

亚洲玉米螟性信息素的化学结构研究

程志青 肖锦澄 黄暹廷 陈登隆 李建全

何炎声 黄尚仁 罗庆昌 杨朝明 杨赞熹

(广东省测试分析研究所)

玉米螟在我国南北各地广为分布,它是玉米、高粱等高秆作物的极危险的害虫。我国分布的玉米螟,曾被记载为 *Ostrinia nubilalis* Hübner (Lepidoptera:Pyralidae),即广布于欧洲与北美的一个种,俗称欧洲玉米螟^[1]。Mutuura 等^[2]认为在我国分布的玉米螟应为 *Ostrinia furnacalis* Guenée*。 *O. furnacalis* 的性信息素化学结构未见载于文献,但 *O. nubilalis* 的却早有大量报道^[3],主要成份为顺-或反-11-十四烯醇乙酸酯(Z或E11-14:Ac)。另一种为害玉米的同属异种昆虫 *O. obumbratalis* Lederer 在田间也能为1:1的Z11-14:Ac和E11-14:Ac混合物所引诱^[4],经我们及其他兄弟单位^[5,6]在我国南北各地进行田间诱捕试验,无论是纯的Z11-14:Ac或E11-14:Ac以及其不同比例的混合物,均诱不到我国各地生长的玉米螟雄蛾**。南开大学^[7]认为天津地区玉米螟性信息素的气相色谱保留时间与11-14:Ac的不相同,但未测定其结构。席时权等^[8]根据色谱保留时间推测,认为顺-9-十四烯醇乙酸酯(Z9-14:Ac)可能为我国生长的玉米螟性信息素的主要成份。但这一化合物在田间诱不到玉米螟雄蛾。因此我们从1977年开始进行玉米螟性信息素化学结构的探索。

1. 雌成虫的采集及活性组份的提取

实验用虫均自广东省阳山县田间采蛹,室内羽化后保湿饲养,将羽化后24—48小时的雌成虫于每日凌晨3—5时(即玉米螟交尾盛期)用乙醚或二氯甲烷蒸气麻醉,自第八腹节以下剪下冷泡浸于二氯甲烷中(0—5°),临用前滤去残渣,得粗抽提液,蒸去溶剂后可得约 5×10^{-3} 克/头的油状物。

本工作的分离及鉴定实验,均以田间诱捕试验法跟踪活性组份的所在。

2. 薄板层析及柱层分离

以石油醚及乙醚(95:5)为展开剂,硅胶薄板层析仅得到一个 R_f 值约为0.5—0.6的狭窄的活性区(田间诱捕试验),其 R_f 值与长链(烯)醇乙酸酯的相一致。

以市售50毫升酸滴定管内装30克100—140目的硅胶为层析柱,每次可分离2,000头雌蛾腹部末端粗抽提液。以石油醚/乙醚(95/5)为淋洗液,每6毫升为一级分。田间诱捕试验证明,活性组份主要集中在13和14级份中,也与长链(烯)醇乙酸酯的淋出体积相同。

3. 超微量化学反应

(1) 加溴及脱溴反应。取100FE(雌蛾当量)的活性级份,以溴的 CCl_4 溶液加溴后活性

本文1979年10月24日收到。

*经华南农学院赵善欢和刘秀谅教授鉴定,广州市郊石牌生长的玉米螟,确属 *O. furnacalis* 种。

**1975年8月美国昆虫考察代表团W. L. Roelofs赠送的含有不同Z/E比的11-14:Ac诱捕器,也未诱到我国的玉米螟雄蛾。

消失。加溴产物与锌粉及无水乙醇研磨后重又恢复活性。

(2) 高锰酸钾氧化反应。取 100FE 活性级份, 加入过量的 KMnO_4 丙酮饱和溶液, 以稀 H_2SO_4 酸化, 放置 1—2 小时使充分氧化后活性消失。

(3) 皂化及复原试验。取 100FE 活性级份, 以 4% 的 KOH 无水乙醇溶液皂化后活性消失。皂化后的醇类部分以氯化乙酰进行乙酰化以后重又恢复引诱雄蛾的活性。

综上所述, 根据薄板层析、柱层析和超微量化学反应的实验结果, 初步证明了烯醇乙酸酯为玉米螟性信息素的必要组分, 不含有醇类物质。或即使含有醇类物质, 也只能起辅助的增效作用。因水解后的醇类部分单独并无性引诱活性。此外, 乙酰化反应使所有的醇类酯化后仍具有良好的性引诱活性。

4. 乙酸酯类化合物的检出及鉴定

根据上节所述的超微量化学反应, 已证明了亚洲玉米螟性信息素的活性组份为烯醇乙酸酯。鉴于昆虫性信息素的含量极微, 又不易获得纯品, 故我们选用色谱-质谱联用法的单离子检测技术 (single ion detection, SID), 如能巧妙地选择特征离子, 此法不但具有良好的选择

