

中国科学院动物研究所编辑

动物学集刊

SINOZOOLOGIA

8

科学出版社

1991年

动物学集刊 编辑委员会

主 编: 朱弘复

副主编: 郑作新 张致一 马世骏 钦俊德

委 员: (以姓氏笔划为序)

王焕葆 王子清 邓国藩 朱 靖 刘孟英 刘树森 吴淑卿

陈世骧 岳 宗 赵建铭 钱燕文 龚坤元 熊 尧

INOZOOLOGIA

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief: Chu Hongfu (=ChuH. F.)

Associate Editors: Zheng Zuoxin(=Cheng Tso-hsin) Zhang Zhiyi

Ma Shijun(=Ma Shih-chun) Qin Junde (=Chin Chun-teh)

Members of Editorial Committee:

Wang Huanbao Wang Ziqing Deng Kuofan ZhuJing Liu Mengying

Liu Shusen Wu Shuqing Chen Sicien Yue Zong.

Zhao Jianming(=Chao Chien ming) Qian Yanwen Gong Kunyuan(=Kung
Kwenyuan) Xiong Yao (=Hsiung Yao)

动物学集刊

第 八 集

中国科学院动物研究所编辑

*

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年5月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1991年5月第一次印刷 印张: 25 1/4 插页: 7

印数: 001—660

字数: 572 000

ISBN 7-03-002037-5/Q · 285

定 价: 26.00 元

科技新书目: 237-080

动物学集刊 第8集

(1991年5月)

目 录

昆虫前信息素的合成及诱蛾活性·····	陈玉琛 刘 珣(1)
溴氰菊酯对鼠肝细胞膜蛋白质磷酸化的影响·····	罗 远 姜建成 冷欣夫(9)
苏云金芽孢杆菌肯尼亚变种“7404”晶体某些生物化学特性的研究·····	白 成(13)
大菜粉蝶甘蓝夜蛾和海灰翅夜蛾幼虫返吐液中三种蛋白水解酶活性测定·····	白 成 伊淑霞(21)
天蚕卵滞育的解除·····	伊淑霞 邹文云 王宗舜 钟香臣(27)
宝兴雉科鸟类群体密度与生物量的研究·····	何芬奇 卢汰春 崔学振(33)
雉类的生态学研究·····	卢汰春 何芬奇 刘如笋 卢春雷(39)
小家鼠种群动态模拟研究·····	李典谟 陈晓峰 陈安国 朱盛侃(45)
大仓鼠的食物和食量·····	王淑卿 杨荷芳 郝宇身 许同钦(53)
散居型飞蝗地理种群相互关系的数量分析·····	康 乐 陈永林(71)
禾谷缢管蚜实验种群动态研究·····	张 军 何富刚 张广学 曲国民 颜范悦(83)
禾谷缢管蚜自然种群动态及特定时间生命表分析·····	何富刚 张军 张广学 曲国民 王艳琴(95)
黄地老虎对食物和氮的利用·····	王 瑜 樊坤君 李秀珍(117)
内蒙古锡林河流域六种常见蝗虫鸣声的研究·····	席瑞华 刘举鹏(127)
稻纵卷叶螟迁飞规律的研究·····	梁兴善(135)
东沙群岛邻近海域的深海鱼类报告·····	陈素芝 杨玉荣(145)
短盖巨脂鲤北移饲养生长的研究·····	张世义 李高铭 王文滨 贾文鑫(157)
中国兜跳蛛属三新种记述(蜘蛛目:跳蛛科)·····	宋大祥(163)
中国猫蛛属(蜘蛛目:猫蛛科)的研究·····	宋大祥(169)
鸟类绦虫——寄生于啮齿类及其生态学分析·····	贪 莲 张乃新(183)
中国的丝尾蛾科(革翅目)·····	马文珍 陈一心(187)
贵州原白蚁属二新种(等翅目:草白蚁科)·····	朱世模 黄复生 王云珍(199)
中国四脉绵蚜属研究及新种描述(同翅目:瘿绵蚜科)·····	张广学 张万玉 钟铁森(205)
新疆喀喇昆仑地区的草蛉(脉翅目:草蛉科)·····	杨星科(237)
贵州省球胸虎甲属一新种(鞘翅目:虎甲科)·····	谭娟杰 莫文彬 梁春美(243)
天牛亚科一新属三新种及中国天牛新记录(鞘翅目:天牛科)·····	蒲富基(247)
横断山地区齿爪叶甲属二新种(鞘翅目:肖叶甲科:隐头叶甲亚科)·····	谭娟杰 蒲富基(253)

