

鳞翅目昆虫类型Ⅱ性信息素环氧二烯 同分异构体的分离制备*

罗宗秀** 张新忠 崔少伟 李兆群 蔡晓明 边磊 修春丽 付楠霞 陈宗懋***

(中国农业科学院茶叶研究所, 杭州 310008)

摘要 【目的】 为建立一种适用于鳞翅目昆虫类型Ⅱ性信息素环氧二烯同分异构体的分离制备方法。

【方法】 本研究采用半制备高效液相色谱正向系统, 结合蒸发光散射检测器和 SunFire Silica OBD 制备柱, 建立了分离制备鳞翅目昆虫类型Ⅱ性信息素方法, 制备样品经气相色谱质谱联用仪分析并最终通过田间诱捕试验验证。【结果】 采用 0.5% 四氢呋喃的正己烷溶液为流动相, 流速为 7 mL/min, 蒸发光散射检测器漂移管温度为 40 °C, 在增益设为 500 的条件下运行, 类型Ⅱ性信息素环氧二烯同分异构体的分离效果较好, 分离度为 2.72-3.10, 制备样品单体纯度高, 制备样品回收率为 80.73%-98.47%; 将分离制备的 C₁₈ 环氧二烯同分异构体混合物应用于田间诱捕试验, 结果表明本方法制备的顺 3, 顺 9-6,7-环氧十八碳二烯单体结合顺 3, 顺 6, 顺 9-十八碳三烯可以专一性引诱灰茶尺蠖 *Ectropis grisescens*, 28 d 共计诱杀 45.33 头/诱捕器; 制备的顺 3, 顺 6-9,10-环氧十八碳二烯单体结合顺 3, 顺 6, 顺 9-十八碳三烯可以专一性引诱优美苔蛾 *Mitochondria striata*, 28 d 共计诱杀 44.00 头/诱捕器。【结论】 半制备高效液相色谱法是一种简单便利, 高效易行的类型Ⅱ性信息素环氧二烯同分异构体的分离制备方法, 可满足实验研究与小面积田间应用的需求。

关键词 类型Ⅱ性信息素; 环氧二烯同分异构体; 分离制备

Preparative separation of diene monoepoxides regioisomers mixtures of the Lepidopteran Type II sex pheromone

LUO Zong-Xiu** ZHANG Xin-Zhong CUI Shao-Wei LI Zhao-Qun CAI Xiao-Ming
BIAN Lei XIU Chun-Li FU Nan-Xia CHEN Zong-Mao***

(Tea Research Institute, Chinese Academy Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

Abstract 【Objectives】 To establish an effective method for the separation and preparation of diene monoepoxides regioisomers mixtures of the Lepidopteran Type II sex pheromone. 【Methods】 The parameters of the method were established using forward system, semi-preparative, high performance, liquid chromatography combined with an evaporative light scattering detector and SunFire Silica OBD preparative column, after which the prepared monomers were verified by gas chromatography-mass spectrometry and field trapping. 【Results】 The semi-preparative high performance liquid chromatography was eluted with 0.5 % tetrahydrofuran in hexane at a flow rate of 7.0 mL/min with the drift tube temperature of the evaporative light scattering detector set at 40 °C and the gain value set at 500. This method efficiently separated diene monoepoxides regioisomers mixtures of the Type II sex pheromone with a resolution of 2.72-3.10. The purity of the prepared compounds was significant and the recovery rate of prepared samples was 80.73%-98.47%. Field trapping tests confirmed that the prepared Z3, epo6 and Z9-18:H, in combination with Z3, Z6 and Z9-18:H, specifically attracted *Ectropis grisescens* (45.33 moths/trap over 28 d), whereas the prepared Z3, Z6 and epo9-18:H, in combination with Z3, Z6 and Z9-18:H,

*资助项目 Supported projects: 国家重点研发计划 (2019YFD1002100); 浙江省重点研发计划 (2019C02033)

**第一作者 First author, E-mail: luozongxiu@tricaas.com

***通讯作者 Corresponding author, E-mail: zmchen2006@163.com

收稿日期 Received: 2021-11-15; 接受日期 Accepted: 2022-01-28

specifically attracted *Mitochondria striata* (44.00 moths/trap over 28 d). **[Conclusion]** Semi-preparative high performance liquid chromatography is a simple, convenient and efficient method for the separation and preparation of diene monoepoxides regioisomers mixtures of the Lepidopteran Type II sex pheromone, and prepared samples can be used for sex pheromone studies and small-scale field applications.

