

昌家宇,丁清颖,肖转泉,等.含2个氢化诺卜基的季铵盐化合物对油茶炭疽病真菌的抑制活性[J].江西师范大学学报(自然科学版) 2022 46(4):406-410.

CHANG Jiayu, DING Qingying, XIAO Zhuanquan, et al. The inhibitory activity of quaternary ammonium compounds containing two hydronopyl groups on *Colletotrichum gloeosporioides* [J]. Journal of Jiangxi Normal University( Natural Science) 2022 46(4):406-410.

文章编号:1000-5862(2022)04-0406-05

## 含2个氢化诺卜基的季铵盐化合物 对油茶炭疽病真菌的抑制活性

昌家宇<sup>1</sup>,丁清颖<sup>1</sup>,肖转泉<sup>2</sup>,张 骥<sup>1</sup>,陈尚钊<sup>1</sup>,王宗德<sup>1</sup>,范国荣<sup>1\*</sup>

(1. 江西农业大学林学院,国家林业草原草本香料(华东)工程技术研究中心,国家林业草原/江西省樟树工程技术研究中心,江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学化学化工学院,江西 南昌 330027)

**摘要:**采用菌丝生长速率法测定了20个含氢化诺卜基的对称型双子季铵盐化合物和6个双氢化诺卜基单季铵盐化合物对油茶炭疽病真菌(*Colletotrichum gloeosporioides*)的抑菌率,采用SPSS软件计算了在5个不同药液质量浓度时26个化合物与百菌清的 $c_{IC_{50}}$ 值与 $c_{IC_{90}}$ 值.研究结果表明:这些含2个氢化诺卜基的季铵盐化合物对油茶炭疽病菌均有一定的抑菌活性;在药液质量浓度为 $100.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,有20个化合物的抑菌率达60.00%以上,超过百菌清在质量浓度为 $200.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的抑菌率(59.83%),其中十亚甲基-1,10-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)、双氢化诺卜基二甲基溴化铵、*N,N*-双氢化诺卜基溴化吡啶的抑菌率超过90.00%,六亚甲基- $\beta$ -双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)的抑菌率为87.56%,这4个化合物的 $c_{IC_{50}}$ 值均低于百菌清的 $c_{IC_{50}}$ 值,而 $c_{IC_{90}}$ 值均低于 $90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**关键词:**油茶炭疽病菌;抑菌活性;氢化诺卜基;季铵盐

**中图分类号:**S 432.2 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.04.12

## 0 引言

油茶(*Camellia oleifera* Abel.) ,别名茶子树、茶油树,是世界四大木本油料植物之一.它生长在中国南方(浙江省、江西省、湖南省和广西壮族自治区)亚热带地区,是一种纯天然高级油料植物,其食用油在中国被称为“东方橄榄油”.其种子(茶子)可榨油,出油率达30%,其油(茶油)主要由油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸组成,并含有山茶甙等特定生理活性物质,具有提高抗氧化能力、保护肝脏等功效.油茶籽饼是油茶籽榨油后产生的一种食用副产品,其中含有多生物活性化合物(如多糖、皂苷、黄酮和多酚),是化工、轻工和食品等工业产品的原料.油茶的果壳可生产糠醛、单宁和活性炭等高附加值产品.因为油茶优良的品质和广泛的综合利用价值,

所以科学经营油茶林既有生态效益,又能带来良好的经济效益.

然而,油茶也会遭到不利自然条件的影响与侵袭,最为严重的是油茶炭疽病,该病是由胶孢炭疽菌引起的,油茶的果、叶、枝梢和花蕾等部位均可被危害,并导致落果、落蕾、落叶、枝梢枯死、枝干溃疡,甚至整株衰亡<sup>[1]</sup>.患油茶炭疽病的油茶落果率通常在20%左右,在严重时可达40%以上.晚期病果虽然可以采收,但种子含油量不高,约为健康油茶种子的1/2,甚至更低<sup>[2]</sup>.防治油茶炭疽病,除了各种科学的管理措施外,就是使用药剂.在发病初期,用50%托布津可湿性粉剂500~800倍液、50%多菌灵500倍液或50%退菌特可湿性粉剂800倍液连续喷洒3~4次均有一定效果<sup>[3]</sup>.但这些传统农药的长期使用或使用不当会造成植物的抗药性,且会对环境造成污染.为寻求高效低毒的新型抑菌剂,本研究团队

收稿日期:2022-04-13

基金项目:国家自然科学基金(31960295),江西省重点研发计划(20192ACB60011),江西省“千人计划”首批培养类科技创新高端人才课题(JXSQ2019201016)和江西省重大科技研发专项(20203ABC28W016)资助项目.