西藏喜马象属的修订和新属新种记述(鞘翅目:象虫科).....	陈元清(257)
中国拟守瓜属的研究(叶甲科:萤叶甲亚科)	杨星科(267)
额凹萤叶甲属中国种类小志(鞘翅目:叶甲科:萤叶甲亚科).....	杨星科(297)
中国伪守瓜属的研究(鞘翅目:叶甲科)	杨星科(307)
中国网蛾科(鳞翅目) I. 后窗网蛾亚科.....	朱弘复 王林瑶(313)
中国网蛾科(鳞翅目) II. 缺后窗网蛾亚科	朱弘复 王林瑶(325)
中国褐纹蛾属研究及新种记述(鳞翅目:纹蛾科)	刘友樵 葛晓松(349)
中国库尺蛾属、弓尺蛾属新种记述(鳞翅目:尺蛾科,花尺蛾亚科)	薛大勇(359)
虫草蝙蝠蛾幼虫的毛序及陷毛孔.....	陈泰鲁(367)
伪小眼夜蛾属一新种(鳞翅目:夜蛾科)	陈一心(371)
夜蛾科(鳞翅目)新种记述	陈一心(373)
中国痣苔蛾属的研究(鳞翅目:灯蛾科:苔蛾亚科).....	方承莱(377)
中国美苔蛾属的研究(鳞翅目:灯蛾科:苔蛾亚科).....	方承莱(383)
中国赘须金小蜂属(膜翅目:金小蜂科)	黄大卫(399)

SINOZOOLOGIA No. 8 (May, 1991)

(Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing, China)

CONTENTS

Synthesis of propheromones and their field attractiveness	Chen Yuchen & Liu Xun (7)
The effect of deltamethrin and sumithion on protien phosphorylation of rat liver ... plasma membrane.....	Luo Yuan, Jiang Jiancheng & Leng Xinfu (11)
A study of some biochemical characteristics of the crystals of <i>Bacillus thuringiensis</i> var. <i>kenyae</i> "7404"	Bai Cheng (18)
Determination of protease activity of the regurgitated gut juice from the larvae of <i>Pieris brassicae</i> , <i>Mamestra brassicae</i> and <i>Spodoptera littoralis</i>	Bai Cheng & Yi Shuxia (26)
Termination of diapause in the eggs of an wild silkworm, <i>Antheraea yamamai</i> Gue- rin	Yi Shuxia, Zou Wenyun, Wang Zongshun & Zhong Xiangchen (32)
On the population density and biomass of the Phasianid birds at Baoxing, Sichuan, China.....	He Fenqi, Lu Taichun & Cui Xuezhen (37)
On the ecology of the Pheasant grouse (<i>Tetraophasis obscurus</i>) in China	Lu Taichun, He Fenqi, Liu Rusun & Lu Chunlei (44)
Population simulation models of house mouse (<i>Mus musculus</i>)	Li Dianmo, Chen Xiaofeng, Chen Anguo & Zhu Shengkan (51)
Food preference and food consumption of rat-like hamster (<i>Cricetulus triton</i>).....	Wang Shuqing, Yang Hefang, Hao Shoushen & Xu Tonqin (70)
The analysis of numerical taxonomy to the interrelationships among different geo- graphic populations of <i>Locusta migratoria</i> (L.) phase solitaria (Orthoptera, Acrididae).....	Kang Le & Chen Yonglin (81)
Studies on the experimental population dynamics of bird cherry-oat aphid, <i>Rhopalo- siphum padi</i> (L.)	Zhang Jun, He Fugang, Zhang Guangxue, Qu Guomin & Yan Fanyue (93)
Studies on the natural population dynamics and the time-specific life tables of bird cherry-oat aphid, <i>Rhopalosiphum padi</i> (L.)	He Fugang, Zhang Jun, Zhang Guangxue, Qu Guomin & Wang Yanqin (114)
The utilization of food and dietary nitrogen by the cutworm <i>Agrotis segetum</i> (Schiff)	Gong Peiyu, Wu Kunjun & Li Xiuzhen (125)
Sound analyses of six species of grasshoppers at the Basin of Silin River, Inner-	

Mongolia.....	Xi Ruihua & Liu Jupeng (130)
Studies on the migration of rice leaf roller <i>Cnaphalocrocis medinalis</i> Guenée	Liang Xingshan (144)
Deep-sea fishes from the adjacent waters around Dongsha Islands	Chen Suzhi & Yang Yurong (155)
Research on the breeding and growing of <i>Colossoma brachypomum</i> transferred to North China	Zhang Shiyi, Li Gaoming, Wang Wenbin & Jia Wenluan (162)
Three new species of the genus <i>Ptocasius</i> from China (Araneae: Salticidae).....	Song Daxiang (167)
On lynx spiders of the genus <i>Oxyopes</i> (Araneae: Oxyopidae) from China	Song Daxiang (180)
Cestodes from birds— <i>Anonchotaenia globata</i> (Listows, 1679) parasitized on rodents and its ecological analysis.....	Yun Lian & Zhang Naixin (186)
The Diplatyidae of China (Dermaptera).....	Ma Wenzhen & Chen Yixin (197)
Two new species of the genus <i>Hodotermopsis</i> from Guizhou, China (Isoptera: Hodotermitidae).....	Zhu Shimo, Huang Fusheng & Wang Yunzhen (203)
Studies on the genus <i>Tetraneura</i> Hartig, 1841 from China (Homoptera: Pemphigidae) with descriptions of new species and subspecies	Zhang Guangxue, Zhang Wanyu & Zhong Tiesen (228)
The green lacewings of Kala Kunlun Mountains (Neuroptera: Chrysopidae)	Yang Xingke (241)
A new species of the genus <i>Therales</i> Latreille from Guizhou Province, China (Coleoptera: Cicindelidae)	T'an Juanjie, Mo Wenbin & Liang Chunmei (245)
New genus and species of Cerambycinae, with new records of longicorn beetles from China (Coleoptera: Cerambycidae).....	Pu Fuji (251)
Two new species of the genus <i>Melixanthus</i> Suffrian from Hengduan Mountains, China (Coleoptera: Eumolpidae: Cryptocephalinae).....	T'an Juanjie & Pu Fuji (255)
A revision of <i>Leptomias</i> Faust and descriptions of new genera and new species from Xizang, China (Coleoptera: Curculionidae)	Chen Yuanqing (263)
Study on the genus <i>Paridea</i> Baly from China (Chrysomelidae: Galerucinae).....	Yang Xingke (290)
Notes on Chinese species of the genus <i>Sermyloides</i> Jacoby (Coleoptera, Chrysomelidae: Galerucinae).....	Yang Xingke (303)
Study on the genus <i>Pseudocophora</i> Jacoby from China (Coleoptera, Chrysomelidae: Galerucinae).....	Yang Xingke (311)
The Thyrididae (Lepidoptera) of China I. Pachythrinae	H. F. Chu & L. Y. Wang (324)
The Thyrididae (Lepidoptera) of China II. Striglinae	H. F. Chu & L. Y. Wang (343)

