

Identification of Ester and Alcohol Components from the Extract of a Female's Abdominal Tip of the Macadamia Nut Borer, Cryptophlebia ombrodelta (Lower), and its Attractiveness to Males [Research report]

粗腳姬捲葉蛾 (Cryptophlebia ombrodelta (Lower)) 雌蛾腹末萃取液中酯類及醇類化合物成分之鑑定及其生物活性【研究報告】

Ming-Der Hung, Ching-Yi Hung Chau-Chin Hung*, Wen-Lung Wang 洪銘德 洪靜宜 洪巧珍* 王文龍

*通訊作者E-mail: 回 hccjane@tactri.gov.tw

Received: 2006/10/12 Accepted: 2007/05/16 Available online: 2007/06/01

Abstract

Identification of ester and alcohol components from the extract of the female' s abdominal tip of the macadamia nut borer (MNB), Cryptophlebia ombrodelta (Lower), was conducted by GC, GC-EIMS, GC-CIMS, and DMDS derivatives analyses. Ten compounds were identified as follows: (Z)-8-dodecen- 1-yl acetate (Z8-12:Ac), (E)-8-dodecen-1-yl acetate (E8-12:Ac), 1-dodecyl acetate (1-12:Ac), 1-tetradecyl acetate (1-14:Ac), 1-hexadecyl acetate (1-16: Ac), 1-octadecyl acetate (1-18:Ac), (Z)-8-dodecen-1-ol (Z8-12:OH), (E)-8- dodecen-1-ol (E8-12:OH), 1-dodecanol (1-12:OH), and 1-octadecanol (1-18:OH). Results of the turntable bioassay showed that fractional collections from the extract of the female' s abdominal tip of the MNB have significant attractiveness on the male MNB. However, when ten authentic compounds identified form the extract of the female' s abdominal tip of MNB were further tested by turntable bioassay, only Z8-12:Ac was found to be effective on the male MNB. Consequently, Z8-12:Ac can be concluded to be a major component of the sex pheromone of the female MNB.

摘要

本試驗將粗腳姬捲葉蛾(Cryptophlebia ombrodelta (Lower))雌蛾性費洛蒙粗萃取物經矽膠管柱層析,並以不同濃度之正己 烷及乙醚混合液沖提收集,分離為64個部分,再選取含酯類及含醇類化合物之收集液,以氣相層析(GC)、氣相層析電子游離質譜 (GC-EIMS)、氣相層析化學游離質譜(GC-CIMS)、及DMDS (dimethyl disulfide)衍生物之氣相層析電子游離質譜比對,結果顯示 粗腳姬捲葉蛾雌蛾性費洛蒙粗萃取液含有乙酸(Z)-8-十二烯-1-基酯((Z)-8-dodecen-1-yl acetate, Z8-12:Ac)、乙酸(E)-8-十二烯-1-基酯((E)-8-dodecen-1-yl acetate, E8-12:Ac)、乙酸1-+二酯(1-dodecyl acetate, 1-12:Ac)、乙酸1-+四酯(1-tetradecyl acetate, 1-14:Ac)、乙酸1-+六酯(1-hexadecyl acetate, 1-16:Ac)、乙酸1-+八酯(1-octadecyl acetate, 1-18:Ac)、(Z)-8-+二烯-1-醇((Z)-8-dodecen-1-ol, Z8-12:OH)、(E)-8-+二烯-1-醇((E)-8-dodecen-1-ol, E8-12:Ac/1-18:Ac)、(Z)-8-+二烯-1-醇((Z)-8-dodecen-1-ol, Z8-12:OH)、(E)-8-+二烯-1-醇((E)-8-dodecen-1-ol, E8-12:Ac/1-12:Ac/1-16:Ac/1-12:OH)及1-+八醇(1-octadecanol, 1-18:OH)等10個成分,其比例為Z8-12:Ac/E8-12:Ac/1-12:Ac/1-14:Ac/1-16:Ac/1-18:Ac/Z8-12:OH/E8-12:OH/1-12:OH/1-18:OH = 96/4/30/5/5/5/10/1/2/1。經六角形木質網箱轉盤生物檢定發現萃取液中含酯類及醇類之部分分離液對粗腳姬捲葉蛾具誘蟲活性。標準品單成分中僅Z8-12:Ac對粗腳姬捲葉蛾有誘蟲活性,顯示Z8-12:Ac 為粗腳姬捲葉蛾自蒙囊主成分。

Key words: Cryptophlebia ombrodelta, identification of sex pheromone, (Z)-8-dodecen-1-yl acetate (Z8-12:Ac) 關鍵詞: 粗腳姬捲葉蛾、性費洛蒙鑑定、乙酸(Z)-8-十三烯-1-基酯。

Full Text: PDF(0.71 MB)

下載其它卷期全文 Browse all articles in archive: http://entsocjournal.yabee.com.tw

粗腳姬捲葉蛾 (Cryptophlebia ombrodelta (Lower)) 雌蛾 腹末萃取液中酯類及醇類化合物成分之鑑定及其生物活性

洪銘德 洪靜宜 農委會農業藥物毒物試驗所農藥化學組 台中縣霧峰鄉光明路 11號 洪巧珍* 王文龍 農委會農業藥物毒物試驗所生物藥劑組 台中縣霧峰鄉光明路 11號

摘 要

本試驗將粗腳姬捲葉蛾(Cryptophlebia ombrodelta (Lower))雌蛾性費洛蒙粗萃 取物經矽膠管柱層析,並以不同濃度之正已烷及乙醚混合液沖提收集,分離為 64 個 部分,再選取含酯類及含醇類化合物之收集液,以氣相層析(GC)、氣相層析電子游離 質譜(GC-EIMS)、氣相層析化學游離質譜(GC-CIMS)、及 DMDS (dimethyl disulfide) 衍生物之氣相層析電子游離質譜比對,結果顯示粗腳姬捲葉蛾雌蛾性費洛蒙粗萃取液 含有乙酸(Z)-8-十二烯-1-基酯((Z)-8-dodecen-1-yl acetate, Z8-12:Ac)、乙酸(E)-8-十 二烯-1-基酯((*E*)-8-dodecen-1-yl acetate, *E*8-12:Ac)、乙酸1-十二酯(1-dodecyl acetate, 1-12:Ac)、乙酸1-十四酯(1-tetradecyl acetate, 1-14:Ac)、乙酸1-十六酯 (1-hexadecyl acetate, 1-16:Ac)、乙酸1-十八酯(1-octadecyl acetate, 1-18:Ac)、(Z)-8-十二烯-1-醇((Z)-8-dodecen-1-ol, Z8-12:OH)、(E)-8-十二烯-1-醇((E)-8dodecen-1-ol, *E*8-12:OH)、1-十二醇(1-dodecanol, 1-12:OH)及1-十八醇(1-octadecanol, 1-18:OH) 等 10 個成分,其比例為 Z8-12:Ac/E8-12:Ac/1-12:Ac/1-14:Ac/1-16:Ac/ 1-18:Ac/Z8-12:OH/E8-12:OH/1-12:OH/1-18:OH = 96/4/30/5/5/5/10/1/2/1。經六角 形木質網箱轉盤生物檢定發現萃取液中含酯類及醇類之部分分離液對粗腳姬捲葉蛾 具誘蟲活性。標準品單成分中僅Z8-12:Ac對粗腳姬撛葉蛾有誘蟲活性,顯示Z8-12:Ac 爲粗腳姬捲葉蛾性費洛蒙主成分。