通信作者:范国荣(1971—),男,江西丰城人,副研究员,主要从事林产化工教学和科研工作. E-mail: fgr008@126.com

以松节油的主要成分之一的  $\beta$ -蒎烯为起始原料, 通过化学修饰合成得到了多个系列的衍生物, 有诺卜醇及其醚类<sup>[4]</sup>和羧酸酯类<sup>[5]</sup>, 氢化诺卜醇及其烷基醚<sup>[6]</sup>、羧酸酯<sup>[7]</sup>、卤代物<sup>[8]</sup>, 含氢化诺卜基的叔胺<sup>[9]</sup>、氢化诺卜醛及其缩醛类<sup>[10]</sup>、氢化诺卜酸及其酰胺类<sup>[11]</sup>, 氢化诺卜基甲酸及其酯类<sup>[12]</sup>、酰胺类<sup>[13]</sup>,  $\beta$ -羟乙基氢化诺卜基醚及其烷基醚<sup>[14]</sup>、羧酸酯类<sup>[15]</sup>, 含氢化诺卜基的季铵盐类化合物等. 并对部分化合物的生物活性进行了测试, 发现有些化合物对蚊虫、蚂蚁、蟑螂等具有驱避作用, 对某些植物病原真菌(如辣椒菌核病菌、辣椒疫霉病菌、层出镰刀菌、梨链格孢菌、茼蒿菌核病菌等) 具有良好的抑菌性能. 在抑菌活性测试中发现: 含 2 个氢化诺卜基的单季铵盐与含氢化诺卜基的对称型双子季铵盐对植物病原真菌的抑制活性优于其他类型的氢化诺卜基衍生物. 故本文采用菌丝生长速率法<sup>[16]</sup>对含氢化诺卜基的对称型双子季铵盐和双氢化诺卜基单季铵盐共 26 个化合物对油茶炭疽病菌( *Colletotrichum*

*gloeosporioides*) 进行抑制活性测试, 选出对油茶炭疽病菌抑制效果较好的化合物做深入研究.

1 实验部分

1.1 仪器设备和菌种

仪器设备: 立式压力蒸汽灭菌锅 LDZX-50KBS, 上海申安医疗器械厂; 无菌超净工作台 SW-CJ-10, 苏州净化设备有限公司; 智能培养箱 CHP-250, 上海三发科学仪器有限公司.

菌种为油茶炭疽病真菌( *Colletotrichum gloeosporioides*) , 其由江西农业大学林学院森林保护教研室提供.

1.2 季铵盐化合物

实验所用季铵盐化合物如表 1 所示, 其中 R 代表氢化诺卜基.

