

GC/MS 数据处理在昆虫性 信息素鉴定中的作用

于生棟 于永庆
(江苏省激素研究所 金坛)

〔摘要〕本文叙述了利用 GC/MS/DS 测定昆虫性信息素化学结构中,发挥数据处理系统的作用,从众多的峰中找出有效组分,进而确定其化学结构的方法。

关键词:色谱/质谱/数据处理系统 性信息素 鳞翅目

昆虫信息素化学结构的研究起始于三十年代,至今已鉴定出化学结构的昆虫种类超过 300 余种,其中包括鳞翅目、鞘翅目、双翅目等,以鳞翅目昆虫性信息素研究较为详尽,已鉴定出 170 多种昆虫性信息素的化学结构^{〔1〕}。

鳞翅目雌蛾性信息素大多属脂族化合物,其化学结构特征仅表现在碳链长短,双键数目和位置,末端功能团大多以乙酸酯、醇和醛为基团。我所在十多年中,先后合成了 70 多种性诱剂系列化合物,制成各种昆虫性诱剂诱芯,发往全国各地。并在田间筛选试验的基础上,发现了多种昆虫性诱剂,利用 GC/MS/DS 联用仪测定性腺提取物,先后已鉴定出多个鳞翅目昆虫的性信息素化学结构,数据处理的好坏,对结构鉴定成败起着重要作用。

毛细管 GC/MS/DS 联用仪测定性腺提取物的有效组分时,数据处理尤其起着不可缺少的重要作用。由于性腺提取物是一脂族化合物的混合物,真正的性信息素含量甚微,要分离干净并非易事。虽经薄板层析处理,仍是一个有几十个峰的混合物。要从众多组分中辨认出有用组分峰,计算机数据处理系统就可大显身手了。

我们测定昆虫性信息素化学结构中,首先是对所内外能收集到的有关标样,选择适当的 GC/MS 条件,进行分析测定,将各个标准化化合物的数据存入磁盘,建立起自己的标准谱库。每个标准进样量为 5—10ng。这些化合物在 NBS 谱库中是没有的,主要是 10 个碳至 18 个碳的各种不同双键位置的乙酸酯、醇及少量醛。

昆虫性信息素的组分可以先经田间筛选试验,得出几种候选化合物,然后将昆虫雌蛾性腺提取物经层析处理过的酯、醇和醛段分别进行分析,而将数据存入磁盘,再进行细致的数据处理工作。

1992 年 9 月 18 日收

• 第五届全国 F 四极质谱学术会议论文

具体的数据处理步骤是：(1)分段对总离子流色谱图中各峰进行判别，即将醇、酯及醛的特征碎片离子的质量数分别输入计算机，醇主要为 M^+ , $(M-18)^+$; $(M-18-C_2H_2)^+$ ，酯输入 M^+ , $(M-60)^+$, $m/z61$ 等，醛为 $(M-18)^+$, $(M-43)^+$ 等。根据碳数多少，逐段输入检查，在荧光屏上显示质量色谱图，选取有用的谱峰打印出来进一步研究。(2)将认为有用的组分峰质谱图在屏幕上显示，如果特征明显，便打印出质谱图供研究。(3)将认为有用的组分扫描号输入计算机，进行谱库检索，取拟合度在 900 以上者，根据保留时间及综合信息，判断出有效组分。如茄黄斑螟性腺提取物有关谱图 1-3，确认图 1 中扫描号 1018 的组分为 16 碳烯醇乙酸酯。(4)打印出有用图谱，包括质量碎片离子相对强度，作进一步研究。根据国外文献报道，采用质谱三个碎片离子强度，可直接确定 C_{11} - C_{11} 单一不饱和醇及酯的双键位置⁽²⁾。由打印的质量碎片离子强度，计算出茄黄斑螟性腺提取物活性组分 #1018 质谱中 $m/z55$ 与 $m/z54$ 强度的比值及 $m/z61$ 强度值，发现它们与文献值十分吻合，见表 1，从而确定十六碳烯醇乙酸酯的双键在第 11 位⁽³⁾。(5)为慎重起见，我们还用微量臭氧反应产物的 CI 质谱进一步定双键位置^(4,5)，特征碎片离子为 $m/z229$ $(MH)^+$, 169 $(MH^+-CH_2COOH)^+$, 和 151 $(MH^+-CH_2COOH-H_2O)^+$ ，进一步确定 #1018 组分的双键在第 11 位。

