

几种橡胶载体对马尾松毛虫性信息素几何构型异构化的影响

荆慧荣 刘孟英

(中国科学院动物研究所 北京 100080)

摘要 马尾松毛虫 *Dendrolimus punctatus* Walker 性信息素的主要活性组分为顺5, 反7-十二碳二烯醇、顺5, 反7-十二碳二烯基乙酸酯、顺5, 反7-十二碳二烯基丙酸酯, 在橡胶塞诱芯载体上很快发生异构化。半月后以顺反式为主的三组分已改变为以反反式为主体, 反顺式和顺顺式也增加了。因而, 此类材料不宜作为共轭二烯类信息素的载体。本文报告了一种硅橡胶材料对共轭双键具有相当小的影响, 并可望成为含有共轭双键结构的昆虫信息素的载体材料。

关键词 马尾松毛虫, 性信息素, 异构化, 共轭二烯

一个高效的昆虫信息素释放器虽然依靠释放率和活性物质的纯度, 但在应用过程中却通常表现为活性物质的量和比例上^[1]。

随着昆虫信息素应用的不断扩展, 高效信息素剂型的研制已成为当前应用研究的重要环节。一些有效控制信息素释放的载体已被报道^[2~5], 但目前较为广泛应用的尚属天然橡胶制成的橡胶塞, 它对饱和的和含单烯结构的醇及其乙酸酯提供了较有效的释放和化学稳定性^[6,7]。马尾松毛虫 *Dendrolimus punctatus* Walker 性信息素的主要活性组分为共轭双烯类化合物^[8,9], 经人工合成及田间试验具有很高的诱蛾活性^[10~12]。又据文献报道, 某些具有共轭双键构型的信息素在橡胶塞载体上异构化很快^[1, 13~15]。我们在松毛虫性信息素的研究中也发现用橡胶塞作载体的诱芯效果不够稳定。为了弄清这种效果不稳定是否与异构化现象有关, 我们选用几种不同橡胶基质为载体, 分组同时进行马尾松毛虫性信息素主要组分的残留分析对比实验。为了尽量模拟自然条件, 以求得分析数据的准确, 避免所测化合物在气相色谱分析中的保留时间(Rt)的重叠, 我们将二烯醇及其乙酸酯配为一个样品, 丙酸酯为另一样品。应用毛细管色谱柱, 定时分析各种异构体的相对含量。

1 材料和方法

1.1 测试仪器 改装有毛细管色谱柱装置的 GC-7A, 毛细管柱 CARBOWAX 20M, 47 m, ID 0.2 mm, 保持起始温度 1 min, 程序升温: 50 °C~200 °C, 升温速度: 4 °C/min。

1.2 测试样品 (1) 顺 5, 反 7- 十二碳二烯醇(89%ZE, 10%EE, 1%ZZ) + 顺 5, 反 7- 十二碳二烯基乙酸酯(91%ZE, 9%EE)。(2)顺 5, 反 7- 十二碳二烯基丙酸酯(88%ZE, 11%EE, 1%ZZ)。分别简称为 Z5, E7-12:OH、Z5, E7-12: Ac 和 Z5, E7-12: Pr, 均系本实验室合成。

1.3 载体材料 橡胶反口塞, 顺义县橡胶厂产品, 上口直径 0.7 cm, 下口直径 0.5 cm; 锥形橡胶瓶塞, 房山县橡胶塑料厂产品, 上口直径 1.2 cm, 下口直径 0.7 cm, 高 1.6 cm, 上口镢出直径 0.7 cm 的凹坑; 发泡硅橡胶块, 北京橡胶制品设计研究院产品, 加工成 0.6 cm × 0.6 cm × 1.0 cm 小立方体装入直径 0.6 cm 的包埋管内。每种类型载体均用不同批号产品设两个重复组。

1.4 样品含量 每个载体含 500 μg 被试样品 1 或 2。

1.5 点样方式 以 30 μL 己烷稀释样品, 分别点在反口塞凹面内, 锥形塞镢出的凹面内及发泡硅橡胶载体上, 待试样浸渍后, 分别重复两次加入 20 μL 己烷, 以保证试样浸入基质。

1.6 测试日期 反口塞和锥形塞, 1989 年 7 月 24 日 ~ 8 月 10 日, 平均气温 21 °C ~ 32 °C (温差曲线见图 1)。硅橡胶, 9 月 1 日 ~ 16 日, 平均气温 17 °C ~ 27 °C (温差曲线见图 2)。