表 1 季铵盐化合物

编号	结构式	化学名称
1-2-1BB	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_2\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Br^-$	二亚甲基-1,2-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)
1-3-1BB	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Br^-$	三亚甲基-1,3-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)
1-4-1BB	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_4\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Br^-$	四亚甲基-1,4-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)
1-5-1BB	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_5\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Br^-$	五亚甲基-1,5-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)
1-6-1BB	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_6\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Br^-$	六亚甲基-1,6-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)
1-10-1BB	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_{10}\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Br^-$	十亚甲基-1,10-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)
1-4-1CC	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_4\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Cl^-$	四亚甲基-1,4-双(氢化诺卜基二甲基氯化铵)
1-5-1CC	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_5\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Cl^-$	五亚甲基-1,5-双(氢化诺卜基二甲基氯化铵)
1-6-1CC	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2(CH_2)_6\overset{+}{N}(CH_3)_2R \cdot 2Cl^-$	六亚甲基-1,6-双(氢化诺卜基二甲基氯化铵)
2-3-2BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2(CH_2)_3\overset{+}{N}Et_2R \cdot 2Br^-$	三亚甲基-1,3-双(氢化诺卜基二乙基溴化铵)
2-4-2BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2(CH_2)_4\overset{+}{N}Et_2R \cdot 2Br^-$	四亚甲基-1,4-双(氢化诺卜基二乙基溴化铵)
2-5-2BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2(CH_2)_5\overset{+}{N}Et_2R \cdot 2Br^-$	五亚甲基-1,5-双(氢化诺卜基二乙基溴化铵)
2-6-2BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2(CH_2)_6\overset{+}{N}Et_2R \cdot 2Br^-$	六亚甲基-1,6-双(氢化诺卜基二乙基溴化铵)
2-8-2BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2(CH_2)_8\overset{+}{N}Et_2R \cdot 2Br^-$	八亚甲基-1,8-双(氢化诺卜基二乙基溴化铵)
8-1BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Me_2CH_2-C_6H_4-CH_2-\overset{+}{N}Me_2R \cdot 2Br^-$	1,4-二苄基-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)
8-2BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2CH_2-C_6H_4-CH_2-\overset{+}{N}Et_2R \cdot 2Br^-$	1,4-二苄基-双(氢化诺卜基二乙基溴化铵)
8-3BB	$R\text{-}\overset{+}{N}Pr_2CH_2-C_6H_4-CH_2-\overset{+}{N}Pr_2R \cdot 2Br^-$	1,4-二苄基-双(氢化诺卜基二丙基溴化铵)
8-1CC	$R\text{-}\overset{+}{N}Me_2CH_2-C_6H_4-CH_2-\overset{+}{N}Me_2R \cdot 2Cl^-$	1,4-二苄基-双(氢化诺卜基二甲基氯化铵)
8-2CC	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2CH_2-C_6H_4-CH_2-\overset{+}{N}Et_2R \cdot 2Cl^-$	1,4-二苄基-双(氢化诺卜基二乙基氯化铵)
8-3CC	$R\text{-}\overset{+}{N}Pr_2CH_2-C_6H_4-CH_2-\overset{+}{N}Pr_2R \cdot 2Cl^-$	1,4-二苄基-双(氢化诺卜基二丙基氯化铵)
$\alpha$ -Br	$R\text{-}\overset{+}{N}Me_2R \cdot Br^-$	双氢化诺卜基二甲基溴化铵
$\beta$ -Br	$R\text{-}\overset{+}{N}Et_2R \cdot Br^-$	双氢化诺卜基二乙基溴化铵
$\gamma$ -Br	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_2CH_2)_2CH_2 \cdot Br^-$	<i>N,N</i> -双氢化诺卜基溴化吡啶
$\delta$ -Br	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_2CH_2)_2O \cdot Br^-$	<i>N,N</i> -双氢化诺卜基溴化吗啉
$\alpha$ -I	$R\text{-}\overset{+}{N}Me_2R \cdot I^-$	双氢化诺卜基二甲基碘化铵
$\gamma$ -I	$R\text{-}\overset{+}{N}(CH_2CH_2)_2CH_2 \cdot I^-$	<i>N,N</i> -双氢化诺卜基碘化吡啶

1.3 抑菌活性测试方法

采用菌丝生长速率法测定季铵盐化合物对 10

种植物病原菌的抑菌活性, 以质量分数为 98% 的百菌清作为阳性对照, 以无任何化合物的 PDA 培养基

平板作为空白对照.称取马铃薯葡萄糖琼脂培养基干粉(PDA)按说明与蒸馏水混合搅拌均匀加热煮沸,塑封好后放入高压蒸汽灭菌锅中杀菌消毒.采用2倍稀释法将产物和阳性对照百菌清配置成质量浓度分别为200.0、100.0、50.0、25.0和12.5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的药液,再与已灭菌的马铃薯葡萄糖琼脂培养基溶液(PDA)混合均匀并冷却至室温,然后倾倒入已贴好标签的灭菌培养皿中.空白对照采用同等量的无菌水与培养基混合倒入培养皿中.自然冷却待其凝固后将准备好的菌种接入,放入25  $^{\circ}\text{C}$ 培养箱中培养数天,每组重复3次.待空白对照组的菌落直径生长至6 cm以上,采用十字交叉法测量其直径.菌丝生长抑制率 = (对照组菌丝净生长量 - 实验组菌丝净生长量) / 对照组菌丝净生长量  $\times 100\%$ .