表 1 天然抽提物色谱峰的特征(填充色谱柱)*

色 谱 峰		峰 I	峰 II	峰 III
保 留 时 间 (分)		6.78	8.93	9.70
质 谱 特 征 m/e	61	+	+	+
	196	+	—	—
	194	—	+	+
	192	—	—	—
分 子 量		256	254	254
分 子 式		$\text{CH}_3\text{COOC}_{14}\text{H}_{29}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_{14}\text{H}_{27}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_{14}\text{H}_{27}$

*色谱条件: 3.5 米×2 毫米不锈钢柱, 填充以涂有 5% DEGS 的 80—100 目 Gas-Chrom Q, 柱温 160° , He 流速 20 毫升/分。

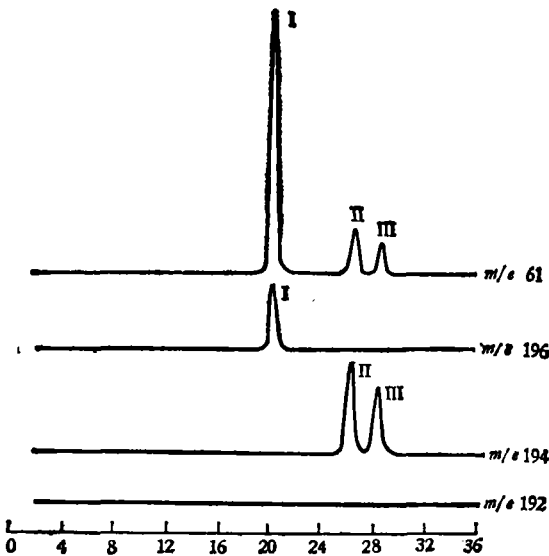
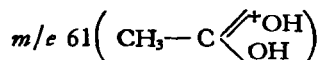


图 1 玉米螟抽提液活性级分 SID 图(色谱条件见表 2 的项 2)

性,能避开大多数杂质色谱峰的干扰,且其灵敏度比常用的总离子流检测法好得多。在进行甘蔗黄螟 (*Argyropleoce schistaceana* Snellen) 性信息素的结构鉴定时,我们选



作长链(烯)醇乙酸酯的特征碎片,用 SID 法曾检出低达 2×10^{-11} 克的顺-9-十二烯醇乙酸酯^[9]。

此外,在电子轰击下,乙酸酯的 C—O 键极易断裂,故无法得到易于辨认的分子离子峰 M^+ 。但是断去乙酸 (CH_3COOH , 60) 后的 (M-60)⁺ 特征碎片的强度较大,可据此以计算原化合物的分子量,较为方便。

用 DEGS 填充色谱柱或涂有 Carbowax 20M 的 SCOT 毛细管色谱柱,以 $m/e\ 61$ 作特征离子均能自硅胶柱层析所得的活性级份中检出三个独立的乙酸酯色谱峰(图 1 及表 1、2),根据保留时间判断,三个均为十四碳(烯)醇乙酸酯峰。

表 2 天然抽提物及某些合成乙酸酯的色谱保留时间(毛细管色谱柱)*

化合物 保留时间 (分)	E9-12:Ac	Z9-12:Ac	I	E9-14:Ac	Z9-14:Ac	E11-14:Ac	Z11-14:Ac	II	III
1	—	—	10.38	12.30	12.85	—	13.16	13.63	14.80
2	11.15	11.67	20.43	—	23.90	24.52	25.63	26.70	28.85
3	19.80	20.65	35.62	—	—	41.30	43.85	45.73	49.23

* Carbowax 20M SCOT 玻璃毛细管色谱柱,柱温 150°, 色谱流出物用柱后加旁路气流法 (make-up-gas) 将 He 流提升到 30 毫升/分,流经两级 Biemann 型分离器后进入质谱离子源。各次实验的色谱条件如下: (1) 37 米 $\times$ 0.32 毫米,流经色谱柱的 He 流 1.5 毫升/分; (2) 36 米 $\times$ 0.29 毫米,流经色谱柱的 He 流 3.6 毫升/分; (3) 50 米 $\times$ 0.31 毫米,流经色谱柱的 He 流 3.6 毫升/分。

根据一些合成样品所得实验数据判断,在 Carbowax 20M 的毛细管色谱柱上,色谱峰的保留时间随着烯键位置远离乙酸酯基团而增加,且顺式异构体的保留时间较反式的为长(见表 2)。以合成的标准样品作比较,三个峰的质谱特征及色谱保留时间分别与十四碳醇乙酸酯(14:Ac, 峰 I), 反-12-十四烯醇乙酸酯 (E12-14:Ac, 峰 II) 及顺-12-十四烯醇乙酸酯 (Z12-14:Ac, 峰 III) 的相一致。与标准样品混合后色谱峰增强,但保留时间及峰的半宽度不发生变化,因而确认上述的判断是正确的。