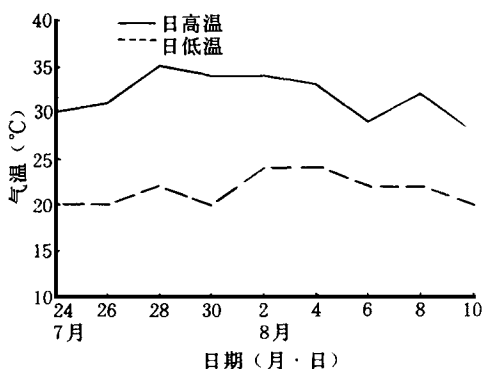


图 1 7 月 24 日 ~ 8 月 10 日温差曲线

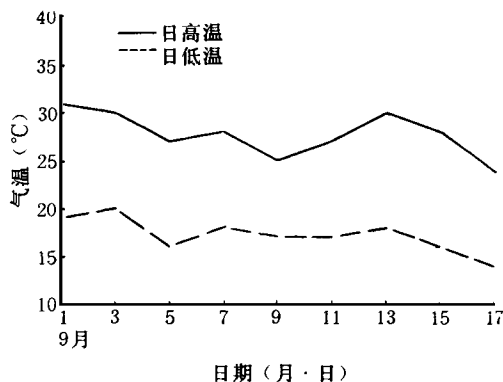


图 2 9 月 1 日 ~ 17 日温差曲线

1.7 分析方法: 将待测载体倒挂在架子上, 放置在室外通风且不被太阳直射的地方, 每隔 1 d 分别取各组载体之一, 采用残留分析法, 将载体点样部分剪碎, 用 0.5 mL 己烷浸 2 min, 获得残留试样, 再用毛细管色谱柱测定样品中各异构体的比例, 分析载体对样品双键异构速率的影响。

2 图谱与数据分析

从载体残留分析中可看出, 被测试的三个样品中, 双键的几何构型都以顺反式为主, 但在橡胶塞载体上, 这三种含不同功能团的共轭双烯, 很快向其它三个异构体转化(表 1), 呈现明显的异构化趋势。10 d 后顺反式异构体已构不成优势(图 3, 图 4), 半

个月后其相对含量在这些载体上已从 88% ~ 91% 下降到 20% 左右(表 1, 表 2); 反反式异构体的相对含量增加迅速, 并很快占居了主导地位。反顺式和顺顺式异构体增长速度较慢, 但其相对含量远比在同周期的硅橡胶载体上高得多(图 5, 图 6)。

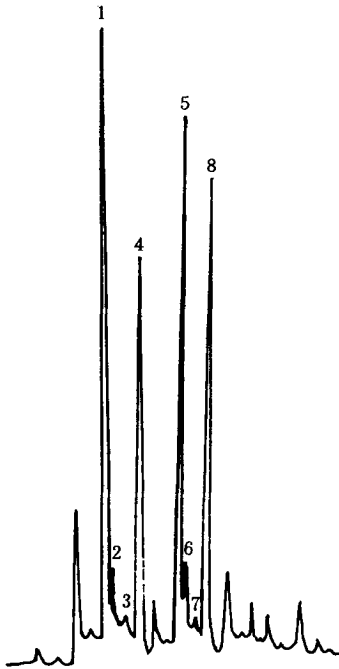


图3 Z5, E7-12: OH, Z5, E7-12: Ac
在反口塞上 10 d 后的 GC 分析

1. Z5, E7-12: Ac 2. E5, Z7-12: Ac
3. Z5, Z7-12: Ac 4. E5, E7-12: Ac
5. Z5, E7-12: OH 6. E5, Z7-12: OH
7. Z5, Z7-12: OH 8. E5, E7-12: OH

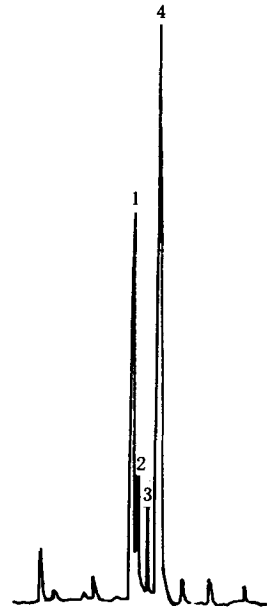


图4 Z5, E7-12: Pr 在反口塞上
10 d 后的 GC 分析

1. Z5, E7-12: Pr 2. E5, Z7-12: Pr
3. Z5, Z7-12: Pr 4. E5, E7-12: Pr

表 1 三个共轭二烯在橡胶反口塞上异构体相对比例变化(%)