采用SPSS软件建立毒力回归方程,以化合物质量浓度的对数值为横坐标( $x$ )、抑制率转换的概率值为纵坐标( $y$ ),得毒力回归方程为 $y = a + bx$ ;当 $y = 50\%$ 时,求出其抑菌的半数有效质量浓度( $c_{\text{IC}_{50}}$ ),当 $y = 90\%$ 时,求出其抑菌的有效质量浓度( $c_{\text{IC}_{90}}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 抑菌率

26个含氢化诺卜基的季铵盐化合物在5个不同质量浓度下对油茶炭疽病菌的抑制率与 $c_{\text{IC}_{50}}$ 、 $c_{\text{IC}_{90}}$ 值均列于表2中.从表2可以看出:当阳性对照百菌清的质量浓度为200.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的抑菌率为59.83%;而26个氢化诺卜基的季铵盐化合物在质量浓度为200.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的抑菌率有25个高于百菌清的,其中抑菌率高于90%的有8个,抑菌率为80%~90%的化合物有4个,抑菌率为70%~80%的化合物有9个.当药液质量浓度为100.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,有20个季铵盐化合物的抑菌率高于60%;当药液质量浓度为50.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,有7个化合物的抑菌率高于60%;当药液质量浓度为25  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,有4个季铵盐的抑菌率高于60%.可见这些含氢化诺卜基的季铵盐化合物抑制油茶炭疽病菌的能力普遍强于百菌清.

表2 季铵盐类化合物对油茶炭疽病菌的抑制率、 $c_{\text{IC}_{50}}$ 、 $c_{\text{IC}_{90}}$ 以及毒力回归方程

化合物	不同药液质量浓度下的抑制率/%					$c_{\text{IC}_{90}} /$	$c_{\text{IC}_{50}} /$	$R^2$	毒力回归方程
	200.0	100.0	50.0	25.0	12.5	( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )		
1-2-1BB	71.93	54.96	47.39	44.03	24.70	1 684.24	55.02	0.93	$y = -2.63 + 1.51x$
1-3-1BB	69.45	59.32	47.43	29.58	21.54	1 045.49	65.08	0.99	$y = -3.30 + 1.82x$
1-4-1BB	70.16	57.26	40.65	26.29	15.64	821.83	75.99	0.99	$y = -4.00 + 2.13x$
1-5-1BB	71.43	60.32	48.41	33.02	16.51	761.09	62.24	0.98	$y = -3.71 + 2.06x$
1-6-1BB	94.24	87.56	85.48	78.31	67.74	104.66	3.99	0.97	$y = -0.99 + 1.59x$
1-10-1BB	100.00	90.11	76.87	67.62	54.86	87.25	12.25	0.97	$y = -2.26 + 2.16x$
1-4-1CC	67.60	56.42	43.58	26.82	13.41	87.24	78.10	0.98	$y = -4.07 + 2.15x$
1-5-1CC	72.75	60.39	48.46	27.25	14.89	616.20	65.07	0.99	$y = -4.15 + 2.28x$
1-6-1CC	82.97	71.35	55.68	47.57	26.22	409.14	34.84	0.98	$y = -3.21 + 2.07x$
2-3-2BB	74.15	70.50	53.00	40.47	24.80	651.43	43.15	0.97	$y = -3.04 + 1.85x$
2-4-2BB	57.54	44.50	30.95	20.72	8.18	1 521.25	131.56	0.98	$y = -4.60 + 2.18x$
2-5-2BB	63.32	54.08	32.88	16.58	8.70	794.97	102.32	0.99	$y = -5.07 + 2.52x$
2-6-2BB	82.86	70.65	49.87	39.74	17.14	347.21	45.40	0.98	$y = -4.20 + 2.52x$
2-8-2BB	74.80	67.24	53.54	33.57	20.77	699.93	43.80	0.99	$y = -3.01 + 1.83x$
8-1BB	75.12	66.43	53.38	33.57	20.77	571.74	50.39	0.99	$y = -3.55 + 2.08x$
8-2BB	74.80	67.19	53.54	41.47	24.41	701.24	43.80	0.99	$y = -3.01 + 1.83x$
8-3BB	72.19	66.57	65.17	47.19	36.52	1 427.91	27.90	0.92	$y = -1.83 + 1.27x$
8-1CC	66.67	65.21	34.31	16.30	8.52	530.01	84.93	0.96	$y = -5.41 + 2.79x$
8-2CC	86.36	61.54	40.09	21.21	7.46	287.41	65.41	0.99	$y = -6.31 + 3.49x$
8-3CC	91.09	80.62	78.84	73.72	55.46	209.39	7.41	0.92	$y = -1.34 + 1.53x$
$\alpha$ -Br	99.16	93.82	76.40	54.78	35.96	148.41	20.31	0.96	$y = -4.08 + 2.93x$
$\beta$ -Br	94.49	84.02	67.77	51.79	31.40	82.20	24.43	0.99	$y = -5.81 + 4.39x$
$\gamma$ -Br	99.89	91.13	80.14	63.86	49.46	79.73	14.45	0.81	$y = -6.49 + 5.12x$
$\delta$ -Br	98.16	73.16	47.63	36.32	23.16	86.39	40.70	0.84	$y = -3.86 + 3.24x$
$\alpha$ -I	86.70	70.64	59.17	58.53	22.48	316.04	30.56	0.90	$y = -3.37 + 2.25x$
$\gamma$ -I	93.75	72.92	58.75	32.71	17.50	194.19	40.48	0.98	$y = -5.42 + 3.40x$
百菌清	59.83	57.89	56.23	54.02	45.15	$154 \times 10^4$	19.09	0.85	$y = -0.57 + 0.45x$

