinella septempunctata*; chemical composition; antimicrobial activity; bacteria; plant pathogenic fungi; GC-MS

基金项目: 吉林省科技厅项目(20110904)

作者简介: 孙涛, 女, 1981 生, 河北邯郸人, 硕士研究生, 执业药师, 研究方向为天然产物化学和新药研究与开发, E-mail: azi1016@126.com

* 通讯作者 Corresponding author, Tel.: 0431-84515607; E-mail: jwlw6803@126.com

收稿日期 Received: 2012-12-01; 接受日期 Accepted: 2013-03-03

七星瓢虫 *Coccinella septempunctata* 是鞘翅目 (Coleoptera) 瓢虫科 (Coccinellidae) 的捕食性天敌昆虫, 俗称花大姐、金龟, 在我国各地广泛分布 (荆英和黄建, 2002)。其成虫捕食棉蚜、槐蚜、桃蚜、介壳虫、麦蚜等害虫, 可大大减轻树木、瓜果及各种农作物遭受害虫的损害, 一般应用于生物防治 (程英等, 2006)。七星瓢虫是农田和果园生态系统中各种蚜虫的重要捕食性天敌, 在蚜虫的生物防治中起着非常重要的作用。

近年来, 从天然产物中发现了大量结构新颖且具有生理活性的物质, 这对于现代药物、食品防腐以及农药先导化合物的发现和工业化生产至关重要。目前天然产物研究主要集中在植物和微生物, 对昆虫次生代谢产物的研究还较少。瓢虫是天敌性昆虫, 在遭受到强烈物理刺激时, 会呈现假死状态, 并且从关节处和刺处分泌出黄色的具有强烈的异臭与苦味的刺激性体液, 借此可以抵御外来敌人的攻击。有报道 (Saito and Bjrnson, 2008; Riddick *et al.*, 2009; Roy *et al.*, 2011) 表明, 瓢虫体内的共生寄生虫和病原菌在进化过程中会通过次生代谢产物来保护寄主。对瓢虫的化合物的报道主要集中在其释放的防御物质, 为生物碱 (King and Meinwald, 1996), 包括吡咯烷类 (Attygalle *et al.*, 1993b)、氮杂大环内酯类 (Attygallet *et al.*, 1993a; Schröder *et al.*, 1998a, 1998b; Rossini *et al.*, 2000)、二聚体生物碱 (Timmermans *et al.*, 1992) 等, 不同种的瓢虫体内产生不同类型的生物碱类防御物质 (Lebrun *et al.*, 1997)。报道的七星瓢虫防御化学成分有瓢虫素和甲氧氮芥类 (Daloze *et al.*, 1994)。在生物活性方面有报道异色瓢虫 *Harmonia axyridis* 体内的防御物质对大肠杆菌 *Escherichia coli*、金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus*、枯草杆菌 *Bacillus subtilis* 等多种细菌有抑制作用, 且对人脐静脉内皮细胞、白血病 K-562 细胞及人乳腺癌细胞 MCF-7 的生长也有抑制作用 (Röhlich *et al.*, 2012)。为了有效地利用这一昆虫资源, 长期以来各国学者对七星瓢虫的生活习性进行了大量的研究工作, 但其化学成分及生物活性的报道较少。本实验以甲醇为提取试剂, 室温下对七星瓢虫成虫浸泡提取, 然后石油醚和正丁醇进行萃取, 采用 GC-MS 分析了石油醚提取物中成分的种类及含量, 期望确定七星瓢虫体内石油醚提取物的生物活性。该研究完成了对七星瓢虫的化学成分及石油醚提取物生物活性的初步研究, 为合理利用这一昆虫资源奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 试虫来源

七星瓢虫 *C. septempunctata* 成虫捕捉自内蒙古大青沟, 经吉林大学植物科学学院王军老师鉴定确认。

1.2 供试菌株

肠道沙门氏菌 *Salmonella enterica*、绿脓杆菌 *Pseudomonas aeruginosa* 由吉林农业大学食品工程学院惠赠; 玉米大斑病菌 *Exserohilum turcicum*、水稻纹枯病菌 *Rhizoctonia solani* 由吉林大学植物科学学院惠赠。