Key words Type II sex pheromone; diene monoepoxides regioisomers; preparative separation

性信息素是由同种昆虫的某一性别个体的特殊分泌器官分泌于体外, 能被同种异性个体的感受器所接受, 并引起异性个体产生一定的行为反应或生理效应(如觅偶、定向求偶和交配等)的微量化学物质(Raina, 1993)。作为昆虫纲的第二大目的鳞翅目包含了超过 150 000 种物种, 自 1959 年家蚕 *Bombyx mori* 的性信息素第一次被发现以来, 至今已经超过 700 种鳞翅目昆虫的性信息素被相继鉴定(Ando and Yamamoto, 2020)。依据性信息素化学结构特点主要分为类型 I 和类型 II, 类型 I 的性信息素为 C_{10} - C_{18} 的不饱和长碳链结构, 碳链末端具有羟基、甲酰基和乙酰基等官能团(Subchev *et al.*, 2000; Vang *et al.*, 2013; Yan *et al.*, 2014); 类型 II 的性信息素为 C_{17} - C_{25} 的烯烃及其环氧衍生物(孔祥波等, 2012; Yamakawa *et al.*, 2012); 此外还有长碳链的中间碳位具有甲基等化学结构的其它类型(Yamakawa *et al.*, 2011)。

类型 II 的性信息素化学结构相对复杂, 多见于相对进化高级的尺蠖科、夜蛾科、毒蛾科和灯蛾科(孔祥波等, 2012; Yamakawa *et al.*, 2012)。目前此类性信息素的人工合成通常是采用亚麻酸或亚油酸为底物, 通过格式偶合反应等步骤得到三烯和二烯, 此后再通过间氯过氧苯甲酸氧化得到环氧烯烃化合物。由于该反应是非选择性双键随机氧化, 因此得到的环氧烯烃是环氧位于不同碳位的同分异构体混合物(Ando *et al.*, 1995), 以茶树重要害虫灰茶尺蠖 *Ectropis grisea* 性信息素主成分顺 3, 顺 9-6, 7-环氧十八碳二烯为例, 该物质是由顺 3, 顺 6, 顺 9-十八碳三烯(Z3,Z6,Z9-18:H)氧化而来, 然而氧化产物并非顺 3, 顺 9-6, 7-环氧十八碳二烯(Z3,epo6,Z9-18:H)的纯物质, 而是顺 6, 顺 9-3, 4-环氧十八碳二烯(epo3,Z6,Z9-18:H)、Z3,epo6,Z9-18:H 和顺 3, 顺 6-9, 10-环氧十八碳二烯(Z3,Z6,epo9-18:H)

按 1 : 1 : 1 的比例组成的同分异构体混合物。由于部分蛾类性信息素的同分异构体对性信息素具有一定的协同增效或拮抗作用, 如 *Euchlaena madusaria* 的性信息素由顺 6-9, 10-环氧十九碳单烯和顺 6, 顺 9-十九碳二烯组成, 其对雄虫的引诱活性就被同分异构体顺 9-6, 7-环氧十九碳单烯所抑制(Millar *et al.*, 1991), 因此在性信息素相关研究及应用中, 需除去同分异构体杂质, 得到较为纯净的化合物单体才能进行准确的生理活性测定或田间应用技术研究。

目前约有 15% 的鳞翅目昆虫产生类型 II 的性信息素(Ando and Yamamoto, 2020), 为解决此类型性信息素合成包含同分异构体杂质的问题, 前人的研究主要开发了硅胶薄层色谱法和中压制备色谱法, 其中硅胶薄层色谱法分离制备样品量太小, 无法满足较大规模的实验需求; 中压制备色谱法制备量大, 但是报道方法使用的示差折光检测器(RID)灵敏度不高, 易导致制品样品的回收率偏低(Ando *et al.*, 1993; Yamakawa *et al.*, 2012)。本研究针对环氧二烯同分异构体混合物进行了新的分离制备方法的摸索, 得到一套更为高效、便捷及可行的分离制备方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

沃特世半制备液相色谱仪: 由 2707 型自动进样器、2535 型四元溶剂低压混合梯度泵、2424 型蒸发光散射(ELSD)检测器和组分收集器 III 组成。配套制备色谱柱为 SunFire Silica OBD 正向制备柱(5 μ m, 19 mm $\times$ 150 mm; 沃特世科技(上海)有限公司)。安捷伦气相色谱质谱联用仪: 由 7890 气相色谱和 5977B 质谱仪组成。配套色谱柱为 DB-23 极性柱(30 m $\times$ 2 μ m $\times$ 0.25 μ m; 安捷伦科技(中国)有限公司)。