## 2.2 $c_{IC_{50}}$ 与 $c_{IC_{90}}$

从表2抑菌率数据可以看出:随着药液被稀释,药液质量浓度降低,各种被测物质的抑菌率都会降低,有的样品(如8-3CC、1-6-1BB)抑菌率下降得比较缓慢,由此计算出来的  $c_{IC_{50}}$  值就比较小(8-3CC  $c_{IC_{50}}$  为7.41、1-6-1BB  $c_{IC_{50}}$  为3.99);有的化合物(如 $\gamma$ -1)随着药液的稀释,其抑菌率下降得比较快,虽然在质量浓度为200.0 mg·L<sup>-1</sup>时的抑菌率为93.75%,但药液稀释后,就依次降低为72.93%、58.75%、32.71%、17.50%,由此计算得到的  $c_{IC_{50}}$  值为40.48.对照样百菌清,虽然抑菌率在60.00%以下,但其抑菌率随药液的稀释下降得非常缓慢,其  $c_{IC_{50}}$  值为19.89.在26个化合物中只有5个化合物的  $c_{IC_{50}}$  值比百菌清的  $c_{IC_{50}}$  值更低.若单从样品的  $c_{IC_{50}}$  值来评比,则只有4个化合物的抑菌活性好于百菌清.

本文还计算出了各化合物的  $c_{IC_{90}}$  值(即在抑菌率达90.00%时试样药液的质量浓度).从表2可以看出:百菌清的  $c_{IC_{90}}$  值非常高( $154 \times 10^4$ ).在26个季铵盐化合物中,  $c_{IC_{90}}$  值小于100的有3个化合物,有6个化合物的  $c_{IC_{90}}$  值小于150,即有6个化合物在质量浓度为150.0 mg·L<sup>-1</sup>(20 L水液仅需3.0 g化合物)时的抑菌率达90.00%.  $c_{IC_{90}}$  值小于500的季铵盐有12个,而百菌清在质量浓度为500.0 mg·L<sup>-1</sup>时对油茶炭疽病菌的抑制率不到80.00%<sup>[17]</sup>.

因此,评价某个化合物对某种病菌的抑制活性,只依据其  $c_{IC_{50}}$  数据是不足以得出客观正确的结果的,应当再结合其他一些必要的数据进行分析判断.