1.3 供试试剂

环己烷、石油醚 (60 ~ 90℃)、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、氯化钠 (分析纯) 为北京化学试剂有限公司产品, 酵母粉、蛋白胨、琼脂为北京奥博星生物技术有限责任公司产品, 氯霉素滴眼液 (批号: 120801) 为沧州光明药业有限公司产品, 硝酸咪康唑乳膏 (批号: 120305J) 为深圳三九药业产品, 硅胶 (60 ~ 80 和 100 ~ 300 目) 为青岛海洋化工分厂产品, GF₂₅₄-薄板为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂产品, Sephadex LH-20 为 GE healthcare 公司产品, ODS-C₁₈ 为 Merck 公司产品。

1.4 实验仪器

OS-2100 型旋转蒸发器, A-1000s 型循环水式多用真空泵, 东京 Rikakikai 公司产品; DZF-6050 型真空干燥箱, 梅特勒-托利多仪器公司产品; KQ-250DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器公司产品; BSA124S-CW 型电子天平, 赛方利科学仪器 (北京) 有限责任公司产品; DXF-200 型粉碎机, 长沙常宏制药机械设备厂产品; AV-400、DRX-500 和 AVANCE 600 型核磁共振仪 (Bruker 公司), EI-MS (MAT 731) (Varian 公司), ESI-MS (MAT-Incos 50) (Finigan 公司), GC/MS (Autosampler AS 2000) (Agilent 公司)。

1.5 七星瓢虫化学成分的提取、分离及鉴定

将七星瓢虫成虫 2 kg, 先甲醇室温浸泡 48 h, 然后 25℃ 烘干, 粉碎, 再用甲醇室温再次提取 3 次, 每次 12 h, 每小时搅拌 1 次, 合并全部提取液, 减压浓缩得到提取物, 加水悬浮, 分别用石油醚 (60 ~ 90℃)、乙酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 萃取液减压浓缩得到各部分萃取物, 低温保存, 备用。石油醚相进行 GC-MS 分析, 正丁醇层通过硅胶、

Sephadex LH-20 凝胶、ODS-C₁₈ 柱层析进行分离, 得到纯品, 采用质谱和核磁共振等手段鉴定结构。

1.6 抑菌活性测定方法

采用纸片扩散法, 在无菌条件下, 取直径为 6.0 mm 的圆形滤纸片蘸取供试溶液, 包括供试药 (100, 50 和 25 mg/mL 的石油醚层提取液), 阳性对照 (1 mg/mL 氯霉素) 和阴性对照 (石油醚), 在超净工作台中吹干后将该滤纸片均匀摆放在涂有菌悬液的培养基上, 每个培养皿中均匀摆放 5 个纸片, 分别为供试药、阳性对照和阴性对照, 重复 3 次, 置于培养箱中培养。

1.7 数据统计与分析

采用十字交叉法测量抑菌直径, 记录结果, 直径小于 9 mm 的不作统计。

抑菌率的计算公式:

$$\text{抑菌率} = \frac{\text{供试样品抑菌圈直径} - \text{滤纸片直径}}{\text{阳性对照抑菌圈直径} - \text{滤纸片直径}} \times 100\%$$

用 SPSS16.0 进行数据处理, 采用 Duncan 法在 0.05 水平检测差异是否显著。

2 结果与分析

2.1 七星瓢虫成虫石油醚层化学成分

七星瓢虫成虫石油醚层提取物的 GC-MS 分析, 测定条件: 色谱柱: Agilent HP-1, 程序升温, 起始温度 80℃ (保持 3 min), 然后以 10℃/min 的速度升至 280℃, 进样口温度 280℃, 压力 8.74 psi, 分流比 30:1, 载气氦气。其 GC-MS 总离子流色谱图, 如图 1 所示。