關鍵詞:粗腳姬捲葉蛾、性費洛蒙鑑定、乙酸(Z)-8-十二烯-1-基酯。

前 言

粗腳姬捲葉蛾(Cryptophlebia ombrodelta

(Lower))屬鱗翅目、捲葉蛾科(Lepidoptera: Tortricidae)。分布於台灣、華南、華北、日 本、馬來西亞、印度、澳洲、夏威夷及大洋洲

*論文聯繫人 e-mail: hccjane@tactri.gov.tw

等地。為害寄主有胡桃、荔枝、羅望子、楊桃、 皇帝豆、阿勃勒(臘腸樹)、橙、豆科之決明屬 及合歡屬等(Ironside, 1974; Lingappa and Siddappaji, 1981; Ho, 1985; Jones, 1994a, b; McQuate et al., 2000)。粗腳姬捲葉蛾的危 害狀主為鑽入果實中取食,致使果實內含蟲 糞、畸形、落果,影響果品品質與產量。在澳 洲、夏威夷粗腳姬捲葉蛾主要危害荔枝和胡 桃,有荔枝果蛀蟲(litchi fruit moth)及胡桃 果蛀蟲(macadamia nut borer)之稱。在夏威 夷,以輻射檢疫 sapindaceous fruits 上之 Cryptophlebia spp.,使用 250 Gy 强度即可 達檢疫目標(Follett and Lower, 2000)。另夏 威夷荔枝及龍眼出口以49℃熱水浸漬處理20 min 檢疫果實蠅的方法,對 C. illepida 及 C. ombrodelta 亦可達到完全檢疫之目標(Follett and Sanxter, 2001)。於澳洲曾報導胡桃因其 危害損失率高達 60%。於印度報導其亦能危害 羅望子,有羅望子果蛀蟲(tamarind fruit borer)之稱,由於鑽入果實危害的習性,藥劑 防治不易(Lingappa and Siddappaji, 1981; Jones, 1994a, b)。於台灣粗腳姬捲葉蛾的發 生數量少,有報導指出其危害楊桃、桃、荔枝、 龍眼、皇帝豆等作物(Ho, 1985; Chang and Chen, 1989) •

許多報導顯示乙酸(Z)-8-十二烯-1-基酯 ((Z)-8-dodecen-1-yl acetate, Z8-12:Ac)為粗 腳姬捲葉蛾之性誘引劑(Mitchell, 1973; Ando et al., 1977; Hwang et al., 1987)。其 相近種類C. batrachopa及C. leucotreta 其性 費洛蒙成分經鑑定,兩者皆含Z8-12:Ac及乙 酸(E)-8-十二烯-1-基酯((E)-8-dodecen-1-yl acetate, E8-12:Ac)兩種成分,比例分別為 99.5/0.5、10/90 (Hall et al., 1984)。又含 Z8-12:Ac、E8-12:Ac、Z8-12: OH、1-12:OH 等成分之桃折心蟲(Grapholita molesta)性費 洛蒙誘餌對粗腳姬捲葉蛾具有誘蟲效果 (Sinclair and Sinclair, 1980; Jones and Caprio, 1992; Chang, 1995; Hung and Chiang, 2002)。報告顯示多數的鱗翅目昆蟲 的性費洛蒙成分多屬長碳鏈的醇、醛、酯類化 合物(Kydonieus *et al.*, 1982a, b; Howse *et al.*, 1998),為釐清本蟲之眞正性費洛蒙組成 分,本試驗針對雌蟲腹末浸漬液含酯類及醇類 分離液進行分析、鑑定及生物檢定試驗,確定 其性費洛蒙成分,以作為改進其誘蟲配方之參 考。

材料與方法

一、試驗蟲源、化學標準品來源與費洛蒙之萃取

試驗所需之粗腳姬捲葉蛾係採自彰化縣 八卦山地區楊桃園,於25±2°C、70±5% RH 及12小時光照期之養蟲室內,以玉米人工飼 料大量繁殖(Hung and Hwang, 1991; Hung *et al.*, 1998),供作試驗蟲源。於蛹期分雌、 雄後,置於養蟲室內,待成蟲羽化供作試驗蟲 源。

供試性費洛蒙標準品種類與來源列於表 一。性費洛蒙鑑定比對用之標準品有乙酸 1-癸酯(1-decyl acetate, 1-10:Ac)、1-癸醇(1decan-ol, 1-10:OH)、乙酸 1-十二酯(1-dodecyl acetate, 1-12:Ac)、1-十二醇(1-dodecanol, 1-12:OH)、乙酸(Z)-7-十二烯-1-基酯((Z)-7dodecen-1-yl acetate, Z7-12:Ac)、乙酸(Z)-8-十二烯-1-基酯((Z)-8-dodecen-1-yl acetate, Z8-12:Ac)、乙酸(Z)-9-十二烯-1-基酯((Z)-9dodecen-1-yl acetate, Z9-12:Ac)、乙酸(E)-8-十二烯-1-基酯((E)-8-dodecen-1-yl acetate, E8-12:Ac)、(Z)-8-十二烯-1-醇((Z)-8-dodecen-1-ol, Z8-12: OH)、(E)-8-十二烯-1-醇((E)-8dodecen-1-ol, E8-12:OH)、乙酸 1-十四酯(1-

表一 粗腳姬捲葉蛾性費洛蒙成分鑑定研究用之標準品來源與純度

| Table 1. | Sources | and | purity | of t | the | chemical | compounds | for | research | of | the | sex | pheromone | of | Cryptophlebia |
|----------|---------|-----|--------|------|-----|----------|-----------|-----|----------|----|-----|-----|-----------|----|---------------|
| | ombrode | lta | | | | | | | | | | | | | |

| Standard compounds (abbreviation) | Chinese name | Sources (purity %) |
|---------------------------------------|------------------|---|
| 1-decyl acetate (1-10:Ac) | 乙酸 1-癸酯 | Synthesized from 1-10:OH |
| 1-decanol (1-10:OH) | 1-癸醇 | Lancaster Synthesis Ltd., Lancashire, United |
| | | Kingdom |
| 1-dodecyl acetate (1-12:Ac) | 乙酸 1-十二酯 | Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, |
| | | Wisconsin, USA (97%) |
| 1-dodecanol (1-12:OH) | 1-十二醇 | Lancaster Synthesis Ltd., Lancashire, United |
| | | Kingdom (97%), Fluka Chemie AG, Buchs, |
| | | Switzerland (99.5%) |
| (Z)-7-dodecen-1-yl acetate | 乙酸(Z)-7-十二烯-1-基酯 | Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek, |
| (Z7-12:Ac) | | the Netherlands (IPO) (>99%) |
| (Z)-8-dodecen-1-yl acetate | 乙酸(Z)-8-十二烯-1-基酯 | Sigma Chemical Company, St. Louis, Missouri, |
| (Z8-12:Ac) | | USA (95%, 96.8%), IPO (>99%), Shin-Etsu |
| | | Chemical Co., Ltd., Japan (96.06%) |
| (Z)-9-dodecen-1-y1 acetate (Z9-12:Ac) | 乙酸(Z)-9-十二烯-1-基酯 | IPO (>99%) |
| (E)-8-dodecen-1-yl acetate | 乙酸(E)-8-十二烯-1-基酯 | Sigma Chemical Company, St. Louis, Missouri, |
| (<i>E</i> 8-12:Ac) | | USA |
| (Z)-8-dodecen-1-ol (Z8-12:OH) | (Z)-8-十二烯-1-醇 | Chemtech B. V. Ltd., the Netherlands (93%), |
| | | IPO (>99%) |
| (E)-8-dodecen-1-ol (E8-12:OH) | (E)-8-十二烯-1-醇 | Synthesized from E8-12:Ac, Chemtech B. V. Ltd., |
| | | the Netherlands (94%) |
| 1-tetradecyl acetate (1-14:Ac) | 乙酸 1-十四酯 | Synthesized from 1-14:OH |
| 1-tetradecanol (1-14:OH) | 1-十四醇 | Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland |
| 1-hexadecyl acetate (1-16:Ac) | 乙酸 1-十六酯 | Synthesized from 1-16:OH |
| 1-hexadecanol (1-16:OH) | 1-十六醇 | Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, |
| | | Wisconsin, USA |
| 1-octadecyl acetate (1-18:Ac) | 乙酸 1-十八酯 | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan |
| | | (99%) |
| 1-octadecanol (1-18:OH) | 1-十八醇 | Lancaster Synthesis Ltd., Lancashire, United |
| | | Kingdom (97%) |

tetradecyl acetate, 1-14:Ac)、1-十四醇(1tetradecanol, 1-14:OH)、乙酸 1-十六酯(1hexadecyl acetate, 1-16:Ac)、1-十六醇(1hexadecanol, 1-16:OH)、乙酸 1-十八酯(1octadecyl acetate, 1-18:Ac)、1-十八醇(1octadecanol, 1-18:OH)等 16 種化合物(表一)。