## 2.3 季铵盐分子结构对抑制油茶炭疽病菌活性的影响

在本文26个化合物中有6个双氢化诺卜基单季铵盐,分别为 $\alpha$ -Br、 $\beta$ -Br、 $\gamma$ -Br、 $\delta$ -Br、 $\alpha$ -I、 $\gamma$ -I,在质量浓度为200.0 mg·L<sup>-1</sup>下仅 $\alpha$ -I的抑菌率为86.70%,其他5个双氢化诺卜基单季铵盐的抑菌率都高于90.00%.质量浓度降低,抑菌率下降,其中 $\beta$ -Br和 $\gamma$ -Br的抑菌率下降较缓,其  $c_{IC_{50}}$  值分别为24.43、14.45 mg·L<sup>-1</sup>,  $c_{IC_{90}}$  值分别为82.20、79.73 mg·L<sup>-1</sup>,它们是在全部季铵盐中  $c_{IC_{90}}$  值最低的化合物.比较 $\alpha$ -Br与 $\alpha$ -I、 $\gamma$ -Br与 $\gamma$ -I的抑菌测试数据可以看出:在双氢化诺卜基单季铵盐化合物分子中,阴离子为溴负离子的抑菌活性比碘负离子的抑菌活性更强.

在20个含氢化诺卜基的对称型双子季铵盐的化合物中,抑菌效果最好的是1-10-1BB和1-6-1BB,在5个不同质量浓度下它们的抑菌率比其他双子季

铵盐的更高,而  $c_{IC_{50}}$  值与  $c_{IC_{90}}$  值比其他双子季铵盐化合物的更低.因此,在分子中2个氮正离子中心间的联结基团的碳链增长能使其抑菌活性增强.1-4-1CC、1-5-1CC与1-6-1CC的  $c_{IC_{50}}$  值、 $c_{IC_{90}}$  值也存在类似的情况.

## 3 结论

本文采用菌丝生长速率法测定了20个含氢化诺卜基的对称型双子季铵盐化合物和6个双氢化诺卜基单季铵盐化合物对油茶炭疽病菌的抑菌活性.实验结果表明:含2个氢化诺卜基的季铵盐化合物对油茶炭疽病菌均有一定的抑制作用,在药液质量浓度为100.0 mg·L<sup>-1</sup>时,有20个化合物的抑菌率在60.00%以上,高于阳性对照百菌清在质量浓度为200.0 mg·L<sup>-1</sup>时的抑菌率(59.83%);其中有3个化合物(1-10-1BB、 $\alpha$ -Br和 $\gamma$ -Br)抑菌率高于90%,它们的  $c_{IC_{50}}$  值分别为20.31、14.45、12.25 mg·L<sup>-1</sup>,低于或接近于百菌清的(19.09 mg·L<sup>-1</sup>),而  $c_{IC_{90}}$  值均低于90 mg·L<sup>-1</sup>,这3个化合物对油茶炭疽病菌具有较高的抑菌活性.六亚甲基-1,6-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)(1-6-1BB)的抑菌活性也较高,其  $c_{IC_{90}}$  值为104.70 mg·L<sup>-1</sup>,  $c_{IC_{50}}$  值为3.99 mg·L<sup>-1</sup>.

下一步的工作是合成双季铵盐中间联结基团为8、12、14、16个CH<sub>2</sub>的化合物,进一步探寻对油茶炭疽病菌抑制活性更高的化合物,并进行实体试验.

## 4 参考文献

- [1] 李南林,梁远楠.100种常见林业有害生物图鉴[M].广东:广东科技出版社,2019:62-65.
- [2] 秦绍钊,张柱亭,王洪,等.贵州油茶炭疽病 *Colletotrichum kahawae* 病原鉴定研究[J].现代园艺,2020,43(4):6-7.
- [3] 尹华庆,王建田,刘敏.油茶炭疽病病原菌鉴定及防治药剂筛选[J].湖南农业科学,2020(6):70-72,75.
- [4] 王宗德,肖转泉,陈金珠.相转移催化合成诺卜基醚类化合物[J].化学通报:网络版,2003,66(7):504.
- [5] 陈金珠,肖转泉,李志军,等.共沸脱酸法合成诺卜醇羧酸酯[J].生物质化学工程,2002,36(6):26-27.
- [6] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等.氢化诺卜醇及其烷基醚的合成与表征[J].化学研究与应用,2012,24(1):123-126.
- [7] 赵玲华,刘显亮,肖转泉,等.氢化诺卜醇及其羧酸酯的合成与结构分析[J].江西师范大学学报(自然科学版),2012,36(1):12-15.