1.2 主要试剂

epo3,Z6,Z9-18:H、Z3,epo6,Z9-18:H 和 Z3,Z6,epo9-18:H 混合物 (C₁₈ epoxydiene mixture, 18EDM); 顺 6,顺 9-3,4-环氧十九碳二烯 (epo3,Z6,Z9-19:H)、顺 3,顺 9-6,7-环氧十九碳二烯 (Z3,epo6,Z9-19:H) 和顺 3,顺 6-9,10-环氧十九碳二烯 (Z3,Z6,epo9-19:H) 混合物 (C₁₉ epoxydiene mixture, 19EDM); 顺 6,顺 9-3,4-环氧二十碳二烯 (epo3,Z6,Z9-20:H)、顺 3,顺 9-6,7-环氧二十碳二烯 (Z3,epo6,Z9-20:H) 和顺 3,顺 6-9,10-环氧二十碳二烯 (Z3,Z6,epo9-20:H) 混合物 (C₂₀ epoxydiene mixture, 20EDM); 97.2% Z3,Z6,Z9-18:H 购于杭州泽泉生物科技有限公司; 99.5%正己烷, 购于北京百灵威科技有限公司; 99.9%四氢呋喃 (HPLC 级), 购于上海麦克林生化科技有限公司。

1.3 环氧二烯同分异构体分离制备方法

半制备分离流动相为含 0.5%四氢呋喃的正己烷溶液, 流速保持 7 mL/min, 蒸发光散射检测器设定漂移管温度为 40 °C, 增益设为 500。将 10 µg/µL 浓度的 18EDM、19EDM 和 20EDM 溶液分别置于半制备液相色谱仪的自动进样器内。首次进样 10 µL, 获得色谱图, 根据化合物出峰时间, 确定制备馏分接取时间后, 再次进样并接取馏分待进一步鉴定分析与验证。

1.4 分离制备环氧二烯同分异构单体的分析验证

分离制备后的馏分采用气质联用仪进行分析验证。气相色谱进样口温度为 220 °C, 不分流模式。载气为高纯氮气, 流速保持 1 mL/min。升温程序为起始温度 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 的升温速度升至 160 °C, 再以 4 °C/min 的速度升到 220 °C, 保持 5 min。质谱电离方式 EI, 电离能量为 70 eV, 离子源发生器温度为 230 °C, 质量扫描范围为 m/z 40-m/z 500。

1.5 分离制备环氧二烯同分异构单体的生理活性验证

罗宗秀等 (2016a) 报道灰茶尺蠖的性信息

素为 Z3,Z6,Z9-18:H 和 Z3,epo6,Z9-18:H。优美苔蛾 *Miltochrista striata* 的性信息素为 Z3,Z6,Z9-18:H 和 Z3,Z6,epo9-19:H (Luo *et al.*, 2019)。对分离制备的环氧二烯单体生理活性的验证, 本研究选择利用 18EDM 制备后的同分异构单体测试对灰茶尺蠖和优美苔蛾的引诱效果。

灰茶尺蠖的性信息素诱芯采用 Z3,Z6,Z9-18:H 与制备获得的 Z3,epo6,Z9-18:H 单体以 2 : 3 的比例, 按 1.0 mg 的剂量配制而成; 优美苔蛾的性信息素诱芯采用 Z3,Z6,Z9-18:H 与制备获得的 Z3,Z6,epo9-19:H 单体以 2 : 3 的比例, 按 1.0 mg 的剂量配制而成; 对照诱芯采用 Z3,Z6,Z9-18:H 与 18EDM 以 2 : 9 的比例, 按 2.2 mg 的剂量配制而成。将配制好的性信息素诱芯安装于船形诱捕器, 各处理均设 3 个重复。船形诱捕器布置于中国农业科学院茶叶研究所实验基地茶园, 诱捕器悬挂于高于茶树 30 cm 处, 间隔保持 15 m, 每 7 d 调查一次诱捕情况, 共调查 4 次。田间调查数据利用 SPSS Statistics 21.0 (IBM, Chicago, IL, USA) 进行统计分析, 不同处理数据通过 lg(x+0.5) 转换后进行单因素方差 Tukey's-b 分析。

2 结果与分析

2.1 环氧二烯同分异构体的分离效果

如图 1 所示, 本方法对 C₁₈-C₂₀ 环氧二烯同分异构体混合物均具有良好的分离效果。其中 18EDM 经过分离得到 3 个独立色谱峰, 保留时间分别为 12.496、14.208 和 15.915 min, 峰 1 和峰 2 的分离度为 2.92, 峰 2 和峰 3 的分离度为 3.10; 19EDM 经过分离的 3 个独立色谱峰, 保留时间分别为 11.135、12.489 和 13.937 min, 峰 1 和峰 2 的分离度为 3.08, 峰 2 和峰 3 的分离度为 3.06; 20EDM 经过分离的 3 个独立色谱峰, 保留时间分别为 11.101、12.406 和 13.805 min, 峰 1 和峰 2 的分离度为 2.72, 峰 2 和峰 3 的分离度为 3.03。