天数	Z5, E7-12: OH				Z5, E7-12: Ac				Z5, E7-12: Pr			
	ZE	EZ	ZZ	EE	ZE	EZ	ZZ	EE	ZE	EZ	ZZ	EE
0	89	-	1	10	91	-	-	9	88	-	1	11
2	48	9	9	34	62	4	3	31	55	8	5	32
6	44	10	7	39	51	8	6	35	34	14	12	40
10	30	24	12	34	44	12	12	32	23	19	15	43
16	18	18	12	52	24	16	9	51	21	17	13	49

在本实验中我们选用的发泡硅橡胶作为载体得到了相当好的结果(表 3)。3 个含不同功能团的共轭双烯在这种载体上异构化速度相当缓慢。半个多月后, 其中的顺反式构

表2 三个共轭二烯在锥形橡胶塞上异构体相对比例变化(%)

天数	Z5, E7-12: OH				Z5, E7-12: Ac				Z5, E7-12: Pr			
	ZE	EZ	ZZ	EE	ZE	EZ	ZZ	EE	ZE	EZ	ZZ	EE
0	89	-	1	10	91	-	-	9	88	-	1	11
2	69	-	7	24	77	-	3	20	76	-	4	20
6	57	6	6	31	66	2	3	29	50	3	6	41
10	46	7	5	42	53	5	4	38	35	4	8	53
16	23	14	5	58	29	9	4	58	18	9	13	60

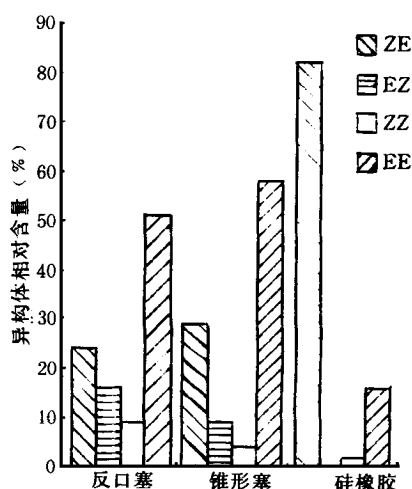


图5 Z5, E7-12:AC在不同载体上半月后相对含量的比较

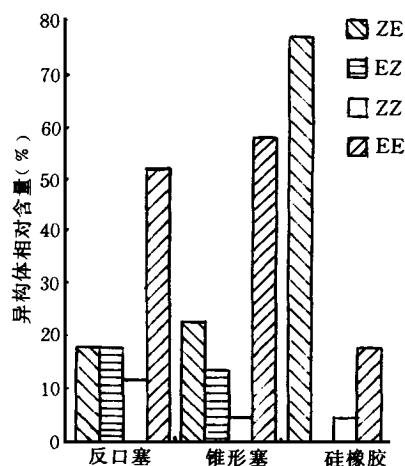


图6 Z5, E7-12:OH在不同载体上半月后相对含量的比较

型的相对含量仍保持在80%左右(图7),反反式和顺顺式略有增加,反顺式没有出现。此结果为马尾松毛虫性信息素剂型的进一步研制带来了美好的前景。

为了抵消由工艺原因带来的实验误差,我们用不同批号的橡胶反口塞和锥形塞分别

表3 三个共轭二烯在硅橡胶上异构体相对比例变化(%)

天数	Z5, E7-12: OH				Z5, E7-12: Ac				Z5, E7-12: Pr			
	ZE	EZ	ZZ	EE	ZE	EZ	ZZ	EE	ZE	EZ	ZZ	EE
0	89	-	1	10	91	-	-	9	88	-	1	11
2	85	-	1	14	86	-	-	14	85	-	1	14
6	84	-	2	14	85	-	2	13	83	-	2	15
10	77	-	5	18	82	-	2	16	81	-	2	17
16	77	-	5	18	82	-	2	16	81	-	3	16