我们使用 Beroza 的臭氧化法^[10]将性信息素活性组份氧化成相应的醛,使用 3.5 米 $\times$ 2 毫米的 DEGS 填充色谱柱,180°, He 流 30 毫升/分,以 SID 法在臭氧化产物中检测 $m/e\ 61$ 离子,得一保留时间为 14.23 分的氧化产物色谱峰,改而检测 $m/e\ 139$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}$)⁺ 时,此色谱峰的保留时间及宽度均不发生变化。同时,这一峰的色谱保留时间及质谱特征均与标准的 12-乙酰氧基十二碳醛 (12-acetoxydodecanal) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CHO}$ 的相一致,此亦为十四烯醇乙酸酯的烯键确在 12 位的证据。

用色谱峰面积法测得 12-14:Ac 的 E/Z 比为 53/47,而 14:Ac 的量约为上述两者总和的 1.8 倍左右。

5. 人工合成产品的田间诱捕试验

初步田间试验表明,各种比例的 E 及 Z 12-14:Ac 混合物均能诱到玉米螟雄蛾,但以接近天然比的混合物诱雄蛾的数量最多。

按天然比配制的 E 及 Z 12-14:Ac 混合物在 5×10^{-9} — 2×10^{-5} 克/诱捕器的剂量范围内均能诱到雄蛾,且均高于 3FE 的活雌蛾或 6FE 的抽提液的平均诱捕量。如 19 盆次的合成品共诱到雄蛾 186 头,平均 9.8 头/盆;7 盆次的活雌蛾共诱到雄蛾 13 头,平均 1.9 头/盆;而 1 盆抽提液诱到 2 头。

最大诱捕效果保持在一个相当宽的剂量范围内(1×10^{-7} — 1×10^{-5} 克/诱捕器)。在这剂量范围内诱捕量不随剂量而变化,但高于或低于此剂量则诱捕量急剧下降,剂量高于 1×10^{-4} 克/诱捕器就诱不到雄蛾。

按天然比配制的 E 及 Z 12-14:Ac 混合物,使用剂量 2 — 2.5×10^{-6} 克/诱捕器,在虫口密度较低的情况下,每晚每个诱捕器平均仍能诱到 10 头以上的雄蛾,最高为 43 头。但按天然比加入 14:Ac 以后,平均诱捕量还不及原来二组份诱饵的 1/2。数理统计处理表明,差别是显著的 ($P < 0.05$)。纯的 14:Ac 单独未能诱到雄蛾,用加溴或高锰酸钾氧化法破坏了从雌蛾抽提的性信息素活性组份中的烯键以后,剩下的混合物(包含未破坏的 14:Ac)对雄蛾也无引诱效果。故 14:Ac 在玉米螟性信息素系统中的作用有待于进一步深入探索。

致谢:本工作得到广东省阳山县农业局的大力支持及协助。本研究室的戚彩莲、连咏朋、叶菊招、黄金如、陈燕、郭清泉等同志参加部分实验工作,陈捷礼同志代绘制图表。此外,承蒙北京师范大学化学系严梅和教授,中国科学院动物研究所刘孟英同志及江苏金坛激素研究所朱平仇、高学民、唐焕宇、迟东宁等同志提供及协助合成标准样品,华南农学院赵善欢教授帮助鉴定昆虫品种,谨此一并致以深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 蔡邦华,昆虫分类学(中册),科学出版社,1973,217.
- [2] Mutuura, A. & Munroe, E., *Memoirs Entom. Canada*, **71** (1970).
- [3] Klun, J. A. & Junk, G. A., *J. Chem. Ecol.*, **3**, (1977), 447-459.
- [4] Klun, J. A. & Robinson, J. F., *Ann. Entom. Soc. Amer.*, **65** (1972), 6:1337-40.
- [5] 中国科学院有机化学研究所昆虫激素组,化学学报, **37** (1979), 2:145-9.
- [6] 王文韵等,昆虫激素, 1979, 1:17-25.
- [7] 南开大学生物系昆虫教研室、南开大学元素有机化学研究所杀虫剂分析室,昆虫激素, 1978, 2:87-94.
- [8] 席时权、曾广斌、张杰、王淑琴、蓝淑琴、傅国珍、王文韵,昆虫激素, 1979, 1: 25-31.
- [9] 广东省测试分析研究所一室,科学通报, **23** (1978), 438-41.
- [10] Beroza, M. et al., *Anal. Chem.*, **39** (1967), 1131; *Microchem Acta*, 1969, 720.