2.2 环氧二烯同分异构体的制备效果

将分离制备所得的 C₁₈-C₂₀ 环氧二烯同分异

构体馏分进行 GC-MS 分析, 总离子流图如图 2 所示。将每个制备单体的质谱进行分析 (图 3),

根据特征离子判断, A1 为 Z3,epo6,Z9-18:H, A2 为 Z3,Z6,epo9-18:H, A3 为 epo3,Z6,Z9-18:H, B1

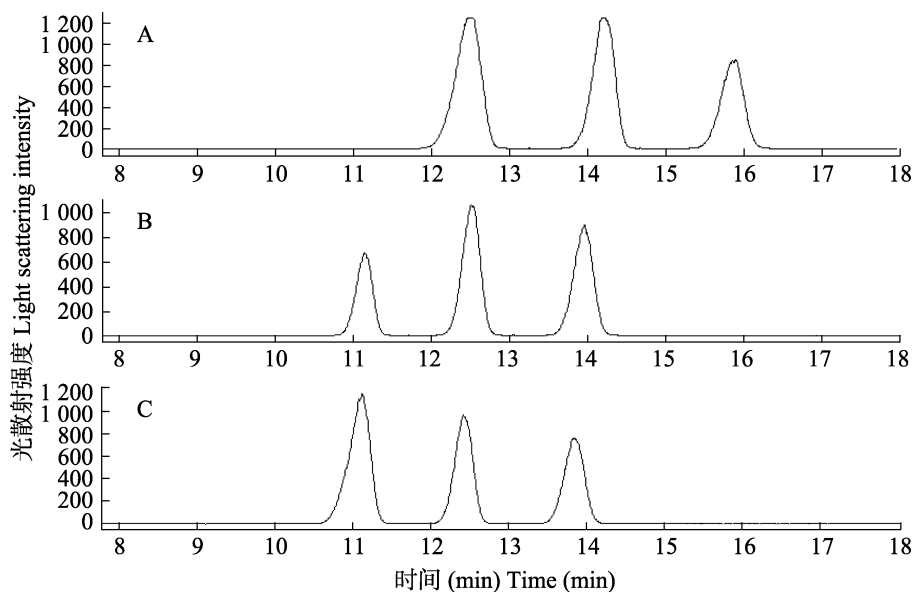


图 1 C_{18} - C_{20} 环氧二烯同分异构体混合分离效果

Fig. 1 Separation effect of C_{18} - C_{20} diene monoepoxides regioisomers mixtures

A. C_{18} 环氧二烯同分异构体混合物; B. C_{19} 环氧二烯同分异构体混合物; C. C_{20} 环氧二烯同分异构体混合物。

A. C_{18} diene monoepoxides regioisomers mixtures; B. C_{19} diene monoepoxides regioisomers mixtures;

C. C_{20} diene monoepoxides regioisomers mixtures.

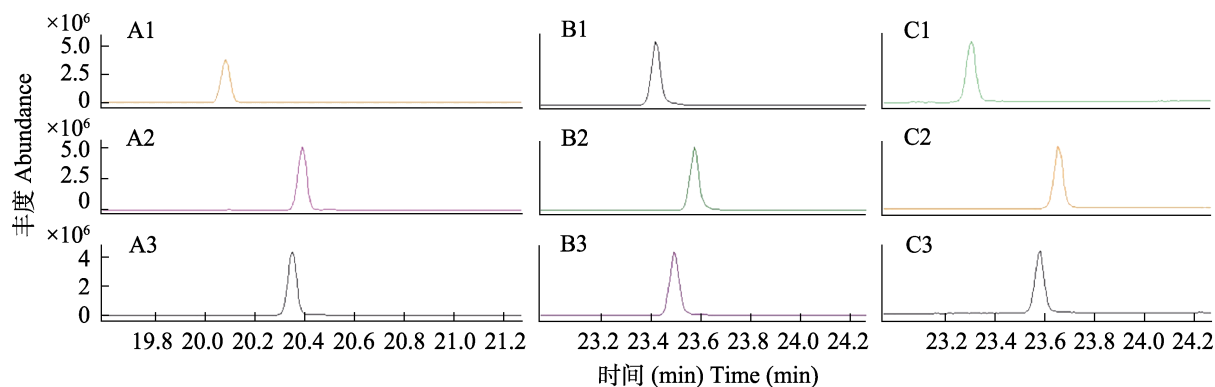


图 2 C_{18} - C_{20} 环氧二烯分离制备单体总离子流图 (TIC)

Fig. 2 TIC of C_{18} - C_{20} preparative diene monoepoxides monomers

A1. C_{18} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 1; A2. C_{18} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 2;

A3. C_{18} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 3; B1. C_{19} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 1;

B2. C_{19} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 2; B3. C_{19} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 3;

C1. C_{20} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 1;

C2. C_{20} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 2; C3. C_{20} 环氧二烯同分异构体混合物制备馏分 3。