A study of the genus <i>Phalonidia</i> (Cochylidae) of China with descriptions of three new species.....	Liu Youqiao & Ge Xiaosong (357)
New species of <i>Kuldscha</i> Alphéraky and <i>Kyrtolitha</i> Staudinger from China (Lepidoptera, Geometridae, Larentiinae)	Xue Dayong (364)
On the chaetotaxy and bothriotrichia of the larvae of <i>Hepialus armoricamus</i> Oberthur	Chen Tailu (370)
A new species of <i>Pseudopanolis</i> Inaba (Lepidoptera: Noctuidae)	Chen Yixin (372)
New species of Noctuidae from China (Lepidoptera).....	Chen Yixin (376)
A study on the Chinese <i>Stigmatophora</i> Staudinger (Lepidoptera:Arctiidae:Lithosiinae)	Fang Chenglai (381)
Studies of the genus <i>Miltochrista</i> of China (Lepidoptera:Arctiidae: Lithosiinae)	Fang Chenglai (395)
On the Chinese species of the genus <i>Halicoptera</i> Spinola (Hymenoptera: Pteromalidae: Miscogasterinae).....	Huang Dawei (410)

昆虫前信息素的合成及诱蛾活性

陈 玉 琛 刘 珣*

(中国科学院动物研究所)

关键词: 信息素 前信息素 光解作用 醛类化合物 缓慢释放 棉铃虫 诱蛾

很多鳞翅目昆虫的性信息素中含有长链不饱和醛类化合物 (Inscoc, 1982)。这些化合物在空气中很容易被氧化生成酸或环氧酸 (Shaver 和 Irie, 1982)。因此含有醛类化合物的人工诱芯诱蛾效果不易持久。同时在常用的天然橡胶诱芯中含有易与醛类化合物作用的化合物 1, 2-二苯胺基乙烷, 致使天然橡胶诱芯的诱蛾效果不够稳定 (Steck 等, 1979)。我们曾合成光敏前信息素 (Liu 等, 1984), 这些化合物在暗处十分稳定, 但在田间光照条件下可以光解释放出醛。用光敏前信息素制成的小菜蛾 *Plutella xylostella* (L.) 诱芯比普通诱芯可以维持较长的诱效 (刘珣等, 1987)。本文报道一系列含有邻硝基苄基的饱和与不饱和的缩醛化合物的合成、光解性质以及在田间对棉铃虫 *Heliothis armigera* (H.) 的诱蛾活性。

一、材料与方 法

仪器 ^1H 核磁共振谱是用 Varian XL-400 核磁共振仪测定的。四甲基硅作内标, 氘代氯仿作溶剂。质谱是用 JEOL JMS-D300S 质谱仪测定的, 化学电离源的反应气体为甲烷。气相色谱仪是用 Shimazu GC 7AG 气液色谱仪, 采用 $2\text{m} \times 3\text{mm}$ 玻璃填充柱, 固定相为 3% Carbowax 20M, 170°C 恒温。顺反异构体测定采用石英毛细柱 CP sil-88, $50\text{m} \times 0.22\text{mm}$, $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 分馏比 100:1。薄层层析采用硅胶 60GF254 板, 展开相为己烷-乙醚。折射度采用 Abbe 氏折射仪, 在 20°C 下测定。

原料 长链不饱和醛类是由 ω -卤代烷醇与炔化物反应后, 催化半氢化, 再用氯铬酸吡啶盐氧化而制得 (刘珣等, 1987)。反式含量小于 1%。邻硝基苄醇为商品试剂, 或由邻硝基苯甲醛与甲醛反应而制得 (Blatt, 1955), 产品经重结晶后, 熔点与商品试剂相同。2, 2-二乙氧基丙烷是由丙酮与原甲酸三乙酯反应而制得 (Wagner 和 Zook, 1953) 沸点和折射度与文献值同。