做 2 个对照实验，得到的结论是相同的。

我们也试用 QD-231 室温固化硅橡胶作此试验。但无论用极性或非极性毛细管色谱柱，都有一些从载体上洗脱下来物质的气相色谱峰与所要测的样品峰重叠，经多次试验未能分析成功，而用发泡硅橡胶取得了相当理想的结果。上述实验是在尽量减少光照的因素下进行的，从我们获得的结果可以证实，载体中某些物质对共轭双键起了催化异构的作用。近些年来，对共轭双键类信息素在应用中受环境因素的催化发生异构化的事实有了越来越多的报道。

一个有效的载体除了控制性信息素的挥发以外，必须能保护生物活性物质，以对抗周围环境的不利因素。Brown 和 McDonough 研究了光对 E7, Z9-12: AC 和 Z9, E11-14: AC 异构的影响和 E8, E10-12: OH 和 E8, E10-12: AC 在硫磺化的天然橡胶及酚醛树脂硫化的卤丁基胶上的效果后提出，减少异构化的最重要的事实是避免象硫那样的异构催化剂并将光照减少到最低程度^[15]。Vrkoc 认为，在选择制作昆虫生测用的橡胶基质时，用元素硫硫化橡胶将被排除，用有机硫化物硫化的橡胶得到较好的结果，而用有机过氧化物硫化的橡胶效果最好^[1]。Vrkoc^[1]，Brown^[15]等均曾用 8,10 及 7,9 位共轭双键化

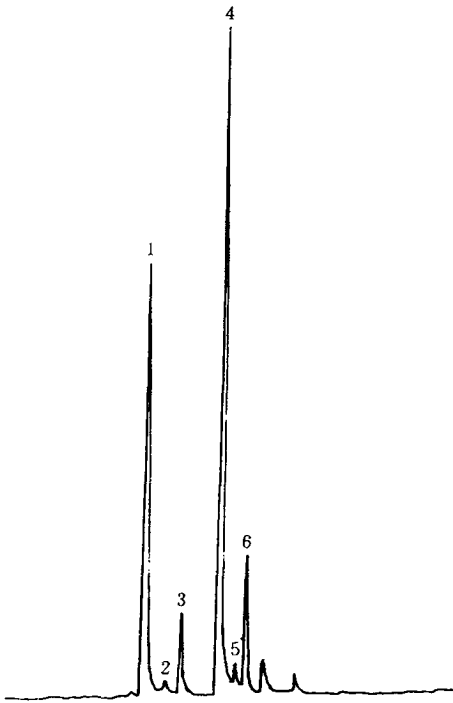


图 7 Z5, E7-12:OH, Z5, E7-12: Ac 在硅橡胶上 16 d 后的 GC 分析

- | | |
|------------------|------------------|
| 1. Z5, E7-12: Ac | 2. Z5, Z7-12: Ac |
| 3. E5, E7-12: Ac | 4. Z5, E7-12: OH |
| 5. Z5, Z7-12: OH | 6. E5, E7-12: OH |

合物试验其在橡胶载体上的异构化并得出橡胶材料中硫的存在可促使这个位置共轭双键异构化的结论。本研究证实了在此类链状化合物具中间位置的共轭双键受载体材料影响异构速度也是很大的，并初步筛选出发泡硅橡胶作为共轭双键类信息素的载体材料可获得较理想的结果。

由于共轭双键的异构过程是复杂的，影响化合物共轭双键异构的全部因素还有待进一步深入探讨。从我们的试验中看出，用一般含硫硫化方法制备的橡胶基质做为昆虫专属性很强的具有共轭二烯结构的信息素的诱芯载体可能不是最佳选择，硫可能为诱导共轭双烯类化合物异构的重要因素之一。我们认为这也可能是最近几年来昆虫信息素应用实验中，配制的马尾松毛虫性信息素诱芯的诱蛾活性有时很低的原因之一。虽然在我们的实验中，发泡硅橡胶给出了比较好的结果，但作为信息素诱芯载体材料还有待进一步的实验及野外生测结果给予补充。