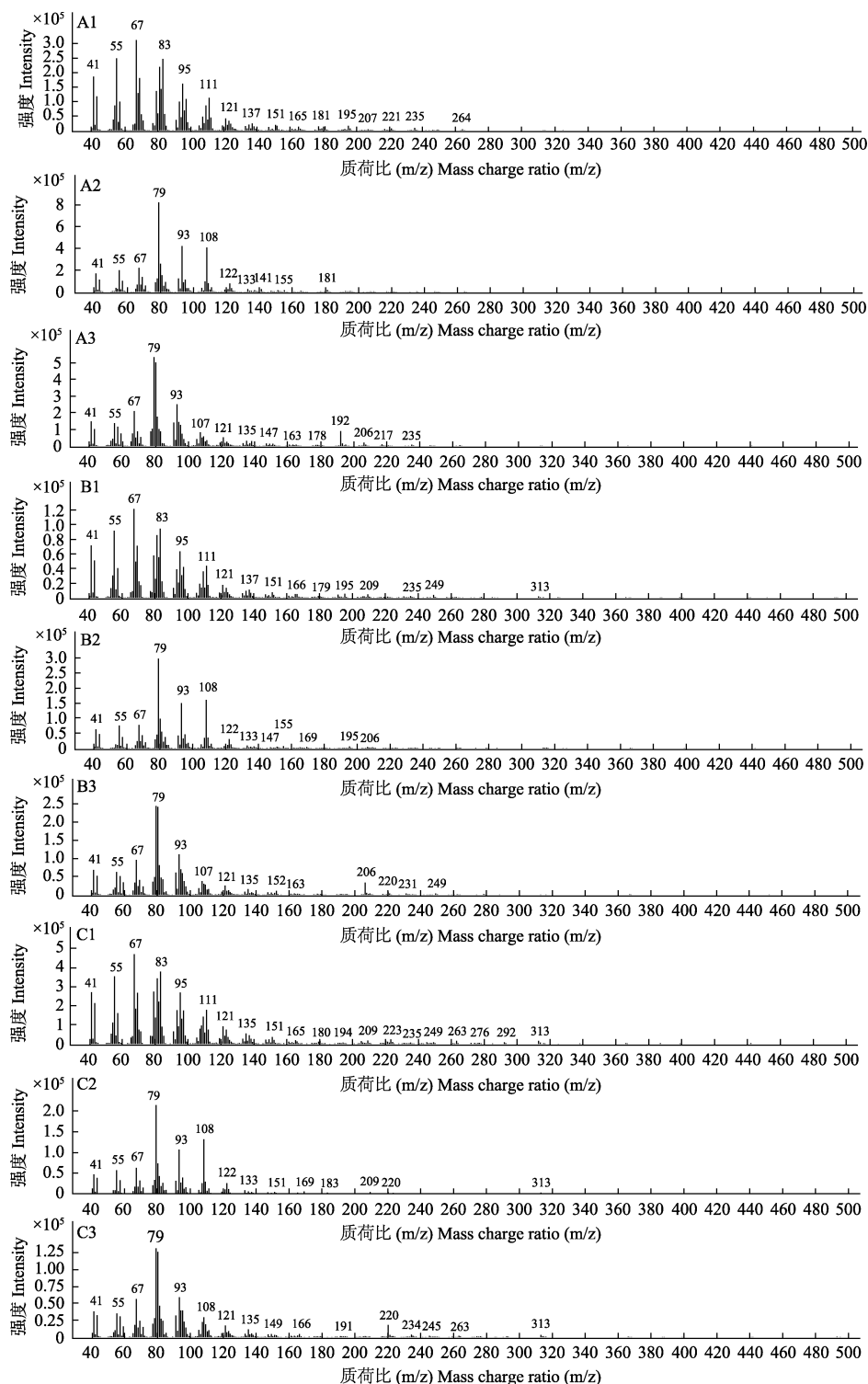
A1. C_{18} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 1; A2. C_{18} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 2;

A3. C_{18} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 3; B1. C_{19} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 1;

B2. C_{19} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 2; B3. C_{19} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 3;

C1. C_{20} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 1; C2. C_{20} diene monoepoxides regioisomers

mixtures fraction 2; C3. C_{20} diene monoepoxides regioisomers mixtures fraction 3.