本文于 1989 年 7 月收到。

此项研究为国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

缩醛合成 信息素醛类化合物 I 经以下通用方法制得光敏缩醛 II (见图 1)。

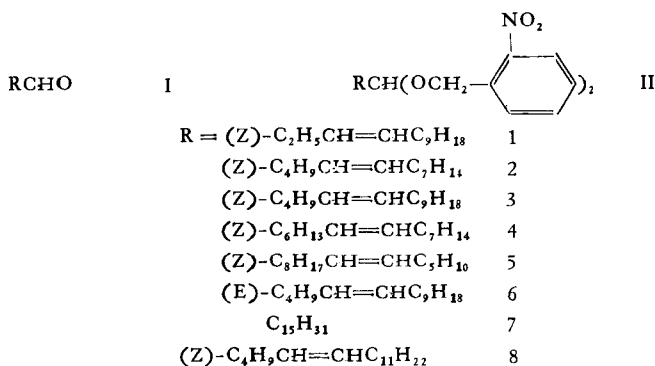


图 1 昆虫性信息素醛类化合物及其光敏缩醛化合物的化学结构式

在苯 (30ml) 中依次加入醛 I (2mmol)、2,2-二乙氧丙烷 (2.2mmol)、邻硝基苯甲醇 (5mmol) 和对甲苯磺酸 (10mg), 在避光处慢慢加热。最初有低沸混合物馏出, 到苯沸点时降温, 再补充少量苯, 重复蒸馏至无低沸混合物馏出, 同时用薄层层析监测。反应完成后, 加入少许无水碳酸钾。减压蒸发除去苯及低沸点物。剩余物在低温用己烷提取数次。减压蒸发去己烷后, 过三氧化二铝柱, 用己烷-乙醚梯度洗脱, 得浅黄色油状物。

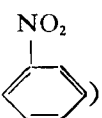
各化合物的收率、折射度和核磁共振谱及质谱数据如下:

顺-1,1-二(邻硝基苄氧基)十四碳-11-烯(II-1): 76.1%, 1.5078, δ : 0.87(t, 3H, 5Hz, CH₃); 1.15—1.46(m, 14H, 7xCH₂); 1.85—2.22(m, 6H, 2xCH₂C=, CH₂C<O); 4.81(t, 1H, 6Hz, HC<O); 4.97(s, 4H, 2xCH₂O); 5.32(t, 2H, 5Hz, 2xHC=); 7.52—8.22(m,

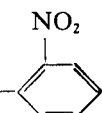
8H, 芳氢), m/e 498(M⁺); 209(R₁C⁺O); 136(⁺CH₂-C₆H₄NO₂)。

顺-1,1-二(邻硝基苄氧基)十四碳-9-烯(II-2): 62.3%, 1.5111, δ : 0.90(t, 3H, 5Hz, CH₃); 0.98—1.77(m, 14H, 7xCH₂); 1.83—2.46(m, 6H, 2xCH₂C=, CH₂C<O); 4.88(t, 1H, 9Hz, HC<O); 4.96(s, 4H, 2xCH₂O); 5.29(t, 2H, 5Hz, 2xCH=); 7.40—8.22(m, 8H, 芳氢), m/e 498 (M⁺); 209(R₂C⁺O)。

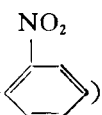
顺-1,1-二(邻硝基苄氧基)十六碳-11-烯(II-3): 80.4%, 1.5296, 文献值 (Liu 等, 1984): 1.5271, δ : 0.87(t, 3H, 5Hz, CH₃); 1.18—1.43(m, 18H, 9CH₂); 1.80—2.02(m, 6H, 2xCH₂C=, CH₂C<O); 4.89(t, 1H, 9Hz, HC<O); 4.97(s, 4H, 2xCH₂O); 5.33(t, 2H, 5Hz, 2xHC=); 7.39—8.05(m 8H, 芳氢), m/e; 化学电离, 527 (M⁺ + 1), 237

(R₃C⁺O), 136(⁺CH₂-).

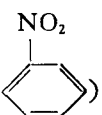
顺-1,1-二(邻硝基苄氧基)十六碳-9-烯(II-4): 72.2%, 1.5188, δ : 0.88(t, 3H, 5Hz, CH₃); 1.20—1.45(m, 18H, 9xCH₂); 1.82—2.02(m, 6H, 2xCH₂C=, CH₂C<); 4.81(t, 1H, 9Hz, HC<); 4.97(s, 4H, 2xCH₂O); 5.33(t, 2H, 5Hz, 2xHC=); 7.42—8.06(m,

8H, 芳氢), m/e: 526(M⁺), 237(R₄C⁺O), 136(⁺CH₂-).

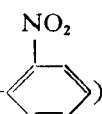
顺-1,1-二(邻硝基苄氧基)十六碳-7-烯(II-5): 79.2%, 1.5210, δ : 0.88(t, 3H, 5Hz, CH₃); 1.19—1.42(m, 18H, 9xCH₂); 1.88—2.30(m, 6H, 2xCH₂C=, CH₂C<); 4.86(t, 1H, 6Hz, HC<); 4.98(s, 4H, 2xCH₂O); 5.32(t, 2H, 6Hz, 2xCH=); 7.32—8.08(m,

8H, 芳氢), m/e: 化学电离, 527(M⁺ + 1), 237(R₅C⁺O), 136(⁺CH₂-).