参 考 文 献

- 1 Jan Vrkoc, Konecny Karel, Valterova Irena *et al.* Rubber substrates and their influence on isomerization of conjugated dienes in pheromone dispensers. *Journal of Chemical Ecology*, 1988, **14**(5): 1347 ~ 1358
- 2 Roelofs W L, Bartell R J, Hill A S *et al.* Codling moth sex attractant-field trials with geometrical isomers. *J. Econ. Entomol.*, 1972, **65**: 1276 ~ 1277
- 3 Glass E H, Roelofs W L, Arn H *et al.* Sex pheromone trapping red banded leaf roller moths and development of a long-lasting polyethylene wick. *J. Econ. Entomol.*, 1970, **63**: 370 ~ 373.
- 4 Fitzgerald T D, Clair A D St, Daterman G E *et al.* Slow release plastic formulation of the cabbage looper pheromone cis-7-dodecenyl acetate: release rate and biological activity. *Environ. Entomol.*, 1973, **2**: 607 ~ 610
- 5 Kydonieus A F, Quisumbing A R, Hyman S. Application of a new controlled release concept in household products. In: Paul D R, Harris F W (eds.). *Controlled Release Polymeric Formulations. ACS Symp. Ser. (33)*, 1976, 295 ~ 302
- 6 Butler L I, McDonough L M. Insect sex pheromone: Evaporation rates of acetates from natural rubber septa. *J. Chem. Ecol.*, 1979, **5**: 825 ~ 837
- 7 Butler L I, McDonough L M. Insect sex pheromone: Evaporation rates of alcohols and acetates from natural rubber septa. *J. Chem. Ecol.*, 1981, **7**: 627 ~ 633
- 8 中国科学院动物所昆虫激素室, 中国科学院应用化学所松毛虫外激素组, 江西省森林病虫害防治试验站昆虫组. 马尾松毛虫性外激素的触角电位(EGA)活性组分的分离、鉴定与合成. *科学通报*, 1979, **21**: 1004 ~ 1008
- 9 赵成华, 李 群, 郭星宇等. 马尾松毛虫性外激素的新成分: 化学结构鉴定和田间试验. *昆虫学报*, 1993, **36**(2): 247 ~ 250
- 10 孟宪佐. 马尾松毛虫性信息素的三个活性组分顺, 反-5, 7-十二碳双烯-1-醇及其乙酸酯和丙酸酯的合成. *科学通报*, 1982, 1088
- 11 朱平仇, 袁冬林, 葛凤兰. 马尾松毛虫性信息素合成. *昆虫激素*, 1986, **2**: 28 ~ 29
- 12 荆慧荣, 刘孟英. 松毛虫性信息素主要活性组分——(Z, E) 5, 7-十二碳二烯-1-醇及其乙酸酯和丙酸酯的合成. *动物学集刊*, 1990, **7**: 11 ~ 15
- 13 Guerin P M, Arn H, Blaser C *et al.* (Z, E)-8,10-Dodecadien-1-ol, attractant for male *Panmeme rhediella*. *Entomol. Exp. Appl.*, 1983, **33**: 346 ~ 347
- 14 Davis H G, McDonough L M, Burditt A K Jr *et al.* Filbertworm sex pheromone: Identification and field tests of (E, E)- and (E, Z)-8,10-dodecadien-1-ol acetates. *J. Chem. Ecol.*, 1984, **10**: 53 ~ 61
- 15 Brown D F, McDonough L M. Insect sex pheromones: formulations to increase the stability of conjugated dienes. *Journal of Economic Entomology*, 1986, **79** (4): 922 ~ 927

THE INFLUENCE OF RUBBER SUBSTRATES ON
ISOMERIZATION OF THE SEX PHEROMONE COMPOUNDS
OF THE PINE CATERPILLAR MOTH IN
PHEROMONE DISPENSERS

Jing Huirong Liu Mengying

(Institute of zoology, Academia Sinica Beijing 100080)

Abstract Z5, E7-Dodecadien-ol, its acetate and propionate, the major sex pheromone components of the pine caterpillar moth, *Dendrolimus punctatus* Walker, were isomerized facilely on natural rubber dispensers. The high percentage of the Z, E-isomers in the original synthetic samples decreased quickly. After 15 days the E, E-isomers became dominant. The contents of E, Z- and Z, Z-isomers also increased to certain extent. It seemed that the natural rubber was not a good matrix as a dispenser for sex pheromone with conjugated double bonds. It was also demonstrated that a kind of silicone rubber had minimum effect on isomerization.

Key words *Dendrolimus punctatus* Walker, sex pheromone, isomerization, conjugated dienes, Z5, E7-dodecadien-ol, Z5, E7-dodecadienyl acetate, Z5, E7-dodecadienyl propionate