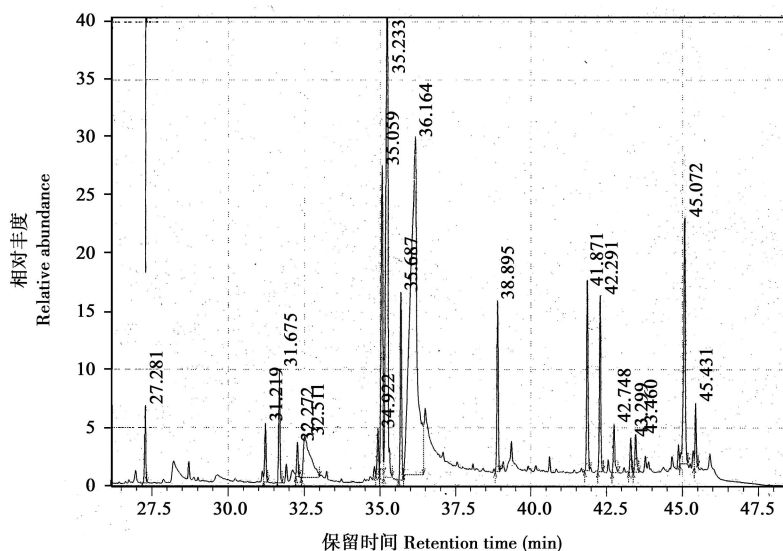


图 1 七星瓢虫成虫石油醚层 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 GC-MS chromatogram of the petroleum ether extracts from *Coccinella septempunctata* adults

采用 NIST05.LIB 和 NIST05s.LIB 图谱检索, 并结合质谱图中基峰、负荷比以及相对丰度与标准谱图的比较, 鉴定出 14 个化合物 (表 1)。

2.2 七星瓢虫成虫石油醚提取物中化合物结构的鉴定

从正丁醇相中共分离得到如下 7 个化合物。

化合物 1: 尿囊素, 白色针状晶体。EI-MS m/z 158 [M]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 10.48 (1H, s, H-1), 8.04 (1H, s, H-3), 6.91 (1H, d, $J=8.0$, H-6), 5.78 (2H, s, H-8), 5.27 (1H, dd, $J=8.0, 1.0$, H-4); ¹³C NMR (DMSO-

*d*₆, 125MHz) δ : 173.4 (C-5), 157.3 (C-7), 156.6 (C-2), 62.3 (C-4)。与姜北等 (2002) 中尿囊素的核磁共振谱数据比较, 数据一致。

化合物 2: 胸腺嘧啶, 白色粉末。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 11.03 (s, 1H, 1-NH), 10.41 (s, 1H, 3-NH), 7.26 (s, 1H, H-6), 1.75 (s, 3H, -Me); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 165.6 (C-4), 151.6 (C-2), 137.7 (C-6), 107.7 (C-5), 12.0 (5-Me)。与常见化合物标准谱图比较确定为胸腺嘧啶。

化合物 3: 对羟基苯乙醇, 白色粉末状固体。

表 1 七星瓢虫成虫石油醚成分的气质联机分析结果

Table 1 Analysis of the constituents of the petroleum ether extracts from *Coccinella septempunctata* adults by GC-MS

序号 No.	保留时间(min) Retention time	化合物名称 Compounds	分子式 Formula	相对分子量 Molecular weight	相对含量(%) Relative content
1	27.281	十四酸甲酯 Methyl tetradecanoate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	1.49
2	31.219	(Z)-9-十六碳烯酸甲酯(Z)-9-hexadecenoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	1.23
3	31.675	软脂酸甲酯 Hexadecanoic acid-methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	2.31
4	32.511	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	4.45
5	34.922	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	0.91
6	35.059	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯(Z,Z)-9,12-octadecatrienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	8.14
7	35.233	(Z)-9-十八烯酸甲酯(Z)-9-octadecenoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	17.88
8	35.687	十八烷酸甲酯 Octadecanoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	4.15
9	36.165	(E)-9-十八烯酸(E)-9-octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	35.85
10	38.895	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	3.70
11	41.871	(Z)-9-二十三烯(Z)-9-tricosene	C ₂₃ H ₄₆	322	4.22
12	42.291	二十五烷 Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	3.84
13	43.299	二十九烷 Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	408	0.67
14	45.072	(E)-9-二十六碳烯(E)-9-hexacosene	C ₂₆ H ₅₂	364	7.03

¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.02 (d, $J = 8.5$, 2H, H-2, H-6), 6.69 (d, $J = 8.5$, 2H, H-3, H-5), 3.67 (t, $J = 7.2$, 2H, H-8), 2.70 (t, $J = 7.2$, 2H, H-7); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 156.8 (C-1), 130.9 (C-2, C-6), 116.2 (C-3, C-5), 131.1 (C-4), 39.4 (C-7), 64.7 (C-8)。与对羟基苯乙醇的标准图谱比较完全一致, 所以鉴定为对羟基苯乙醇。