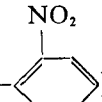
反-1,1-二(邻硝基苄氧基)十六碳-11-烯(II-6): 74.1%, 1.5246, δ : 0.88(t, 3H, 6Hz, CH₃); 1.17—1.44(m, 18H, 9xCH₂); 1.52—2.23(m, 6H, 2xCH₂C=, HC<); 4.90(t, 1H, 6Hz, HC<); 4.98(s, 4H, 2xCH₂O); 5.32(t, 2H, 6Hz, 2xCH=); 7.42—8.05(m,

8H, 芳氢), m/e: 526(M⁺), 237(R₆C⁺O), 136(⁺CH₂-).

1,1-二(邻硝基苄氧基)十六烷(II-7): 82.4%, 1.4969, δ : 0.86(t, 3H, 6Hz, CH₃); 1.04—1.38(m, 26H, 13xCH₂); 2.01—2.31(m, 2H, CH₂C<); 4.82(t, 1H, 6Hz, HC<);

4.96(s, 4H, 2xCH₂O); 7.38—8.10(m, 8H, 芳氢), m/e: 240(R₇C⁺O), 136(⁺CH₂-).

顺-1,1-二(邻硝基苄氧基)-十八碳-13-烯(II-8): 78.0%, 1.5145, δ : 0.94(t, 3H, 5Hz, CH₃); 1.02—1.75(m, 22H, 11xCH₂); 1.83—2.30(m, 6H, 2xCH₂C=, CH₂C<); 4.92(t, 1H, 4.5Hz, HC<); 4.96(s, 4H, 2xCH₂O), 5.21(t, 2H, 6Hz, 2xHC=); 7.41—

8.11(m, 8H, 芳氢), m/e : 554(M^+), 265(R_3C^+O), 136($^+CH_2-$ ).

光照试验 缩醛化合物 II-1 至 II-8 溶于重蒸己烷内, 稀释成 1mg/ml。样品在氮气保护下封入 1ml 安培瓶内。光照试验是在 253.7nm, 20W 紫外光灯或 20W 日光灯下进行, 样品距光源 50cm。光解释放出的醛化合物 I-1 至 I-8 先用标准化合物在气液色谱上用共同进样法进行核对; 然后用外标法定量测定光照不同时间后, 醛化合物 I-1 至 I-8 的释放量, 同时用黑纸包裹的样品安培瓶作为对照。在所有的缩醛对照样品中均未能测出光解后释放出的醛。

田间试验 在天然橡胶塞上分别滴加化合物 I-3 和 I-4 的己烷溶液含化合物总量为 2mg, 比例 97:3 (诱芯 1); 化合物 II-3 和 II-4 的己烷溶液含化合物总量 4.3mg, 相当于化合物 I-3 和 I-4 2mg, 比例 97:3 (诱芯 2); 或等量己烷(诱芯 3) 作为对照。诱芯置于水盆诱捕器的中心处, 凹面向下, 高出水面 1cm, 水中加入少量洗衣粉。每种诱芯设 3 个重复, 每个诱盆相隔 15 米置于棉田中, 重复的诱盆尽量安置在相隔较远的位置。每天记录诱捕到的棉铃虫 *Heliothis armigera* (H.) 的雄蛾数。试验在河北省饶阳县五公村棉田中进行, 自 1987 年 6 月 22 日至 8 月 16 日共进行 8 周。

二、结果与讨论

邻硝基苄醇在有机合成中曾用做酸的光敏保护基团, 但光解速率较慢。以苯甲酸邻硝基苄酯为例, 光解回收率仅为 17% (Bartrop 等, 1966)。前文 (Liu 等, 1984) 首次报

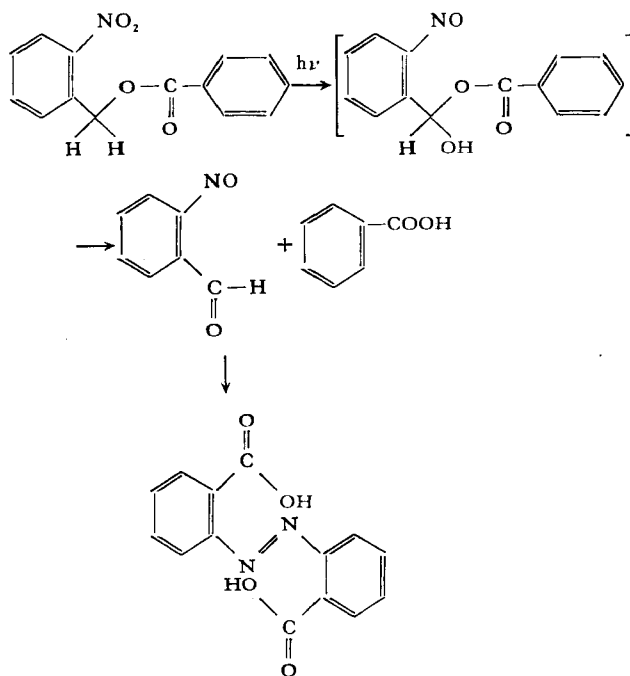


图 2 苯甲酸邻硝基苄酯的光解机理

道了用此光敏保护基与醛作用制成光敏缩醛，在田间可达到缓慢释放。光解机理可能是发生分子内氧化还原作用生成邻亚硝基苯甲醛，再进而转化为偶氮苯-2,2-二羧酸，后者有吸收光的作用，可作为内在的光滤器，因而使光解速度变慢 (Barltrop 等, 1966)(图 2)。