費洛蒙萃取係取 0-2 日齡粗腳姬捲葉蛾處 女雌蟲,於黑暗後 30 min 剪其腹末(Hung et al., 1998),於正己烷(n-hexane)中浸漬約 5 sec,共收集 1,794 隻雌蟲腹末萃取液供化學 成分鑑定用;1,630 隻雌蟲腹末萃取液供生物 檢定用。

二、粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物之分離與分析

(一)費洛蒙萃取液之分離

進行分離與化學分析試驗時,先將1,794

隻雌蟲腹末萃取液經玻璃過濾器過濾及除去 溶劑後,得0.15 g萃取物。取0.06 g萃取物以 矽膠管柱層析分離,管柱長18 cm,內徑1.2 cm,充填10 g矽膠(silica gel 60, 0.040-0.063 mm, E. Merck, Darmstadt, Germany)。費 洛蒙萃取物依次以正己烷(No.1-4),含1% (No.5-8) \$2% (No.9-12) \$3% (No.13-16) \$4% (No.17-20) \$\$% (No.21-24) \$10% (No.25-28) \$\$\circ\$15\% (No.29-32) \$\$\circ\$20\% (No.33-36) \$\$\$\circ\$25\% (No.37-40) \$\$\sigma 30\% (No.41-44) \$\$\sigma 35\% (No.45-48) \$ 40% (No.49-52) \$ 45% (No.53-56) \$ 50% (v/v) (No.57-60)乙醚之Et₂O/*n*-hexane沖提 液,及純乙醚(No.60-64)沖提,每8 ml收集1 瓶,每一種沖提液收集4瓶,共收集64瓶。使 用氣相層析(GC)、氣相層析電子游離質譜 (GC-EIMS)、氣相層析化學游離質譜(GC-CIMS)、及DMDS (dimethyl disulfide, Merck KGaA, Darmstadt, Germany)衍生物之氣 相層析電子游離質譜分析及鑑定。1,630隻雌 蟲腹末萃取液供生物檢定用。

(二)氣相層析分析

經矽膠管柱層析分離出之各瓶,以氮氣吹 除溶劑至約0.15 ml,以氣相層析儀分析,並 與前述之標準品比較其滯留時間。所使用之儀 器為惠普5890A氣相層析儀附火焰離子化偵 測器(FID)及7673自動樣品注入器,其分析條 件使用DB-WAX層析管(30 m (L) × 0.25 mm (ID),0.25 μm film thickness, fused silica capillary column),注入口溫度: 240°C、偵測器溫度:250°C、層析管升溫程 式:150°C (20 min),8°C/min,240°C (2 min)。前述以矽膠管柱層析分離,經氣相層析 儀分析之各瓶,若有尖峰滯留時間與標準品一 致者,再以氣相層析質譜儀分析其質譜,並與 標準品之質譜比較。 (三)氣相層析質譜分析

前述經矽膠管柱層析分離方法所得之第 14瓶至第16瓶(3% Et₂O/n-hexane)及第17瓶 至第19瓶(4% Et₂O/n-hexane)含有酯類化合 物;第35瓶至第36瓶(20% Et₂O/n-hexane)及 第37瓶至第40瓶(25% Et₂O/n-hexane)含有醇 類化合物。取第15瓶,及將第35至40瓶合併, 進行氣相層析質譜(GC-EIMS)分析,所使用之 儀器為Finnigan GCQ氣相層析質譜儀(附 quadrupole ion trap mass analyzer),其分 析條件使用DB-WAX層析管(30 m (L) × 0.25 mm (ID) , $0.25 \mu \text{m}$ film thickness, fused silica capillary column),攜帶氣體為 氦氣(線性流速35 cm/sec);注入口溫度: 230℃、層析管升溫程式:140℃ (20 min), 8°C/min,230°C (100 min)、傳導管(transfer line)溫度:240℃、離子源溫度:200℃、離 子化型態: EI, 70 eV、質量範圍: 40-500 amu。進行氣相層析化學游離質譜(GC-CIMS) 分析其CI質譜,可知其分子量。所使用之儀器 及條件大部分同上,僅離子化型態為CI,使用 的試劑氣體為甲烷。

(四)DMDS (dimethyl disulfide)衍生物之氣 相層析電子游離質譜分析

DMDS 衍生物之製備,系參考 Buser 等 (1983)之方法,取前述分離所得之第 14 瓶至 第 19 瓶(3 及 4% Et₂O/*n*-hexane)及第 35 瓶至 第 40 瓶(20 及 25% Et₂O/*n*-hexane)合併,製 備 DMDS 衍生物,其步驟為將此分離後合併 之萃取物溶於 1 ml 正己烷,置於反應瓶中, 加入 1.25 ml 含 6%碘(I₂)之乙醚溶液、12.5 ml DMDS 及攪拌子,上接冷凝管,下置電磁攪 拌器,於 40℃ 攪拌隔夜(15 hr)後,加入 10 ml 正己烷稀釋,及 25 ml 含 5% Na₂S₂O₃之水溶 液以除去碘。攪拌至碘顏色消失後,移入分液

漏斗分層,取有機層,經濾紙過濾後,以氮氣 吹除溶劑,並以適量之正己烷溶殘留物,以 GC-EIMS分析之。

標準品 DMDS 衍生物之製備,同上法取 E8-12:Ac、Z8-12:Ac、E8-12:OH 及 Z8-12: OH 等4種標準品各 250 μg 製備其 DMDS 衍 生物,以 GC-EIMS 分析。

GC-EIMS 分析所使用之儀器為 Finnigan GCQ 氣相層析質譜儀,使用 CP-SIL 8 CB 層析管(30 m (L)× 0.25 mm (I.D.), 0.25 µm film thickness, fused silica capillary column),其分析條件為攜帶氣體: 氦氣(線性流速 35 cm/sec)、注入口溫度: 240°C、層析管升溫程式:80°C 持續 1 min, 再以 4°C/min 升溫至 140°C 後,轉以 1°C/min 升溫至 162°C,再轉以 8°C/min 升溫至 240°C,240°C 持續 20 min。傳導管溫度: 275°C、離子源溫度:200°C、離子化型態: EI,70 eV、質量範圍:40-500 amu。

三、粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物分離液之生物活 性檢定

檢定用之誘餌,係將1,630 隻雌蟲腹末萃 取液以前述方法分離為 64 部分,再將各分離 液以氮氣濃縮,再將濃縮液注入塑膠微管中製 成誘餌,供作試驗用。粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取 物各分離液之生物活性檢定係使用六角型木 質網箱轉盤生物檢定法,其設計係參考花姬捲 葉蛾性費洛蒙檢定方法(Hung *et al.*, 1999)。 於溫度 25 ± 2°C、70 ± 5% RH 及 12 小時光 照周期之走入式生長箱或自然條件下之實驗 室中進行。試驗時,將邊長 50 cm 及高 50 cm 之六角型木質網箱內部以水噴濕後,放入 2-3 日齡雄蟲 50-100 隻。再於網箱每側中央位置 開一直徑 9 cm 之孔洞上,插入內含不同配方 誘餌之布丁杯誘蟲器。多於六處理時,則將布 丁杯固定於網箱側邊之塑膠網上。布丁杯底部 開有5個約0.6×0.6 cm的孔洞,讓反應的 雄蟲可進入布丁杯中。將前述六角型木質網箱 置於電動轉盤上,轉盤轉速設定為0.67 rpm。 每次試驗於下午約4:00釋放雄蟲,經一晚後, 於翌日早上9:00觀察記錄誘蟲數。每次試驗 均含有空白誘蟲器為對照組。試驗所得誘蟲數 換算為百分率,經 sin⁻¹√x 轉值,行變方分析 及鄧肯氏測驗比較各處理之差異性。分別進行 下列生物檢定試驗:

(1)分離液編號 1-4 (*n*-hexane)、5-8 (1% Et₂O/*n*-hexane)、9-12 (2% Et₂O/*n*-hexane)、 13-16 (3% Et₂O/*n*-hexane)、17-20 (4% Et₂O/ *n*-hexane)、及 2♀對照等六個處理。5 重複。 (2)分離液編號 21-24 (5% Et₂O/*n*-hexane)、 25-28 (10% Et₂O/*n*-hexane)、 29-32 (15% Et₂O/*n*-hexane)、33-36 (20% Et₂O/*n*-hexane)、 37-40 (25% Et₂O/*n*-hexane)、及 2♀對照等六 個處理。5 重複。(3)分離液編號 41-44 (30% Et₂O/*n*-hexane)、45-48 (35% Et₂O/*n*-hexane)、 49-52 (40% Et₂O/*n*-hexane)、53-56 (45% Et₂O/*n*-hexane)、57-60 (50% Et₂O/*n*-hexane)、 61-64 (Et₂O)及 2♀對照等七個處理。5 重複。

四、鑑定的酯類及醇類化合物對粗腳姬捲葉蛾 雄蛾之生物活性檢定

鑑定的酯類及醇類化合物對粗腳姬捲葉 蛾雄蛾之生物活性檢定方法與數據分析同 上。分別進行下列生物檢定試驗:

由費洛蒙萃取液中鑑定的 10 個成分為 A:1-12:Ac、B:E8-12:Ac、C:Z8-12:Ac、 D:1-14:Ac、E:1-16:Ac、F:1-18:Ac、G: 1-12:OH、H:E8-12:OH、I:Z8-12:OH、J: 1-18:OH等。配製含1mg單成分於紅色橡皮 帽中之誘餌,以前述六角型木質網箱轉盤生物 檢定方法,測試各成分對粗腳姬捲葉蛾之誘蟲 活性。本試驗分成三組試驗檢測,試驗一測試 成分A、B、C、D、E。試驗二測試成分F、 G、H、I、J等。試驗三測試成分F、G、H、 I、J、2♀。本試驗以空白者為對照,試驗一、 二、三分別重複6、4、5次。

另為確認乙酸(Z)-十二烯-1-基酯雙鍵位置,乃進行雙鍵不同位置之乙酸(Z)-十二烯-1-基酯類似物對粗腳姬捲葉蛾之誘引試驗。試驗時,先配製各含Z7-12:Ac、Z8-12:Ac、Z9-12:Ac1mg之誘餌,依前述六角型木質網箱轉盤生物檢定法,試驗雙鍵不同位置之乙酸(Z)-十二烯-1-基酯類似物對粗腳姬捲葉蛾雄蟲之誘引性。本試驗6重複。

結 果

、粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物之分離與分析結果(一)氣相層析分析結果

未經分離之萃取物其 GC 圖譜如圖一(I)。 由於其所含成分複雜,未能由此樣品中分析其 所含成分之 GC、EI 及 CI 質譜。因此,本試 驗以下之分析均經分離的步驟。

萃取物經矽膠管柱層析分離之各瓶,經氣 相層析分析,結果顯示第14瓶至第16瓶(3% Et₂O/*n*-hexane),第17瓶至第19瓶(4% Et₂O/*n*-hexane),第35瓶及第36瓶(20% Et₂O/*n*-hexane),以及第37瓶至第40瓶(25% Et₂O/*n*-hexane),含有與標準品之滯留時間一 致之成分。其中第15瓶(3% Et₂O/*n*-hexane) 含有成分A、B、C、D、E及F分別與標準品 1-12:Ac、*E*8-12:Ac、*Z*8-12:Ac、1-14:Ac、 1-16:Ac、及1-18:Ac之滯留時間一致(圖一 (II)、表二),而第36瓶(20% Et₂O/*n*-hexane) 則有成份G、H、I及J分別與標準品1-12:OH、 *E*8-12:OH、*Z*8-12:OH、及1-18:OH之滯留時 間一致(圖一(III)、表二)。其面積之比例約 為Z8-12:Ac/E8-12:Ac/1-12:Ac/1-14:Ac/1-16: Ac/1-18:Ac/Z8-12:OH/E8-12:OH/1-12:OH/1 -18:OH = 96/4/30/5/5/5/10/1/2/1。

(二)氣相層析EI及CI質譜分析結果

萃取物經矽膠管柱層析分離後所得之第 15瓶(3% Et₂O/n-hexane),再經氣相層析質譜 (EI,70 eV)分析,結果顯示其成分A、B、C、 D、E及F之滯留時間及質譜分別與標準品 1-12:Ac、E8-12:Ac、Z8-12:Ac、1-14:Ac、 1-16:Ac、及1-18:Ac一致(圖二)。而第35瓶至 第40瓶(20%及25% Et₂O/n-hexane)經合併 後,再經氣相層析質譜分析,結果則顯示其成 分G、H、I及J之滯留時間及質譜分別與 1-12:OH、E8-12:OH、Z8-12:OH、及1-18:OH 一致(圖三)。

成分A之EI質譜有*m/z* 168([M-AcOH]⁺) 與*m/z* 61(AcOH₂⁺)之特性離子,其CI質譜有 *m/z* 229(MH⁺)之特性離子(Harrison, 1992),分子量為 228。成分A與標準品 1-12:Ac有一致之EI與CI質譜(圖二、圖四), 及一致之層析滯留時間(表二),證實其為 1-12:Ac。

成分 B 之 EI 質譜有 m/z 166([M-AcOH]⁺) 與 m/z 61(AcOH₂⁺)之特性離子,其 CI 質譜 有 m/z 227(MH⁺)之特性離子(Harrison, 1992),分子量為 226。成分 B 與標準品 E8-12:Ac有一致之 EI 與 CI 質譜(圖二、圖 四),及一致之層析滯留時間(表二)。推測其結 構可能為 E8-12:Ac,然仍須再分析其雙鍵位 置及(Z)-或(E)-結構加以確定。

成分C之EI質譜有*m/z* 166([M-AcOH]⁺) 與*m/z* 61(AcOH₂⁺)(圖七)之特性離子,其CI 質譜有*m/z* 227(MH⁺)之特性離子(Harrison, 1992),分子量為 226。成分C 與標準品 Z8-12:Ac 有一致之EI 與CI 質譜(圖二、圖



- 圖一 粗腳姬捲葉蛾性費洛蒙萃取液及其分離液之 GC 圖譜。(I)性費洛蒙粗萃取液。(II)性費洛蒙萃取物分離液第 15 部 分。(II)性費洛蒙萃取物分離液第 36 部分。
- Fig. 1. GC chromatograms of pheromone extract produced by the female of *Cryptophlebia ombrodelta*; (I) pheromone extract, (II) the 15th fraction of pheromone extract, and (III) the 36th fraction of pheromone extract.

四),及一致之層析滯留時間(表二)。推測其結 構可能為 Z8-12:Ac,然亦仍須再分析其雙鍵 位置及(Z)-或(E)-結構加以確定。

成分D之EI質譜有m/z 196([M-AcOH]+)

與 m/z 61(AcOH₂⁺)之特性離子,與標準品 1-14:Ac 有一致之 EI 質譜(圖二),及一致之層 析滯留時間(表二)。因此成分 D 之分子量應為 256,推測其為 1-14:Ac。

表二 粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物部分成分及標準品之氣相層析滯留時間

| Table 2. | Retention | time | (Rt) | of | standard | compounds | and | sex | pheromone | extract | produced | by | Cryptophlebia |
|----------|-----------|--------|-------|------|-------------------|-----------|-----|-----|-----------|---------|----------|----|---------------|
| | ombrodelt | a in G | C ana | alys | sis ¹⁾ | | | | | | | | |

| Standard compou | Pheromone extract | | | |
|----------------------------|-------------------|--------------------|----------|--|
| Compound name | Rt (min) | Peak ²⁾ | Rt (min) | |
| 1-dodecyl acetate | 8.11 | А | 8.11 | |
| (E)-8-dodecen-1-yl acetate | 9.07 | В | 9.07 | |
| (Z)-8-dodecen-1-yl acetate | 9.44 | С | 9.45 | |
| 1-tetradecyl acetate | 17.04 | D | 17.04 | |
| 1-hexadecyl acetate | 26.32 | \mathbf{E} | 26.32 | |
| 1-octadecyl acetate | 30.24 | \mathbf{F} | 30.24 | |
| 1-dodecanol | 10.51 | G | 10.51 | |
| (E)-8-dodecen-1-ol | 11.90 | Н | 11.90 | |
| (Z)-8-dodecen-1-ol | 12.41 | Ι | 12.41 | |
| 1-octadecanol | 31.32 | J | 31.32 | |

¹⁾ GC analyses were performed on a HP5890A GC with a capillary DB-WAX column (30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m). The oven temperature was set at 150°C for 20 min, then increased at 8°C/min to the final temperature of 240°C for 2 min.