化合物 4: 邻氨基苯甲酸, 白色晶体。EI-MS m/z 137 [M]⁺, ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.19 (dd, $J = 7.8, 1.8$, 1H, H-6), 7.33 (td, $J = 7.8, 1.8, 1.8$, 1H, H-4), 6.69 (t, $J = 7.8$, 1H, H-5), 6.68 (d, $J = 7.8$, 1H, H-3); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 173.7 (-COOH), 151.1 (C-2), 135.1 (C-4), 132.1 (C-6), 116.8 (C-5), 116.5 (C-3), 109.6 (C-1)。从 Aantibase 数据库中鉴定与邻氨基苯甲酸波谱数据一致。

化合物 5: 腺苷, 白色粉末。ESI-MS m/z 268 [M-H]⁻; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 8.61 (1H, s, H-2), 8.34 (1H, s, H-8), 6.71 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1'), 5.51 (1H, t, $J = 5.28$ Hz, H-2'), 5.06 (1H, t, $J = 3.81$ Hz, H-3'), 4.76 (1H,

d, $J = 2.5$ Hz, H-4'), 4.32 (1H, dd, $J_1 = 2.12$ Hz, $J_2 = 12.35$ Hz, H-5'a), 4.14 (1H, d, $J = 12.44$ Hz, H-5'b); ¹³C NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 152.6 (d, C-2), 149.2 (s, C-4), 119.5 (s, C-5), 156.3 (s, C-6), 140.2 (d, C-8), 88.2 (d, C-1'), 73.7 (d, C-2'), 70.9 (d, C-3'), 86.1 (d, C-4'), 61.9 (t, C-5')。从数据库检索, 认为有可能为腺苷, 通过与高锦明等(2003)报道的数据比较, 数据一致, 表明其为腺苷。

化合物 6: 丁二酸, 白色方形晶体。¹H NMR (acetone-*d*₆, 600 MHz) δ : 10.64 (2H, brs), 2.58 (4H, m)。从常见化合物图谱库检索发现与丁二酸标准图谱相同, 表明其为丁二酸。

化合物 7: 甘露醇, 无色针状结晶。ESI-MS m/z 183 [M+H]⁺, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 3.37 (1H, ddd, $J = 4.5, 5.6, 11.2$ Hz), 3.45 (1H, ddd, $J = 3.6, 8.5, 8.8$ Hz), 3.57 (1H, t, $J = 7.6$ Hz), 3.60 (1H, dd, $J = 11.0, 8.8, 3.6$ Hz), 4.08 (1H, d, $J = 7.0$ Hz), 4.26 (1H, t, $J = 5.5$ Hz), 4.34 (1H, d, $J = 5.6$ Hz)。从 Antibase 数据库中鉴定与甘露醇波谱数据一致。

2.3 七星瓢虫成虫石油醚相抑菌活性试验

七星瓢虫成虫石油醚相采用纸片扩散法在浓度

分别为 100, 50 和 25 mg/mL 时,对肠道沙门氏菌 大斑病菌、水稻纹枯病菌没有抑制作用。和绿脓杆菌有抑制作用(表 2),对植物病原菌玉米

表 2 七星瓢虫成虫石油醚相的抑菌效应

Table 2 Antimicrobial effect of the petroleum ether extracts from *Coccinella septempunctata* adults

处理 Treatment	浓度(mg/mL) Concentration	肠道沙门氏菌 <i>Salmonella enterica</i>		绿脓杆菌 <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	
		抑菌直径(mm) Inhibition diameter	抑制率(%) Inhibition rate	抑菌直径(mm) Inhibition diameter	抑制率(%) Inhibition rate
空白对照(石油醚) Blank control (petroleum ether)		6.00 ± 0.00 d	0	6.00 ± 0.00	0
氯霉素 Chloroamphenicol	1	25.04 ± 0.24 a	100	-	-
石油醚提取物 Petroleum ether extract	100	16.05 ± 0.26 b	52.78	-	-
	50	11.15 ± 0.17 c	27.05	-	-
	25	-	-	-	-

数据(平均值 ± 标准误)后不同字母示不同处理组差异显著($P < 0.05$) (Duncan 氏检验)。Data (means ± SE) followed by different letters are significantly different at the 0.05 level (Duncan's test).