醛类用通用方法 (Greene, 1981) 很难直接与邻硝基苄醇反应而得到醛。前文 (Liu 等, 1984) 中曾采用二乙缩醛与邻硝基苄醇进行缩醛交换作用，而得到二(邻硝基苄基)缩醛。我们现采用 2, 2-二乙氧基丙烷在催化量的对-甲苯磺酸存在下，可直接由醛一步制得二(邻硝基苄基)缩醛，并得到较好的收率。缩醛在酸性催化剂存在下易生成烯醚 (Mackenzie 等, 1955)。反应完成后应立即用碱处理。2, 2-二乙氧基丙烷是制备二乙缩酮的试剂 (Lorette 和 Howard, 1960)，很可能在反应中首先生成二乙缩醛，继而与邻硝基苄醇发生缩醛交换作用而生成二(邻硝基苄基)缩醛。此方法由两步改为一步提高了收率，并减少了二乙缩醛的制备与纯化。

光照试验结果见表 1。在紫外光或日光灯光照下，所有二(邻硝基苄基)缩醛都能释放出醛。

表 1 光敏缩醛在光照下释放醛的百分率(%)

缩 醛	紫 外 光 灯			日 光 灯		
	6 小时	12 小时	24 小时	12小时	24小时	48小时
II-1	14.59	30.22	54.00	11.37	24.67	49.77
II-2	8.38	33.65	49.37	3.37	14.19	36.58
II-3	13.93	34.68	57.90	10.46	16.72	32.10
II-4	9.48	19.00	44.52	21.03	25.97	41.00
II-5	25.58	35.72	63.41	8.65	20.66	33.46
II-6	12.31	29.73	57.26	5.72	15.15	42.20
II-7	8.43	17.80	37.58	6.12	14.34	21.59
II-8	12.65	24.60	45.78	11.58	27.29	52.50

在日光灯光照下的释放速率比在紫外光光照下要慢得多。因而在田间光照下有可能形成化学缓释系统。无论在紫外光或日光灯光照下饱和缩醛 (II-7) 释放醛的速率最慢，而碳链的长短似乎对释放速率影响不大。

棉铃虫 *Heliothis armigera* (H.) 性信息素的主要成分为顺-11-十六碳烯醛 (Piccardi 等, 1977)。次要成分有不同的报道，包括顺-9-十六碳烯醛 (Nesbitt 等, 1980)、十六碳醛 (Dunkelblum 等, 1980)、顺-11-十四碳烯醛和顺-9-十四碳烯醛 (Gothilf 等, 1978)等；此外尚有顺-11-十六碳烯醇-1、顺-11-十四碳烯醇-1和顺-11-十六碳烯乙酸酯等 (Konjuchov, 1983)。经田间筛选结果表明：在以顺-11-十六碳烯醛为主，混以不同微量组分配制的各种诱芯中，以诱芯 1 的效果最好(结果将另文发表)。按诱芯 1 的配比按当量配制成光敏缩醛诱芯 2，用此两种诱芯在棉田中进行诱蛾试验，其结果见表 2。

田间试验第 1 周适置二代棉铃虫高峰期。诱芯 1 和 2 的诱蛾量均达到高峰，且诱芯 2 比诱芯 1 的诱蛾量更高。第 5 周为 3 代棉铃虫高峰期；诱芯 2 的诱蛾量达到第 2 个高峰，至第 8 周仍可诱到少数雄蛾。诱芯 1 自第 3 周已失去诱蛾效果。以上结果表明光敏诱芯比普通诱芯具有较长的诱效，可以测报棉铃虫 2、3 两代的雄蛾高峰。应用光敏诱芯

表2 棉铃虫性信息素及光敏前信息素的诱蛾效果

诱 芯	每周诱蛾数 (3个诱捕器总数)							
	1 周	2 周	3 周	4 周	5 周	6 周	7 周	8 周
1	57	15	0	0	0	0	0	0
2	141	76	16	7	49	27	12	6
3	0	0	0	0	0	0	0	0