 $^{2)}\;\;$ Peaks in Fig. 1.

成分 E 之 EI 質譜有 m/z 224([M-AcOH]⁺) 及 m/z 61(AcOH₂⁺)之特性離子,其 CI 質譜有 m/z 285(MH⁺)之特性離子(Harrison, 1992), 推測其分子量為 284 且為乙酸酯類之化合物,此 成分與標準品 1-16:Ac 亦有一致之 EI 質譜與 CI 質譜(圖二、圖四),及一致之層析滯留時間(表 二),證實成 分 E 為 1-16:Ac。

成分 F 之 EI 質譜有 m/z 252([M-AcOH]⁺) 及 m/z 61(AcOH₂⁺)之特性離子,推測其分子量 為 312 且為乙酸酯類之化合物,此成分與標 準品 1-18:Ac 有一致之 EI 質譜(圖二),及一致 之層析滯留時間(表二),因此推測成分 F 為 1-18:Ac。

成分 G 之 EI 質譜有 m/z 168($[M-H_2O]^+$)之 特性離子而無 m/z 61(AcOH₂⁺)之離子,推測其 分子量為 186 且為醇類之化合物,此成分與標 準品 1-12:OH 有一致之 EI 質譜(圖三),及一 致之層析滯留時間(表二),因此推測成分 G 為 1-12:OH。

成分H之EI質譜有m/z 166([M-H₂O]⁺)之

特性離子而無 m/z 61(AcOH₂⁺)之離子,推測其 分子量為 184 且為醇類之化合物。此成分與標 準品 E8-12:OH 有一致之 EI 質譜(圖三),及 一致之層析滯留時間(表二),因此推測成分 H 為 E8-12:OH。

成分I之EI質譜有 m/z 166([M-H₂O]⁺)之特 性離子而無 m/z 61(AcOH₂⁺)之離子,推測其分 子量為 184 且為醇類之化合物,此成分與標準 品 Z8-12:OH 有一致之 EI 質譜(圖三),及一致 之層析滯留時間(表二),因此推測成分 I 可能 為 Z8-12:OH。

成分 J 之 EI 質譜有 *m/z* 252([M-H₂O]⁺)之 特性離子而無 *m/z* 61(AcOH₂⁺)之離子,推測其 分子量為 270 且為醇類之化合物,此成分與標 準品 1-18:OH 亦有一致之 EI 質譜(圖三),及 一致之層析滯留時間(表二),因此推測成分 J 為 1-18:OH。

(三)DMDS (dimethyl disulfide)衍生物之氣 相層析電子游離質譜比對



- 圖二 粗腳姬捲葉蛾雌蛾性費洛蒙萃取物所含之成分 Peak A、B、C、D、E 及 F 分別與標準品 1-12:Ac、E8-12:Ac、 Z8-12:Ac、1-14:Ac、1-16:Ac 及 1-18:Ac 之 EI 質譜(70eV)之比對
- Fig. 2. Comparison of EI (70eV) mass spectra of the peak A, B, C, D, E, and F of the pheromone extract produced by the female of *Cryptophlebia ombrodelta* in Fig. 1 to those of the standard compounds of 1-12:Ac, *E*8-12:Ac, *Z*8-12:Ac, 1-14:Ac, 1-16:Ac, and 1-18:Ac, respectively.



圖二 粗腳姬捲葉蛾雌蛾性費洛蒙萃取物所含之成分 Peak A、B、C、D、E 及 F 分別與標準品 1-12:Ac、E8-12:Ac、 Z8-12:Ac、1-14:Ac、1-16:Ac 及 1-18:Ac 之 EI 質譜(70eV)之比對(續)

Fig. 2. Comparison of EI (70eV) mass spectra of the peak A, B, C, D, E, and F of the pheromone extract produced by the female of *Cryptophlebia ombrodelta* in Fig. 1 to those of the standard compounds of 1-12:Ac, *E*8-12:Ac, *Z*8-12:Ac, 1-14:Ac, 1-16:Ac, and 1-18:Ac, respectively (continued).

成分 B 其 DMDS 衍生物之 EI 質譜有 $m/z 320(M^+) \times m/z 217(CH_3S^+=CH(CH_2)_7$ OCOCH₃) 、 $m/z 157(CH_3S^+=CH(CH_2)_7OCO$ CH₃-60)及 $m/z 103(CH_3(CH_2)_2CH=S^+CH_3)$ 之特 性離子(圖五)(Buser *et al.*, 1983),顯示其為 8-dodecen-l-yl acetate,其 DMDS 衍生物與 標準品*E*8-12:Ac之 DMDS 衍生物有一致之層 析滯留時間(表三),及一致之 EI 質譜(圖五), 證實其為*E*8-12:Ac。

成分 C 之 DMDS 衍生物之 EI 質譜有 *m/z* 320(M⁺)、*m/z* 217(CH₃S⁺=CH(CH₂)₇O COCH₃)、*m/z* 157(CH₃S⁺=CH(CH₂)₇OCOCH₃-60)及 *m/z* 103(CH₃(CH₂)₂CH=S⁺CH₃)之特性離 子(圖六)(Buser *et al.*, 1983),顯示其為 8dodecen-l-yl acetate,其 DMDS 衍生物與標 準品 Z8-12:Ac 之 DMDS 衍生物有一致之層析滯 留時間(表三),及一致之 EI 質譜(圖六),證實 其為 Z8-12:Ac。

成分 I 之 DMDS 衍生物有 m/z 278(M⁺)、 m/z 175(CH₃S⁺=CH(CH₂)₇OH)及 m/z 103 (CH₃(CH₂)₂CH=S⁺CH₃)之特性離子 (Leonhardt and DeVilbiss, 1985),顯示其 為 8-dodecen-l-ol,其 DMDS 衍生物與標準品 Z8-12:OH之 DMDS 衍生物有一致之層析滯留 時間(表三),及一致之 EI 質譜(圖七),證實其為 Z8-12:OH。

二、粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物分離液之生物活 性檢定結果

由 16 種極性溶液分離粗腳姬捲葉蛾雌蛾 萃取物之 64 瓶分離液,對雄蛾之誘蟲活性結 果如表四。結果顯示萃取物分離液對雄蟲有不



- 圖三 粗腳姬捲葉蛾雌蛾性費洛蒙萃取物所含之成分 Peak G、H、I 及 J 分別與標準品 1-12:OH、*E*8-12:OH、*Z*8-12:OH 及 1-18:OH 之 EI 質譜(70eV)之比對。
- Fig. 3. Comparison of EI (70eV) mass spectra of the peak G, H, I, and J of the pheromone extract produced by the female of *Cryptophlebia ombrodelta* in Fig. 1 to those of the standard compounds of 1-12:OH, *E*8-12:OH, *Z*8-12:OH, and 1-18:OH, respectively.





Fig. 4. Comparison of CI (CH₄) mass spectrum of the peak A, B, C, and E of the pheromone extract produced by the female of *Cryptophlebia ombrodelta* in Fig. 1 to those of the standard compounds of 1-12:Ac, *E*8-12:Ac, *Z*8-12:Ac, and 1-16:Ac, respectively.



圖五 粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物所含之 Peak B 及標準品 E8-12:Ac 之 DMDS 衍生物之 EI 質譜(70eV)。

Fig. 5. Comparison of EI (70eV) mass spectrum of DMDS derivative of the peak B of the pheromone extract produced by the female of *Cryptophlebia ombrodelta* in Fig. 1 to that of DMDS derivative of standard *E*8-12:Ac.