3 讨论

本实验对七星瓢虫成虫石油醚相的抑菌活性进行了初步研究,通过 GC-MS 从石油醚相中鉴定出 14 种物质,其中有 (*Z, Z, Z*)-9,12,15-十八碳三烯甲酯、9,12-十八碳二烯酸甲酯、(*Z*)-9-十八烯酸甲酯、(*E*)-9-十八烯酸和十八烷酸甲酯。这类结构相关的化合物被发现具有多种生物活性,周丽娟等(2006)从我国特有植物华蟹甲草 *Sinacalia tangutica* 中跟踪分离到两个杀虫活性成分(*Z, Z, Z*)-9,12,15-十八碳三烯甲酯和 9,12-十八碳二烯酸甲酯,这两种化合物对家蝇的致死中浓度分别为 0.26 mg/mL 和 0.43 mg/mL,表现出类似神经毒剂中毒症状。海南菠萝蜜 *Artocarpus heterophyllus* 的挥发性物质对小菜蛾有很强的昆虫拒食活性,对其挥发性成分的分析中发现主要成分包括(*E*)-9-十八烯酸,含量占 30.15% (郭飞燕等,2010)。李永和等(2007)研究华山松木蠹象 *Pissodes punctatus* 性信息素时发现,其主要为(*Z*)-9-十八烯酸甲酯和十八烷酸甲酯。所以,可以推测这类成分在七星瓢虫体内一定具有特殊的生物学功能,可能在防御、拒食和信息交流过程中起着重要作用。石油醚相提取物对肠道沙门氏菌具有抑制作用,在 100 mg/mL 时,抑菌率达到了 52.78%,与空白组呈显著差异。从正丁醇相中分离出 7 个化合物,分别为尿囊素、胸腺嘧啶、对羟基苯乙醇、邻氨基苯甲酸、腺苷、丁二酸和甘

露醇。对羟基苯乙醇首次在昆虫体内发现,对羟基苯乙醇对眼睛、呼吸系统和皮肤有刺激性,其在瓢虫类昆虫的防御机制中是否其一定的作用有待进一步研究。但研究表明苯乙醇苷具有多种药理活性(郑晓珂等,2011),七星瓢虫体内是否存在其他可供药用的化学成分还有待于研究。瓢虫类具有天然的防御机制,来抵御体内的寄生虫等,这种防御物质是否能够用在药品及生物农药的开发上,这是我们的一个设想,所以本课题组下一步将对七星瓢虫各部分提取物进行细胞毒性及农业害虫的毒杀或拒食作用研究,探索其活性成分,为药物及农药活性先导化合物的筛选和发现提供可能。

参考文献 (References)

- Attygalle AB, McCormick KD, Blankespoor CL, Eisner T, Meinwald J, 1993a. Azamacrolides; a family of alkaloids from the pupal defensive secretion of a ladybird beetle (*Epilachna varivestis*). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90: 5204–5208.
- Attygalle AB, Xu SC, McCormick KD, Meinwald J, 1993b. Alkaloids of the Mexican bean beetle, *Epilachna varivestis* (Coccinellidae). *Tetrahedron*, 49(41): 9333–9342.
- Cheng Y, Li ZY, Li FL, 2006. Research progress of *Coccinella septempunctata*. *Guizhou Agricultural Sciences*, 34(5): 117–119. [程英, 李忠英, 李凤良, 2006. 七星瓢虫的研究进展. 贵州农业科学, 34(5): 117–119]
- Daloz D, Braekman JC, Pasteels JM, 1994. Ladybird defence alkaloids: structural, chemotaxonomic and biosynthetic aspects (Col.: Coccinellidae). *Chemoecology*, 5(3): 173–183.
- Gao JM, Shen J, Zhang AL, Zhu W, Zhang X, Liu JK, 2003. Chemical