表 1 $m/z55$ 与 $m/z54$ 之比及 $m/z61$ 强度

性信息素组分质谱	$m/z55/m/z54$	$m/z61$
测定值	2.35	8.11
文献值	2.33	8.10

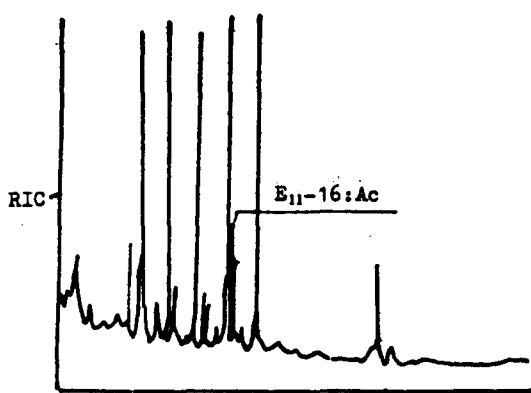


图 1 茄黄斑螟性腺提取物 RIC 图

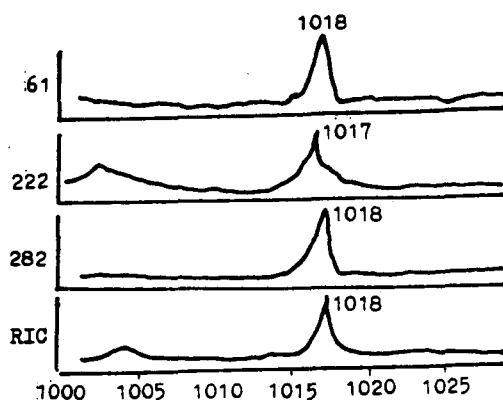


图 2 $m/z61, 222, 282$ (由 #1000-1030 区间质量色谱图)

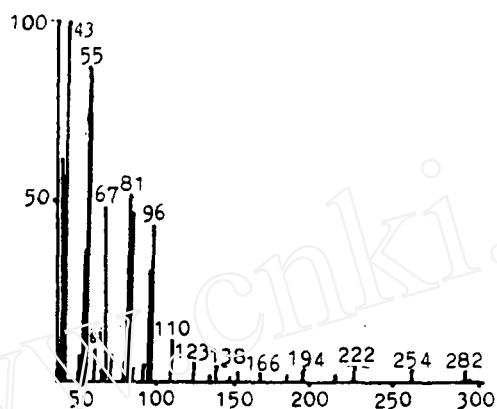


图3 #1018的质谱图

用类似的方法测出甘蔗条螟性信息素的化学结构,如图4与图5。

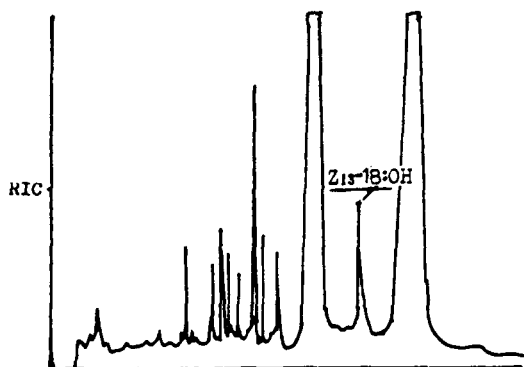


图4 甘蔗条螟性腺提取物醇段

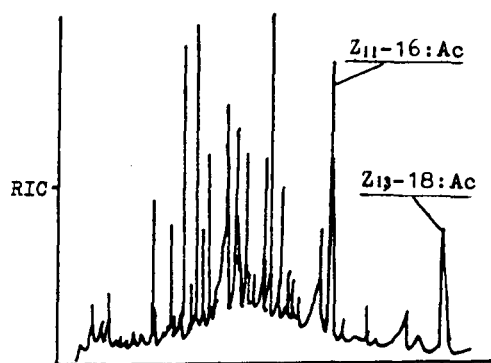


图5 甘蔗条螟性腺提取物酯段

小结:

1. 计算机数据处理系统在 GC/MS 测定昆虫性信息素化学结构中是必不可少的有力工具。
2. 昆虫性信息素化学结构鉴定的样品处理得越干净,越有利于鉴定,柱子使用的寿命也越长,反之,柱子分离效果明显下降,甚至分不开,且使组分质谱本底离子增多,给谱图检索和判别带来困难。
3. 处理数据时,尽量把总离子流色谱图分段放大进行处理,防止小组分漏检。
4. 需检索的样品量应尽量与建库时样品用量接近,条件也尽量一致,效果好时拟合系数可达 1000。

参 考 文 献

- [1] 杜家纬编著,昆虫信息素及其应用,中国林业出版社,221页(1988)
- [2] Ando Tetsu, Kishino Kenichi, Tatsuki Sabahiro, Takahashi Nobutaka, Agric Biol Chem., 44, 765(1980)
- [3] 于生棣等,分析测试通报,9(5), 60-62(1990)
- [4] Beroza M, Bierl B A, Anal Chem, 39, 1131(1967)
- [5] Nesbitt B F, Beever P S et al, J Chem Ecol. 5, 385(1980)

Computerized Data Processing in GC/MS Identification of Lepidopteral Insect Sex Pheromone Components

Yu Shengdi Yu Yongqing

(Jiangsu Institute of Ecomones, Jintan 213200, Jiangsu, PRC)

Received 1992 09 18

Abstract

Since the chemical structure of the lepidopteral insect sex pheromone is limited in a narrow range of carbon number and function group, unknown structures could be identified by checking the GC/MS data with those in database. Thus, Sex pheromone structures of lepidopteral insect were identified by the so called GC/MS/DS method.

Keywords: GC/MS/DS, sex pheromone, lepidoptera