同的誘蟲活性,於試驗一結果顯示萃取物分離 液對雄蟲之誘蟲活性表現於 2% Et_2O/n hexane、3% Et_2O/n -hexane 及 4% Et_2O/n -hexane者,誘蟲百分率分別為 50.4、16.3、 及 32.0%,以 2% Et_2O/n -hexane 處理者顯著 較 其 他 者 為 佳 (F=52.32338, d.f.=24, p=.000000*)(表四)。於試驗二結果顯示以 20% Et₂O/*n*-hexane 處理者,其誘蟲百分率 63.6%,顯著高於其他處理(F=8.869425, d.f.=24, p=.000071*)(表四)。於試驗三結果顯

表三 粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物成分 B、C、I之 DMDS 衍生物及標準品之 DMDS 衍生物層析帶留時間

Table 3. Retention time (Rt) of DMDS derivatives of standard compounds and peak B, C and I of sex pheromone extract produced by *Cryptophlebia ombrodelta* in GC-EIMS analysis¹⁾

| Standard compounds | Pheromone extract | | | | |
|----------------------------|-------------------|--------------------|----------|--|--|
| Compound name | Rt (min) | Peak ²⁾ | Rt (min) | | |
| (E)-8-dodecen-1-yl acetate | 49.45 | В | 49.32 | | |
| (Z)-8-dodecen-1-yl acetate | 49.22 | С | 49.13 | | |
| (Z)-8-dodecen-1-ol | 47.33 | Ι | 47.33 | | |

¹⁾ GC-EIMS analyses were performed on a Finnigan GCQ GC with a capillary CP-SIL 8 CB column (30 m (L)× 0.25 mm (I.D.), 0.25 µm). The oven temperature was set at 80°C for 1 min, then increased at 4°C/min to the final temperature of 240°C for 20 min.

 $^{\scriptscriptstyle 2)}$ Peaks in Fig. 1.

表四 粗腳姬捲葉蛾雌蛾性費洛蒙萃取物分離液對雄蛾之誘蟲活性

Table 4. Catches of male *Cryptophlebia ombrodelta* in traps baited with different fraction of pheromone extract produced by the female in a turn-table bioassay

| Fraction | Total males caught | % of males caught |
|--|--------------------|----------------------------|
| Test 1 (n=5) | | |
| No.1-4 (Hexane) | 0 | $0 d^{1)}$ |
| No.5-8 (1% Et_2O/n -hexane) | 0 | 0 d |
| No.9-12 (2% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 104 | 50.4 ± 17.2 a |
| No.13-16 (3% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 37 | $16.3~\pm 8.7~c$ |
| No.17-20 (4% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 60 | $32.0 \pm 8.8 \text{ b}$ |
| 2 | 1 | $1.3 \pm 3.0 \text{ d}$ |
| Test 2 (n=5) | | |
| No.21-24 (5% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 8 | $2.9~\pm~~6.4~b$ |
| No.25-28 (10% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 4 | $6.3 \pm 8.2 \mathrm{b}$ |
| No.29-32 (15% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 0 | 0 b |
| No.33-36 (20% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 86 | $63.6 \pm 26.1 \text{ a}$ |
| No.37-40 (25% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 12 | $12.8 \pm 15.8 \text{ b}$ |
| 2 | 5 | $14.4 \pm 29.3 \text{ b}$ |
| Test 3 (n=5) | | |
| No.41-44 (30% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 74 | $20.4~\pm~~4.7~b$ |
| No.45-48 (35% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 30 | $7.0 \pm 5.2 \ \mathrm{c}$ |
| No.49-52 (40% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 69 | $17.4 \pm 5.4 \mathrm{b}$ |
| No.53-56 (45% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 152 | $44.7 \pm 12.6 \ a$ |
| No.57-60 (50% Et ₂ O/ <i>n</i> -hexane) | 2 | $0.5 \pm 0.7 \mathrm{d}$ |
| No.61-64 (Et ₂ O) | 32 | $7.3 \pm 8.1 \mathrm{c}$ |
| 2 | 9 | $2.7~\pm~0.8~{ m cd}$ |

¹⁾ Mean \pm S.D. was derived from 10 replications. Data were transformed to arc sin \sqrt{x} prior to analysis, and the means followed by the same letter were not significantly different at 5% level according to DMRT.

示以 45% Et_2O/n -hexane 處理者,其誘蟲百分 率 44.7%,顯著高於其他處理(F=24.67986,

d.f.=28, p=.000000*)(表四)。



圖六 粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物所含之 Peak C 及標準品 Z8-12:Ac 之 DMDS 衍生物之 El 質譜(70eV)。

Fig. 6. Comparison of EI (70eV) mass spectrum of DMDS derivative of the peak C of the pheromone extract produced by the female of *Cryptophlebia ombrodelta* in Fig. 1 to that of DMDS derivative of standard Z8-12:Ac.

三、鑑定的酯類及醇類化合物對粗腳姬捲葉蛾 雄蛾之生物活性檢定

由費洛蒙萃取液中鑑定的 10 個成分為 A:1-12:Ac、B:E8-12:Ac、C:Z8-12:Ac、 D:1-14:Ac、E:1-16:Ac、F:1-18:Ac、G: 1-12:OH、H: *E*8-12:OH、I: *Z*8-12:OH、J: 1-18:OH 等。經六角型木質轉盤生物檢定,試 驗一結果顯示成分 C (*Z*8-12:Ac)對粗腳姬捲 葉蛾具誘蟲活性,六次重複誘蟲總數為 237 隻;成分 A、B、D、E 經六次重複均未誘到





蟲子。成分 F、G、H、I 於第二及三次試驗中 僅分別抓到 1、4、2、1 隻,成分 J 未誘到蟲 子,處女雌蟲共抓到 70 隻,顯示成分 A、B、 D、E、F、G、H、I、J 對粗腳姬捲葉蛾不具 誘蟲活性(表五)。

不同雙鍵位置之乙酸(Z)-十二烯-1-基酯

類似物對粗腳姬捲葉蛾之誘引性結果如表 六。試驗結果顯示僅雙鑑位置在"8"者之成分 Z8-12:Ac 對粗腳姬捲葉蛾雄蛾具誘引性,此 結果更進一步證實 Z8-12:Ac 為粗腳姬捲葉蛾 性費洛蒙成分之一。

表五 經鑑定雌蛾性費洛蒙萃取物內之十種成分對粗腳姬捲葉蛾雄蛾之誘蟲活性

| Table 5. | Catches of males in traps baited with 10 compounds identified from pheromone extract produced by female | es |
|----------|---|----|
| | of Cryptophlebia ombrodelta in a turn-table bioassay | |

| Compound | Total males caught |
|---|--------------------|
| Test 1 (n=6) | |
| A: 1-dodecyl acetate (1-12:Ac) | 0 |
| B: (E) -8-dodecen-1-yl acetate $(E8-12:Ac)$ | 0 |
| C: (Z)-8-dodecen-1-yl acetate (Z8-12:Ac) | 237 |
| D: 1-tetradecyl acetate (1-14:Ac) | 0 |
| E: 1-hexadecyl acetate (1-16:Ac) | 0 |
| Blank | 0 |
| Test 2 (n=4) | |
| F: 1-octadecyl acetate (1-18:Ac) | 1 |
| G: 1-dodecanol (1-12:OH) | 2 |
| H: (E)-8-dodecen-1-ol (E8-12:OH) | 2 |
| I: (Z)-8-dodecen-1-ol (Z8-12:OH) | 0 |
| J: 1-octadecanol (1-18:OH) | 0 |
| Blank | 0 |
| Test 3 (n=5) | |
| F: 1-octadecyl acetate (1-18:Ac) | 0 |
| G: 1-dodecanol (1-12:OH) | 2 |
| H: (E)-8-dodecen-1-ol (E8-12:OH) | 0 |
| I: (Z)-8-dodecen-1-ol (Z8-12:OH) | 1 |
| J: 1-octadecanol (1-18:OH) | 0 |
| Blank | 0 |
| 2 $\stackrel{\circ}{\scriptscriptstyle +}$ | 70 |