图3 C₁₈-C₂₀环氧二烯分离制备单体质谱图Fig. 3 Mass spectra of C₁₈-C₂₀ preparative diene monoepoxides monomers

- A1. 顺 3,顺 9-6,7-环氧十八碳二烯; A2. 顺 3,顺 6-9,10-环氧十八碳二烯; A3. 顺 6,顺 9-3,4-环氧十八碳二烯; B1. 顺 3,顺 9-6,7-环氧十九碳二烯; B2. 顺 3,顺 6-9,10-环氧十九碳二烯; B3. 顺 6,顺 9-3,4-环氧十九碳二烯; C1. 顺 3,顺 9-6,7-环氧二十碳二烯; C2. 顺 3,顺 6-9,10-环氧二十碳二烯; C3. 顺 6,顺 9-3,4-环氧二十碳二烯。
 A1. Z3,epo6,Z9-18:H; A2. Z3,Z6,epo9-18:H; A3. epo3,Z6,Z9-18:H; B1. Z3,epo6,Z9-19:H; B2. Z3,Z6,epo9-19:H; B3. epo3,Z6,Z9-19:H; C1. Z3,epo6,Z9-20:H; C2. Z3,Z6,epo9-20:H; C3. epo3,Z6,Z9-20:H.

为 Z3,epo6,Z9-19:H, B2 为 Z3,Z6,epo9-19:H, B3 为 epo3,Z6,Z9-19:H, C1 为 Z3,epo6,Z9-20:H, C2 为 Z3,Z6,epo9-20:H, C3 为 epo3,Z6,Z9-20:H。因此本方法制备单体的馏分先后顺序为顺 3,顺 9-6,7-环氧二烯、顺 3,顺 6-9,10-环氧二烯和顺 6,顺 9-3,4-环氧二烯。

将制备单体与原混合物的稀释液进行峰面积积分计算回收率, 由于顺 6,顺 9-3,4-环氧二烯和顺 3,顺 6-9,10-环氧二烯色谱峰部分重合, 本实验仅计算顺 3,顺 9-6,7-环氧二烯回收率, 其中 Z3,epo6,Z9-18:H 的回收率为 98.47%; Z3,epo6,Z9-19:H 的回收率为 88.73%; Z3,epo6,Z9-20:H 的回收率为 90.16%。

2.3 分离制备环氧二烯单体的生理活性

以 18EDM 分离制备的 2 种单体和混合物进行的田间诱捕实验结果显示 (表 1), 当 Z3,Z6,Z9-18:H 和 Z3,epo6,Z9-18:H 以 400 μg 和 600 μg 的剂量组合情况下, 只对灰茶尺蠖雄虫具有引诱作用, 对灰茶尺蠖雄虫的引诱力为 45.33 头; 当 Z3,Z6,Z9-18:H 和 Z3,Z6,epo9-18:H 以 400 μg 和 600 μg 的剂量组合情况下, 只对优美苔蛾雄虫具有引诱作用, 对优美苔蛾雄虫的引诱力为 44.00 头; 当 Z3,Z6,Z9-18:H 和 18EDM 以 400 μg 和 1 800 μg 的剂量组合情况下 (实际 3 个同分异构体各含 600 μg), 同时对灰茶尺蠖和优美苔蛾雄虫具有引诱作用, 对优美苔蛾雄虫和灰茶尺蠖雄虫的引诱力分别为 39.33 头和 38.00 头。不同剂量组合处理对灰茶尺蠖雄虫和优美苔蛾雄虫的引诱力均没有显著性差异。

3 讨论

性信息素是同种异性昆虫在求偶交配期间通讯联络的重要信号物质, 这种求偶信号通常是由一种或者多种性信息素物质按特定的比例剂量组成。在研究或者生产应用中, 必须精准模拟昆虫的天然性信息素成分和比例, 否则就不能实现对昆虫行为的精准调控 (罗宗秀等, 2016b)。本研究中田间诱捕试验结果显示, Z3,Z6,Z9-18:H 和 Z3,epo6,Z9-18:H 可以成功引诱到灰茶尺蠖雄虫, 如果把 Z3,epo6,Z9-18:H 换成 18EDM 后, 其中混合物中的 Z3,Z6,epo9-18:H 会将优美苔蛾雄虫误引至诱捕器, 因此如果配制的性信息素中包含其同分异构体会对相关试验或应用造成影响, 必须通过一定方法进行分离纯化。

自家蚕的性信息素被第一次报道以来, 有关鳞翅目昆虫性信息素的研究和应用是最多的昆虫种类, 其中大部分类型 I 性信息素的结构简单, 合成的方法也相对简单和便宜; 而类型 II 性信息素的合成通常是利用亚麻酸或亚油酸作为底物, 得到第 3,6,9 碳位或 6,9 碳位具有双键或者环氧官能团的 C₁₇-C₂₅ 直链烷烃, 合成的原料成本相对较高, 而且在双键环氧化时是随机反应, 导致环氧烯烃性信息素合成产物中包含大量的同分异构体。最初, 鳞翅目类型 II 性信息素同分异构体的分离纯化是通过硅胶薄层色谱法分离实现 (Ando *et al.*, 1993), 此后科学家利用高效液相色谱进行了小剂量 C₂₀ 和 C₂₁ 环氧二烯混合物的分离制备 (Millar *et al.*, 1987)。为了得