- [8] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇及其卤代物的合成与结构分析 [J]. 林产化学与工业, 2012, 32(1): 39-42.
- [9] 陈金珠,肖转泉,徐丽锋,等. 含氢化诺卜基的叔胺类化合物的合成与结构分析 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 179-182.
- [10] 徐丽锋,肖转泉,王鹏,等. 氢化诺卜醛环状缩醛类化合物的合成及其抑菌活性 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2014, 38(5): 472-475.
- [11] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜酸及其酰胺的合成 [J]. 化学研究与应用, 2013, 25(2): 245-248.
- [12] 刘艳,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基甲酸及其酯的合成与结构分析 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33(4): 57-61.
- [13] 刘艳,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基甲酰胺类化合物的合成与结构表征 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2013, 37(5): 515-518.
- [14] 王天琦,肖转泉,王宗德,等. 氢化诺卜基羟乙基醚及其烷基醚的合成与抑菌活性 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2018, 42(5): 482-485.
- [15] 黄晶,肖转泉,王宗德,等. 乙二醇单氢化诺卜基醚及其羧酸酯的合成与抑菌活性 [J]. 林产化学与工业, 2018, 38(3): 103-108.
- [16] 吴文君. 植物化学保护实验技术导论 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1988.
- [17] 冯雪贞,肖转泉,王宗德,等. *E* 型苧烯醛肟、苧烯腈的合成与抑菌活性 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2020, 44(2): 178-181.

## The Inhibitory Activity of Quaternary Ammonium Compounds Containing Two Hydronopyl Groups on *Colletotrichum gloeosporioides*

CHANG Jiayu<sup>1</sup>, DING Qingying<sup>1</sup>, XIAO Zhuanquan<sup>2</sup>, ZHANG Ji<sup>1</sup>, CHEN Shangxing<sup>1</sup>, WANG Zongde<sup>1</sup>, FAN Guorong<sup>1\*</sup>  
(1. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, East China Woody Fragrance and Flavor Engineering Research Center of National Forestry and Grassland Administration, Camphor Engineering Research Center of NFGA/Jiangxi Province, Nanchang Jiangxi 330045, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China)

**Abstract:** The mycelium growth rate method is used to determine the inhibition rate of 20 symmetrical gemini quaternary ammonium compounds containing hydrogenated norpyl and 6 monoquaternary ammonium compounds containing hydrogenated norpyl against *Colletotrichum gloeosporioides*. The  $c_{IC_{50}}$  and  $c_{IC_{90}}$  values of 26 compounds and chlorothalonil at 5 different drug concentrations are calculated by SPSS software. The results show that these quaternary ammonium compounds containing two hydrogenated norpyl groups have certain antibacterial activity against *Colletotrichum gloeosporioides*. At the concentration of  $100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the inhibition rate of 20 compounds is more than 60%, which is higher than that of chlorothalonil at the concentration of  $200.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Among them, the inhibition rate of decamethylene-1,10-bis(hydrogenated nobopic dimethyl ammonium bromide), dihydronobopic dimethyl ammonium bromide, *N,N*-dihydronobopic piperidine bromide is more than 90%, and the inhibition rate of hexamethylene-1,6-bis(hydrogenated nobopic dimethyl ammonium bromide) is 87.56%. The  $c_{IC_{50}}$  values of the first four compounds are lower than those of chlorothalonil and the  $c_{IC_{90}}$  values are lower than  $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Key words:** *Colletotrichum gloeosporioides*; antifungal effect; hydrogenated norpyl; quaternary ammonium salt

(责任编辑: 刘显亮)