作为测报棉铃虫雄蛾高峰以及幼虫高峰尚需在不同条件下进行更多的田间试验。但光敏前信息素与载体结合使用可以作为化学缓释的一种新方法用于害虫的测报与防治。

参 考 文 献

- 刘珣等 1987 小菜蛾光敏前信息素田间诱蛾活性。动物学集刊 5: 15—19。
- 刘珣等 1987 小菜蛾性信息素——顺-11-十六碳烯醛和顺-11-十六碳烯乙酸酯的合成及田间诱蛾活性。动物学集刊 5: 7—13。
- Barltrop, T. A., Plant, P. J. and P. Schofield 1966 Photosensitive protective groups. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (22): 822—823.
- Blatt, A. H. 1955 'Organic Syntheses' Coll. 2: 590—591. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Dunkelblum, E. S., Grothiff, S. and M. Kehat 1980 Identification of the sex pheromone of the cotton bollworm, *Heliothis armigera* in Israel. *Phytoparasitica*. 8: 209—211.
- Gothilf, S., Kehat, Jacobson, M. and R. Galun 1978 Sex attractants for male *Heliothis armigera* (Hbn.). *Experientia*. 34: 853—854.
- Greene, T. W. 1981 'Protective Groups in Organic Synthesis', 114—151 John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Inscoc, M. N. 1982 Insect attractants, attractant pheromones, and related compounds. In 'Insect Suppression with Controlled Release Pheromone Systems', vol. 2, edited by Kydonieus, A. F., Beroza, M. and G. Zweig, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- Liu, X., Pickett, J. A. and E. D. M. Maculay 1984 Propheromones that release pheromonal carbonyl compounds in light. *J. Chem. Ecol.* 10: 809—822.
- Lorette, N. B. and W. L. Howard 1960 Preparation of ketals from 2,2-dimethoxypropane. *J. Org. Chem.* 25: 521—525.
- Mackenzie, C. A. and J. H. Stocker 1955 Preparation of Ketals a reaction mechanism. *J. Org. Chem.* 20: 1695—1701.
- Nesbitt, B. F., Beevor, P. S., Halo, D. R. and R. Lester 1980 (Z)-9-Hexadecenal, a minor component of the female sex pheromone of *Heliothis armigera* (Hubner) (Lepidoptera, Noctuidae). *Entomol. Exp. and Appl.* 27: 306—308.
- Paolo Piccardi, Amedeo Capizzi, Giorgio Cassani, Pia Spinelli, Emilio Arsura and Pietro Massardo 1977 A sex pheromone component of the old world bollworm *Heliothis armigera*. *J. Insect Physiol.* 23: 1443—1445.
- Shaver, T. N. and G. W. Irie 1982 Degradation products (Z)-11-hexadecenal and (Z)-9-tetradecenal, components of a sex pheromone of the Tobacco Budworm. *J. Agric. Food Chem.* 30: 367—371.
- Steck, W. F., Bayley, B. K., Chisholm, M. D. and E. W. Underhill 1979 1,2-Dianilinoethane, a constituent of some red rubber septa which reacts with aldehyde components of insect attractants and pheromones. *Environ. Entomol.* 8: 732—733.
- Wagner, R. B. and H. D. Zook 1953 'Synthetic Organic Chemistry' 264. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Конюхов, В. П., Ковалев Б. Г. и Н. Р. Саммар-Забе 1983 Выделение И Идентификация Компонентов Полового Феромона Хлопковой Совки *Heliothis armigera* Нь. Биоорганическая Химия, 9:1422—1428.

SYNTHESIS OF PROPHEROMONES AND THEIR FIELD ATTRACTIVENESS*

CHEN YUCHEN LIU XUN**

(*Institute of Zoology, Academia Sinica*)

Photosensitive propheromones were prepared from (Z)-11-tetradecenal, (Z)-9-tetradecenal, (Z)-11-hexadecenal, (Z)-9-hexadecenal, (Z)-7-hexadecenal, (E)-11-hexadecenal, hexadecanal or (Z)-13-octadecenal, and nitrobenzyl alcohol respectively in the presence of diethoxypropane with high yields. The irradiation properties of these acetals were investigated. Some of propheromones were used in lures to catch *Heliothis armigera*. The attractiveness of the propheromone is more effective and persistent than that of pheromone containing aldehyde components.

Key words: Pheromone——propheromone——photolysis——aldehydes——slow release——cotton bollworm——*Heliothis armigera* (Hubner)——Lepidoptera——Noctuidae——attraction.

* This research was supported by a grant from the National Natural Science Foundation of China.

** To whom reprint requests should be addressed.

溴氰菊酯对鼠肝细胞膜蛋白质磷酸化的影响

罗 远 姜建成 冷欣夫

(中国科学院动物研究所)

关键词: 蛋白质磷酸化作用 溴氰菊酯 杀螟松 鼠肝细胞膜

在细胞中,蛋白质磷酸化作用起着调节各种生物效应的作用。有人认为,蛋白质磷酸化可能是各种生物调节剂作用的共同途径 (Greengard, 1978)。近年来许多研究报道有关蛋白质磷酸化过程,试图阐明某些已知的磷酸化蛋白的生物功能 (Krebs, 1985)。因此,对这一系统的了解,有助于对整个生物调节机制的研究。已有报道表明,拟除虫菊酯类杀虫剂影响与钙传导有关的系统,以及改变腺苷环化酶, Ca^{2+} - Mg^{2+} -ATP 酶、环核苷酸磷酸二酯酶以及某些蛋白激酶的活性等 (Matsumura, 1983)。

最近有人提出,拟除虫菊酯类杀虫剂通过抑制钙调蛋白 (calmodulin),而抑制环核苷酸磷酸二酯酶的活性 (Rashatwar, 1985)。看来拟除虫菊酯类杀虫剂在高等动物体内的作用,可能也对体内蛋白质磷酸化系统产生影响。为此,本文以鼠肝细胞膜为材料,与 $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{-ATP}$ 进行磷酸化反应,并用双向聚丙烯酰胺凝胶电泳分离磷酸化蛋白及放射性自显影方法,观察了溴氰菊酯和杀螟松对体外鼠肝细胞膜内源性蛋白质磷酸化的影响。