表 1 C₁₈ 环氧二烯分离混合物与制备单体的田间诱捕结果
Table 1 Field evaluation of C₁₈ diene monoepoxides regioisomers mixtures and preparative monomers

序号 No.	处理 (μg/诱芯) Treatment (μg/septum)	害虫诱捕数 (头) Moths captured (ind.)	
		灰茶尺蠖 <i>Ectropis grisescens</i>	优美苔蛾 <i>Mitochondria striata</i>
1	Z3,Z6,Z9-18:H (400) Z3,epo6,Z9-18:H (600)	45.33±8.41 a	0.00±0.00 b
2	Z3,Z6,Z9-18:H (400) Z3,Z6,epo9-18:H (600)	0.00±0.00 b	44.00±12.66 a
3	Z3,Z6,Z9-18:H (400) 18EDM (1 800)	38.00±4.58 a	39.33±11.46 a

表中数据为平均值±标准误, 同列数据后标有不同小写字母表示在 0.05 水平差异显著。
Data are mean±SE, and followed by different lowercase letters in the same column indicate significance differences at the 0.05 level.

到较大的制备量用于实验,中压制备色谱结合示差折光检测器(RID)的方法被开发(Ando *et al.*, 1995; Yamakawa *et al.*, 2012),这种方法因具有分离速度快和制备量大的特点,适合于实验室级别甚至中试生产,已成为近年来分离制备类型Ⅱ性信息素环氧烯烃同分异构体混合物的主要方法。

本文以半制备高效液相色谱正向系统结合蒸发光散射检测器(ELSD)的方法,成功分离制备鳞翅目类型Ⅱ性信息素 C₁₈-C₂₀ 环氧二烯同分异构体混合物。与以往报道的方法相比,更适用于鳞翅目类型Ⅱ性信息素环氧烯烃同分异构体混合物的分离制备。首先,半制备型高效液相色谱法具有简单易行、经济快速及易于放大等特点,是制备天然产物的重要手段,已广泛应用于多种物质单体标准品的制备(宁德生等, 2010; 杨玲等, 2012)。其次,本方法的液相色谱系统采用以正己烷为流动相的正向系统,制备后的性信息素正己烷溶液可以直接使用,而如果采用以水为流动相的反向系统,制备后的性信息素还需进一步通过萃取提取,操作相对繁琐。最后,本方法采用的检测器更适宜性信息素的检测。常规的紫外检测器(UVD)对有发色基团的物质具有较高的灵敏度,对无发色基团的物质无法检测,鳞翅目性信息素环氧二烯混合物中的顺-3,顺-9-6,7-环氧二烯没有紫外吸收,因此在性信息素的分离纯化检测中具有一定的限制性。以往报道的方法采用的示差折光检测器(RID)虽然不需要样品具有发色基团,但其灵敏度不高,且回收率表现较差(冯鑫等, 2021)。本方法采用的蒸发光检测器(ELSD)是一种通用型检测器,它不需要被分析物具有发色基团,因此对所有类型Ⅱ性信息素均有检测能力,而且流动相也不会对其产生干扰,具有较好的回收率和精密度,然而该检测器对氮气消耗较大,适宜配套大容量氮气瓶或氮气发生器使用。

本文使用的方法对 C₁₈-C₂₀ EDM 为代表的环氧二烯具有良好的分离制备效果,是一种适合分离制备人工合成的鳞翅目类型Ⅱ性信息素环氧烯烃同分异构体,具有简单便利,高效易行的特点。

参考文献 (References)