表六 以六角型木質轉盤檢定乙酸(Z)-十二烯-1-基酯雙鍵不同位置對粗腳姬捲葉蛾之誘引力

 Table 6. Catches of male Cryptophlebia ombrodelta moths in traps baited with a red septum containing 1 mg of Z-12:Ac with double bond at different sites in a turn table bioassay

| Compound | Total male moth catch | % of total males caught |
|----------|-----------------------|-------------------------|
| Z7-12:Ac | 1 | 0.2 ± 0.5 |
| Z8-12:Ac | 327 | $99.8~\pm~0.5$ |
| Z9-12:Ac | 0 | 0 |
| Blank | 0 | 0 |

討 論

在粗腳姬捲葉蛾雌蛾萃取物之分離與分析,共有 10 個成分由性費洛蒙萃取物分離出來,其中成分 A、B、C、D、E、F 為酯類化合物,成分 G、H、I、J 為醇類化合物。兩類

成分與標準品比對,有完整的層析滯留時間對 照及 EI 質譜比對資料。惟由於性費洛蒙萃取 物量少,僅成分 A、B、C、E 有完整的 CI 質 譜比對資料與成分 B、C、I 有 DMDS 衍生物 EI 質譜比對資料。雖然如此,綜合以上試驗 結果顯示粗腳姬捲葉蛾性費洛蒙萃取物酯類 及醇類化合物成分 A、B、C、D、E、F、G、 H、I、J 等分別證實為 1-12:Ac、*E*8-12:Ac、 *Z*8-12:Ac、1-14:Ac、1-16:Ac、1-18:Ac、1-12: OH、*E*8-12:OH、*Z*8-12:OH、及 1-18:OH 等。

多篇文獻報導桃折心蟲性費洛蒙誘餌對 粗腳姬捲葉蛾具誘蟲效果(Sinclair and Sinclair, 1980; Jones and Caprio, 1992; Chang, 1995; Hung and Chiang, 2002)。桃 折心蟲性費洛蒙成分, Roelofs 等(1969)首先 鑑定 Z8-12:Ac 為其性費洛蒙, Cardé 等(1979) 於雌蛾分泌性費洛蒙時段,以氣體吸附於玻璃 管壁收集法,分析鑑定含有四種成分 Z8-12:Ac、E8-12:Ac、Z8-12:OH 及 1-12: OH,經生物檢定測試第四種成分 1-12:OH 不 具誘蟲活性,所以不認為是其性費洛蒙。Lacey 和 Sanders (1992)利用毛細管收集法,分析單 雌之分泌量與成分亦證實含有此四種成分,唯 主成分為 Z8-12:Ac 及 E8-12:Ac, 其比率為 95.8/4.2, 揮發速率為 8.48 ± 7.26 ng/hr, Z8-12:OH 及 1-12:OH 兩成分則相當微量。花 姬捲葉蛾性費洛蒙成分經鑑定含有 Z8-12:Ac 及Z8-12:OH,其比例約為1/2.7 (Hung et al., 2001; Chu et al., 2005)。粗腳姬捲葉蛾相近 種類*C. batrachopa* 及*C. leucotreta* 其性費洛 蒙成分,兩者皆含 Z8-12:Ac 及 E8-12:Ac 兩 種成分,比例分別為 99.5/0.5、10/90 (Hall et al., 1984)。胡桃果蛙蟲 Ecdytolopha torticornis 其性費洛蒙主成分為 E8-12:Ac, 其餘成分 1-12:Ac、Z8-12:Ac、及 E8-12:OH 分别佔主成分的 11.3、4.1、及 2.5% (Chamberlain et al., 2003)。由本試驗化學鑑 定結果顯示粗腳姬捲葉蛾性費洛蒙萃取液中 亦含有 Z8-12:Ac、E8-12:Ac、1-12:Ac、 Z8-12:OH、E8-12:OH 及 1-12:OH 等六種已 證實為其他害蟲之費洛蒙成分,其中以成分 Z8-12:Ac 含量最多,六種成分比例約為

96/4/30/10/1/2。本試驗由轉盤生物檢定法已 證實 Z8-12:Ac 為粗腳姬捲葉蛾性費洛蒙主成 分,其他5種成分是否亦為粗腳姬捲葉蛾費洛 蒙成分,有待進一步誘蟲活性檢定試驗來釐 清。

由化學分析之費洛蒙萃取液分離液顯示 含酯類化合物出現於3% Et₂O/n-hexane 及4% Et₂O/n-hexane 之分離液,含醇類化合物出現 於 20% Et₂O/n-hexane 及 25% Et₂O/nhexane 之分離液。由萃取物分離液生物檢定 結果顯示具有誘蟲活性的分離液,於 test 1 有 2% Et₂O/n-hexane、3% Et₂O/n-hexane 及 4% Et₂O/n-hexane。於 test 2 有 20% Et₂O/nhexane 及 25% Et₂O/*n*-hexane。於 test 3 有 30% Et_2O/n -hexane > 40% Et_2O/n -hexane 及 45% Et₂O/n-hexane 等費洛蒙分離液對粗 腳姬捲葉蛾具誘蟲活性。以在含酯類 2% Et₂O/n-hexane 及含醇類 20% Et₂O/nhexane,以及在 45% Et₂O/n-hexane 之費洛 蒙分離液對粗腳姬捲葉蛾具較佳之誘蟲活性 (表四)。而由合成品生物檢定結果顯示僅雙鍵 位置在"8"的Z8-12:Ac 對粗腳姬捲葉蛾才具誘 蟲活性(表六),醇類化合物對雄蟲不具誘蟲活 性(表五)。因此,進一步將已作成之含費洛蒙 萃取液分離液之塑膠微管誘餌,再經沖提,經 以 GC 比對滯留時間,初步顯示在 2、20 及 45% Et₂O/n-hexane 似均含 Z8-12:Ac 成分, 惟真正的誘蟲成分仍需進一步確認之。

綜合以上化學分析及生物檢定結果,證實 Z8-12:Ac 為粗腳姬捲葉蛾的性費洛蒙主成 分。至於另五個成分 E8-12:Ac、1-12:Ac、 Z8-12:OH、E8-12:OH 及 1-12:OH 曾被報導 為其他害蟲費洛蒙(Roelofs *et al.*, 1969; Cardé *et al.*, 1979; Hall *et al.*, 1984; Lacey and Sanders, 1992; Hung *et al.*, 2001; Chamberlain *et al.*, 2003; Chu *et al.*,

2005),其是否為粗腳姬捲葉蛾的性費洛蒙成 分,另其他四個成分 1-14:Ac、1-16:Ac、 1-18:Ac 及 1-18:OH 等是否為其性費洛蒙成 分,對性費洛蒙的誘引影響如何,均需進一步 進行生物檢定及田間誘蟲試驗,或利用氣體吸 附方法收集性費洛蒙氣體深入探討。

誌 謝

本研究承本所 1997 (八六藥試-藥-28)、 1998、1999、2004 (93 農科-1.8.1-藥-P3)及 2005 (94 農科-13.2.1 藥-P2)等科技計畫補助 經費。試驗期間承本所試驗人員林信宏、洪舜 仁先生協助試驗蟲源飼育及化合物生物活性 檢定, 謹此一併致謝。

引用文獻

- Ando, T., S. Yoshida, S. Tatsuki, and N. Takahashi. 1977. Sex attractants for male Lepidoptera. Agric. Biol. Chem. 41: 1485-1492.
- Buser, H. R., H. Arn, P. Guerin, and S. Rauscher. 1983. Determination of double bond position in mono-unsaturat acetates by mass spectrometry of dimethyl disulfide adducts. Anal. Chem. 55: 818-822.
- Cardé, A. M., T. C. Baker, and R. T. Carde. 1979. Identification of a four- component sex pheromone of the female oriental fruit moth, *Grapholitha molesta* (Lepidoptera: Tortricidae). J. Chem. Ecol. 5: 423-427.
- Chamberlain, D. J., P. S. Beevor, A. Cork, and D. R. Hall. 2003. (*E*)-8-Dodecenyl

acetate: major component of the female sex pheromone of a Macadamia nut borer, *Ecdytolopha torticornis*. Entomol. Exp. Appl. 107: 91-93.