材 料 与 方 法

(一) 鼠肝细胞膜的制备

试验用雄性大鼠 (Sprague-Dawley), 体重为 150—200g, 由本所动物饲养场提供。

鼠肝细胞膜按 Neville (1968) 蔗糖密度梯度离心法制备,置液氮内保存。提取后的膜用测定膜上特异的 5'-核苷酸酶活性方法 (Song, 1969) 进行鉴定,用 Lowry (1951) 方法测定膜的蛋白质含量。

(二) 蛋白质磷酸化反应

保温体系的总体积为 60 μl , 含 10 μl 的 25 μM $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{-ATP}$ (约 30 $\mu\text{Ci}/10\mu\text{l}$, 中国科学院原子能研究所产品); 10 μl 缓冲液 (25mmol/L Tris-HCl, pH 7.4, 5mmol/L MgCl_2);

本文于 1986 年 12 月收到。
国家自然科学基金资助课题。

10 μ l 溴氰菊酯(纯度为 99.5%, 由法国罗素·优克福公司提供)或杀螟松(纯度为 98%, 日本住友公司提供), 最终浓度为 10^{-6} mol/L; 10 μ l 蛋白激酶激活剂: cAMP (Sigma 公司产品) (25 μ mol/L) 或 CaCl_2 (0.5 mmol/L)。在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 5 分钟。

由于 ATP 被膜上结合的 ATP 酶迅速水解, 所以在保温进行每两分钟后, 补加 10 μ l 上述的 [γ - ^{32}P]ATP 溶液, 以维持原有的 ATP 浓度。以 1 ml 冰冷的丙酮中止反应。反应液在冰浴中静置 15 分钟, 离心 (10 000g) 两分钟, 弃去上清液, 沉淀溶于 50 μ l 的缓冲液中 (Kiss, 1986)。

采用 O'Farrell (1975) 双向电泳法, 分离磷酸化的蛋白质。样品经第一向等电聚焦电泳后 (4% Ampholine pH 3.5—10, 电泳总电压 7 000V), 将第一向电泳胶放在 10% (W/V) SDS 电泳板上进行第二向电泳, 并加标准蛋白质作为分子量标记一起电泳, 干燥后的凝胶直接进行放射自显影 (在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 曝光 20 天左右), 磷酸化的蛋白由 ^{32}P 在 X-光片上曝光的斑点所显示。

结果与讨论

鼠肝细胞膜与 [γ - ^{32}P]ATP 保温后, 出现了几种标记的蛋白质 (图版 I: 1—4), 这些蛋白质的分子量为 40—70 KDa, 等电点在 pH 5—6.5 范围。

1. 加入溴氰菊酯时, 增加了一种约 60 KDa 的磷酸化蛋白质 (图版 I: 2)。当体系中有 cAMP 时, 不刺激由溴氰菊酯引起的该蛋白质的磷酸化 (图版 I: 3), 有 CaCl_2 存在的情况下, 这一蛋白质的磷酸化程度略有增加 (图版 I: 4)。这可能说明, 该磷酸化蛋白质是由一种不依赖于 cAMP 而依赖于 Ca^{2+} 的蛋白激酶催化而产生的。

2. 有机磷杀虫药剂——杀螟松也引起同样的效应, 刺激 60 KDa 蛋白质的磷酸化 (图版 I: 6); cAMP 同样对这一效应没有影响 (图版 I: 7), 但受到 CaM 的刺激效应 (图版 I: 8)。

应当指出的是, 溴氰菊酯和杀螟松是两种作用不同的杀虫剂, 它们在神经系统中的毒理机制是不同的。杀螟松是突触毒剂, 是由于抑制乙酰胆碱酯酶产生毒效; 溴氰菊酯是轴突毒剂具有物理刺激的性质, 而这两种药物对 60 KDa 蛋白质磷酸化的影响, 却有相似之处。

上述结果表明, 溴氰菊酯及杀螟松刺激了一种 60 KDa 蛋白质的磷酸化, 其相应的激酶可能不依赖于 cAMP, 而依赖于 Ca^{2+} 及 CaM。然而, 这一蛋白质的生理功能何在? 它是否包括在肝脏对溴氰菊酯和杀螟松的解毒机制中? 尚需进一步研究, 但溴氰菊酯和杀螟松都对鼠肝细胞膜的内源性蛋白磷酸化作用产生影响。

参 考 文 献

- Greengard, P. 1978 Phosphorylation protein as physiological effectors. *Science* 199: 146.
Kiss, Z. et al. 1986 Catalytic unit-independent phosphorylation and dephosphorylation of type II regulatory subunit of cyclic AMP dependent protein kinase in rat liver plasma membranes. *Biochem. J.* 234: 163.
Krebs, E. G. 1985 The phosphorylation of proteins: a major mechanism for biological regulation. *Biochemical Society Transactions.* 13: 813.
Lowry, O. H. et al. 1951 Protein measurement with Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193: 265.