- Ando T, Ohsawa H, Ueno T, Kishi H, Okamura Y, Hashimoto S, 1993. Hydrocarbons with a homoconjugated polyene system and their monoepoxy derivatives: Sex attractants of geometrid and noctuid moths distributed in Japan. *Journal of Chemical Ecology*, 19(4): 787-798.
- Ando T, Kishi H, Akashio N, Qin XR, Saito N, Abe H, Hashimoto S, 1995. Sex attractants of geometrid and noctuid moths: Chemical characterization and field test of monoepoxides of 6,9-dienes and related compounds. *Journal of Chemical Ecology*, 21(3): 299-311.
- Ando T, Yamamoto M, 2020. Semiochemicals containing Lepidopteran sex pheromones: Wonderland for a natural product chemist. *Journal of Pesticide Science*, 45(4): 191-205.
- Feng X, Cheng R, Wang PY, Han S, Bie W, 2021. Comparison of determination of 5 carbohydrates in food by charged aerosol detector, evaporative light scattering detector and refractive index detector. *Journal of Food Safety and Quality*, 12(4): 1513-1518. [冯鑫, 程睿, 王珮玥, 韩深, 别玮, 2021. 电喷雾检测器、蒸发光散射检测器与示差折光检测器测定食品中 5 种糖成分的方法比较. 食品安全质量检测学报, 12(4): 1513-1518.]
- Kong XB, Wang HB, Zhang Z, 2012. Determination of the absolute configuration of an EAG active component in the sex pheromone gland of *Semiothisa cinerearia* Bremer et Grey (Lepidoptera: Geometridae). *Acta Entomologica Sinica*, 55(2): 162-167. [孔祥波, 王鸿斌, 张真, 2012. 槐庶尺蠖性信息素腺体 EAG 活性成分绝对构型的鉴定. 昆虫学报, 55(2): 162-167.]
- Luo ZX, Li ZQ, Cai XM, Bian L, Chen ZM, 2016a. A primary study on sex pheromone of *Ectropis griseascens*. *Journal of Tea Science*, 36(5): 537-543. [罗宗秀, 李兆群, 蔡晓明, 边磊, 陈宗懋, 2016. 灰茶尺蠖性信息素的初步研究. 茶叶科学, 36(5): 537-543.]
- Luo ZX, Cai XM, Bian L, Li ZQ, Chen ZM, 2016b. Advance in research and application of sex pheromone of tea (*Camellia sinensis*) pest. *Journal of Tea Science*, 36(5): 537-543. [罗宗秀, 蔡晓明, 边磊, 李兆群, 陈宗懋, 2016. 茶树害虫性信息素研究与应用进展. 茶叶科学, 36(3): 229-236.]
- Luo ZX, Cai XM, Li ZQ, Bian L, Xin ZJ, Hussain F, Chen ZM, 2019. Identification of sex pheromone of *Mitochondria striata* (Lepidoptera: Arctiidae). *Journal of Economic Entomology*, 112(2): 665-670.
- Millar JG, Underhill EW, Giblin M, Barton D, 1987. Sex pheromone components of three species of *Semiothisa* (Geometridae), (Z,Z,Z)-3,6,9-heptadecatriene and two monoepoxydiene analogs.

- Journal of Chemical Ecology*, 13(6): 1371–1383.
- Millar JG, Giblin M, Barton D, Underhill EW, 1991. Synthesis and field screening of chiral monounsaturated epoxides as lepidopteran sex attractants and sex pheromone components. *Journal of Chemical Ecology*, 17(5): 911–929.
- Ning DS, Liang XY, Fang H, Yao CH, 2010. Preparation of mogroside V from the fruits of *Siraitia grosvenorii* by Semi-Preparative HPLC. *Food Science*, 31(12): 137–140. [宁德生, 梁小燕, 方宏, 姚崇辉, 2010. 半制备高压液相色谱法制备罗汉果苷 V 标准品. *食品科学*, 31(12): 137–140.]
- Raina AK, 1993. Neuroendocrine control of sex pheromone biosynthesis in Lepidoptera. *Annual Review of Entomology*, 38: 329–349.
- Subchev M, Toth M, Wu D, Stanimirova L, Toshova T, Karpati Z, 2000. Sex attractant for *Diloba caeruleocephala* (L.), (Lep., Dilobidae) (Z)-8-tridecenyl acetate. *Journal of Applied Entomology*, 124(3/4): 197–199.
- Vang LV, Thuy HN, Khanh CN, Son PK, Yan Q, Yamamoto M, Jinbo U, Ando T, 2013. Sex pheromones of three citrus leafrollers, *Archips atrolucens*, *Adoxophyes privatana*, and *Homona* sp., inhabiting the Mekong Delta of Vietnam. *Journal of Chemical Ecology*, 39(6): 783–789.
- Yamakawa R, Kiyota R, Taguri T, Ando T, 2011. (5R,7R)-5-Methylheptadecan-7-ol: A novel sex pheromone component produced by a female lichen moth, *Mitochrista calamina*, in the family Arctiidae. *Tetrahedron Letters*, 52(44): 5808–5811.
- Yamakawa R, Takubo Y, Shibasaki H, Murakami Y, Yamamoto M, Ando T, 2012. Characterization of epoxytrienes derived from (3Z,6Z,9Z)-1,3,6,9-Tetraenes, sex pheromone components of Arctiid moths and related compounds. *Journal of Chemical Ecology*, 38: 1042–1049.
- Yang L, Su YL, Chen M, 2012. Isolation and identification of anthocyanins from *Morus nigra* Linn. fruits grown in Xinjiang. *Food Science*, 33(21): 145–148. [杨玲, 苏亚丽, 陈敏, 2012. 新疆药桑椹中花色苷的分离与鉴定. *食品科学*, 33(21): 145–148.]
- Yan Q, Van Vang L, Khanh CN, Naka H, Ando T, 2014. Reexamination of the female sex pheromone of the sweet potato vine borer moth: Identification and field evaluation of a Tricosatriene. *Journal of Chemical Ecology*, 40(6): 590–598.