- Chang, V. C. S. 1995. Trapping Cryptophlebia illepida and C. ombrodelta (Lepidooptera: Tortricidae) in macadamia in Hawaii. Int. J. Pest Manage. 41: 50-54.
- Chang, T. C., and C. C. Chen. 1989. Observation of three lepidopterous pests attacking leguminous vegetables in Taiwan. Res. Bull. Taichung District Agric. Res. Ext. Stat. 24: 21-29. (in Chinese)
- Chu, T. Y., C. C. Hung, and C. Y. Hsu. 2005. Solid-phase microextraction for the investigation of sex pheromone of *Eucosma notanthes* Meyrick. Talanta 65: 743-749.
- Follett, P. A., and R. A. Lower. 2000. Irradiation to ensure quarantine security for *Cryptophlebia* spp. (Lepidoptera: Tortricidae) in sapindaceous fruits from Hawaii. J. Econ. Entomol. 93: 1848-1854.
- Follett, P. A., and S. S. Sanxter. 2001. Hot water immersion to ensure quarantine security for *Cryptophlebia* spp. (Lepidoptera: Tortricidae) in lychee and longan exported from Hawaii. J. Econ. Entomol. 94: 1292-1295.
- Hall D. R., P. S. Beevor, A. Cork, B. F.
 Nesbitt, and E. A. S. La Croix. 1984.
 (Z)-8-Dodecenyl acetate: the major component of the female sex pheromone of *Cryptophlebia batrachopa*, a tortricid

pest of macadamia in Malawi. Entomol. Exp. Appl. 35: 33-36.

- Harrison, A. G. 1992. Chemical Ionization Mass Spectrometry. CRC Press Inc. U. S. pp. 125-137.
- Ho, K. Y. 1985. Preliminary report on the carambola fruit borers and their control. Plant Prot. Bull. 27: 53-62. (in Chinese)
- Howse, P., I. Stevens, and O. Jonse. 1998. Insect Pheromone and Their Use in Pest Management. London, Chapman and Hall Press, 369 pp.
- Hung, C. C., and B. Y. Chiang. 2002. Trapping effect of different formulation lures and various trap forms on three species of olethreutid moths at peach orchards in Taiwan. Plant Prot. Bull. 44: 353. (in Chinese)
- Hung, C. C., and J. S. Hwang. 1991. Mass rearing method of the carambola fruit borer, *Eucosma notanthes* Meyrick. Chinese J. Entomol. 11: 204-212. (in Chinese)
- Hung, C. C, J. S. Hwang, and R. F. Hou. 1998. Artificial rearing of macadamia nut borer (*Cryptophlebia ombrodelta* (Lower)) and its eclosion and mating behavior. Plant Prot. Bull. 40: 297-307. (in Chinese)
- Hung, C. C., J. S. Hwang, and R. F. Hou. 1999. Comparison of bioassay methods for attractiveness of sex pheromone components to carambola fruit borer, *Eucosma notanthes* Meyrick. Plant Prot. Bull. (R. O. C.) 41: 165-177. (in

Chinese)

- Hung, C. C., J. S. Hwang, M. D. Hung, Y. P. Yen, and R. F. Hou. 2001. Isolation, identification and field tests of the sex pheromone of the carambola fruit borer, *Eucosma notanthes*. J. Chem. Ecol. 27: 1855-1866.
- Hwang, J. S., C. C. Hung, C. C. Lo, and M.
 D. Hung. 1987. Sex attractant for two carambola fruit borers, *Eucosma notanthes* Meyrick and *Cryptophlebia ombrodelta* Lower. Plant Prot. Bull. 29: 321-323. (in Chinese)
- Ironside, D. A. 1974. Biology of macadamia nut borer (*Cryptophlebia ombrodelta*). Queensland J. Agric. Anim. Sci. 31: 201-212.
- Jones, V. P. 1994a. Feeding by Cryptophlebia illepida and C. ombrodelta (Lepidoptera: Tortricidae) on macadamia nut abortion.
 J. Econ. Entomol. 87: 781-786.
- Jones, V. P. 1994b. Oviposition patterns of koa seedworm and litchi fruit moth on macadamia and litchi in Hawaii. J. Econ. Entomol. 87: 1278-1284.
- Jones, V. P., and L. C. Caprio. 1992. Damage estimates and population trends of insects attacking seven macadamia cultivars in Hawaii. J. Econ. Entomol. 85: 1844-1890.
- Kydonieus, A. F., M. Beroza, and G. Zwig. 1982a. Insect Suppression with Controlled Release Pheromone Systems. Vol. I. CRC Press, Inc. 274 pp.
- Kydonieus, A. F., M. Beroza, and G. Zwig. 1982b. Insect Suppression with Controlled

Release Pheromone Systems. Vol. II. CRC Press, 312 pp.

- Lacey, M. J., and C. J. Sanders. 1992. Chemical composition of sex pheromone of oriental fruit moth and rates of release by individual female moths. J. Chem. Ecol. 18: 1421-1435.
- Leonhardt, B. A., and E. D. DeVilbiss. 1985. Separation and double-bond determination on nanogram quantities of aliphatic monounsaturated alcohols, aldehydes and carboxylic acid methyl esters. J. Chromatogr. 322: 484-490.
- Lingappa, S., and C. Siddappaji. 1981. Note on the biology of tamarind fruit-borer, (*Cryptophlebia ombrodelta* (Lower) (Lepidoptera: Olethreutidae) in India. India J. Agric. Sci. 51: 467-470.
- McQuate, G. T., P. A. Follett, and J. M. Yoshimoto. 2000. Field infestation of rambutan fruits by internal-feeding pests in Hawaii. J. Econ. Entomol. 93: 846-851.

- Mitchell, W. C. 1973. Pheromones and insect control. pp. 29-33. *In*: Proceedings of 13th Annual Meeting of Hawaii Macadamia Nut Association.
- Roelofs, W. L., A. Comeau, and R. Selle. 1969. Sex pheromone of the oriental fruit moth. Nature 224: 723.
- Sinclair, E. R., and P. Sinclair. 1980. Trapping adult macadamia nut borer, *Cryptophlebia ombrodelta* (Lower) (Lepidoptera: Tortricidae). J. Aust. Entomol. Soc. 19: 211-216.

收件日期:2006年10月12日 接受日期:2007年5月16日

Identification of Ester and Alcohol Components from the Extract of a Female's Abdominal Tip of the Macadamia Nut Borer, *Cryptophlebia ombrodelta* (Lower), and its Attractiveness to Males

Ming-Der Hung, Ching-Yi Hung Division of Pesticide Chemistry, Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, COA, Wufeng, Taichung 41358, Taiwan

Chau-Chin Hung*, Wen-Lung Wang Division of Bio-pesticide, Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, COA, Wufeng, Taichung 41358, Taiwan

ABSTRACT

Identification of ester and alcohol components from the extract of the female's abdominal tip of the macadamia nut borer (MNB), Cryptophlebia ombrodelta (Lower), was conducted by GC, GC-EIMS, GC-CIMS, and DMDS derivatives analyses. Ten compounds were identified as follows: (Z)-8-dodecen-1-yl acetate (Z8-12:Ac), (E)-8-dodecen-1-yl acetate (E8-12:Ac), 1-dodecyl acetate (1-12:Ac), 1-tetradecyl acetate (1-14:Ac), 1-hexadecyl acetate (1-16: Ac), 1-octadecyl acetate (1-18:Ac), (Z)-8-dodecen-1-ol (Z8-12:OH), (E)-8-dodecen-1-ol (E8-12:OH), 1-dodecanol (1-12:OH), and 1-octadecanol (1-18:OH). Results of the turntable bioassay showed that fractional collections from the extract of the female's abdominal tip of the MNB have significant attractiveness on the male MNB. However, when ten authentic compounds identified form the extract of the female's abdominal tip of MNB were further tested by turntable bioassay, only Z8-12:Ac was found to be effective on the male MNB. Consequently, Z8-12:Ac can be concluded to be a major component of the sex pheromone of the female MNB.

Key words: Cryptophlebia ombrodelta, identification of sex pheromone, (Z)-8-dodecen-1-yl acetate (Z8-12:Ac)

128 台灣昆蟲第二十七卷第二期

*Correspondence address e-mail: hccjane@tactri.gov.tw