- constituents of the fungus *Leccinum extremiorientale*. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 23(8): 853–857. [高锦明, 沈杰, 张鞍灵, 朱玮, 张兴, 刘吉开, 2003. 远东疣柄牛肝菌的化学成分. 有机化学, 23(8): 853–857]
- Guo FY, Ji MH, Shu HM, Chen J, Chen YN, 2010. Extraction and GC-MS analysis of volatile oil from fruits of *Artocarpus heterophyllus* Lam grown in Hainan Island. *Food Science*, 31(2): 168–170. [郭飞燕, 纪明慧, 舒火明, 陈静, 陈益南, 2010. 海南菠萝蜜挥发油的提取及成分鉴定. 食品科学, 31(2): 168–170]
- Jiang B, Zhao QS, Lin ZW, Lv Y, Zheng QT, Sun HD, 2002. Chemical constituents of *Hypoestes triflora*. *Natural Product Research and Development*, 13(6): 12–15. [姜北, 赵勤实, 林中文, 吕扬, 郑启泰, 孙汉董, 2002. 三花枪刀药化学成分研究. 天然产物研究与开发, 13(6): 12–15]
- Jing Y, Huang J, 2002. Research overview of *Coccinella septempunctata*. *Wuyi Science Journal*, 18: 218–221. [荆英, 黄建, 2002. 七星瓢虫的研究概况. 武夷科学, 18: 218–221]
- King AG, Meinwald J, 1996. Review of the defensive chemistry of Coccinellids. *Chem. Rev.*, 96: 1105–1122.
- Lebrun B, Braekman JC, Daloze D, Pasteels JM, 1997. 2-Dehydrococcinelline, a new defensive alkaloid from the ladybird beetle *Anatis ocellata* (Coccinellidae). *J. Nat. Prod.*, 60: 1148–1149.
- Li YH, Chen M, Ye H, 2007. A preliminary study on the sex pheromone of armand pine bark-weevil (*Pissodes punctatus*). *Journal of Northwest Forestry University*, 22(4): 115–118. [李永和, 陈敏, 叶辉, 2007. 华山松木蠹象性信息素初步研究. 西北林学院学报, 22(4): 115–118]
- Riddick EW, Cottrell TE, Kidd KA, 2009. Natural enemies of the Coccinellidae: parasites, pathogens, and parasitoids. *Biological Control*, 51: 306–312.
- Röhrich CN, Ngwa CJ, Wiesner J, Schmidtberg H, Degenkolb T, Kollwe C, Fischer R, Pradel G, Vilcinskis A, 2012. Harmonine, a defence compound from the harlequin ladybird, inhibits mycobacterial growth and demonstrates multi-stage antimalarial activity. *Biology Letters*, 8: 308–311.
- Rossini C, Gonzalez A, Farmer J, Meinwald J, Eisner T, 2000. Antinsectan activity of epilachnene, a defensive alkaloid from pupae of Mexican bean beetles (*Epilachna varivestis*). *Journal of Chemical Ecology*, 26(2): 391–397.
- Roy HE, Rhule E, Harding S, Lawson Handley L-J, Poland RL, Riddick EW, Steenberg T, 2011. Living with the enemy: parasites and pathogens of the ladybird *Harmonia axyridis*. *Biological Control*, 56: 663–679.
- Saito T, Björnson S, 2008. Effects of a microsporidium from the convergent lady beetle, *Hippodamia convergens* Guérin-Ménéville (Coleoptera: Coccinellidae) on three non-target coccinellids. *Journal of Invertebrate Pathology*, 99: 294–301.
- Schröder FC, Farmer JJ, Attygalle AB, Smedley SR, Eisner T, Meinwald J, 1998a. Combinatorial chemistry in insects: a library of defensive macrocyclic polyamines. *Science*, 281: 428–431.
- Schröder FC, Smedley SR, Gibbons LK, Farmer JJ, Attygalle AB, Eisner T, Meinwald J, 1998b. Polyazamacrolides from ladybird beetles: ring-size selective oligomerization. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 95: 13387–13391.
- Timmermans M, Raekmima JC, Daloze D, Pasteels JM, Merlin J, Declercq JP, 1992. Exochomine, a dimeric ladybird alkaloid, isolated from *Exochomus quadripustulatus* (Coleoptera: Coccinellidae). *Tetrahedron Letters*, 33: 1281–1284.
- Zheng XK, Liu YY, Feng WS, Wang YZ, Guo YH, 2011. Development in research of natural phenylethanoid glycosides. *Chinese Journal of New Drugs*, 20(3): 230–234. [郑晓珂, 刘媛媛, 冯卫生, 王彦志, 郭永慧, 2011. 天然苯乙醇苷类化合物研究进展. 中国新药杂志, 20(3): 230–234]
- Zhou LJ, Huang JG, Xu HH, Wu RH, 2006. Insecticidal activities of two active components from a Chinese indigenous plant, *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord against *Musca domestica vicina* Macquart adults. *Acta Entomologica Sinica*, 49(1): 74–79. [周利娟, 黄继光, 徐汉虹, 吴仁海, 2006. 从华蟹甲草中分离的两种活性成分对家蝇的杀虫活性. 昆虫学报, 49(1): 74–79]

(责任编辑: 赵利辉)