



جمهوری اسلامی ایران

جهاد دانشگاهی

معاونت پژوهش و فناوری

عنوان طرح:

بومی سازی و تکمیل دانش فنی تولید فرومون مبارزه با آفت

کرم خراط درخت گردو

مسئول طرح: محمد هادی قاسمی

همکاران اصلی:

الهه بهلول بندی، مهدی ناصری

محل اجرای طرح:

سازمان جهاد دانشگاهی تهران

گروه پژوهشی شیمی کاربردی

دی ۱۴۰۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

مشخصات مسئول و همکاران طرح:

ردیف	نام و نام خانوادگی	مسئولیت در طرح	تخصص	رتبه	جمع کل نفر ساعت همکاری در طرح
۱	محمد هادی قاسمی	مسئول	دکتری - استادیار	۱۳	
۲	الهه بهلول بندی	همکار - آنالیز	دکتری - استادیار	-	
۳	رضا ثقفی	همکار - هماهنگی و پشتیبانی	کارشناسی ارشد	-	
۴	گودرز یاراحمدی	همکار - ارتباطات	کارشناسی ارشد	-	
۵	مهدی ناصری	همکار - سنتز	کارشناسی ارشد	-	
۶	رویا اکبرزاده	همکار - سنتز	دکتری	-	
۷	صنم بخشی	همکار - گیاه پزشکی	کارشناسی ارشد	-	

چکیده

در راهبردهای جدید مدیریت یکپارچه آفات، از مواد شیمیایی استفاده می‌شود که می‌توان با آن رفتار حشرات را دستکاری و کنترل کرد. این دسته از ترکیبات شامل بسیاری از مواد دافع و جاذب حشرات است. فرومون‌های حشرات ترکیبات طبیعی خاصی هستند که الزامات مدرن کنترل آفات را برآورده می‌کنند. راهبردهای تله‌گذاری انبوه و اختلال جفت‌گیری با استفاده از فرومون‌های جنسی، استفاده از حشره‌کش‌های معمولی را به میزان قابل‌توجهی کاهش داده است و در نتیجه مدیریت آفات پایدار و سازگار با محیط زیست را در محصولات کشاورزی فراهم می‌کند.

با در نظر گرفتن آفت هدف (کرم خراط-*Zeuzera pyrina*)، چرخه کامل فناوری فرومون شامل فازهای آزمایشگاهی (سنتز و آنالیز)، فرمولاسیون (تعیین مقدار بهینه اجزای فرومونی)، تهیه دیسپنسر (توزیع‌کننده فرومون) و تست‌های عملیاتی در مزارع می‌باشد. در این طرح، هر یک از مراحل فوق به صورت جداگانه مورد بررسی و کنکاش قرار گرفت.

فاز ۱: ما ابتدا ۳ جزء تشکیل‌دهنده فرومون جنسی کرم خراط را سنتز و آنالیز نمودیم. جزء اصلی ترکیب E2Z13-18Ac و دیگر اجزاء شامل E3Z13-18Ac و Z13-18Ac هستند که هر یک طی چندین مرحله سنتز، شناسایی (TLC) و خالص‌سازی (ستون کروماتوگرافی، استخراج با حلال)، به طور جداگانه تهیه شدند. شناسایی دستگاهی این مولکول‌های باارزش بالا، شامل $^{13}\text{CNMR}$ ، $^1\text{HNMR}$ ، FTIR بود. محصولات نهایی با تکنیک GC-MASS آنالیز شدند.

فاز ۲: سپس با بررسی‌های مطالعاتی مقالات و گزارشات، انواع فرمولاسیون‌های گزارش‌شده برای فرومون آفت کرم خراط بررسی گردید و از آن میان، ۲ فرمولاسیون Z1 و Z2 برای تست‌ها انتخاب شدند. فرمولاسیون Z1 با ترکیب درصد دوجزئی از ترکیبات E2Z13:E3Z13 - ۵ : ۹۵، و فرمولاسیون Z2 با ترکیب درصد سه‌جزئی از ترکیبات E2Z13:E3Z13:Z13 - ۱۸ : ۴ : ۷۸، تهیه شدند.

فاز ۳: انواع دیسپنسرها به لحاظ نوع، ابعاد، مواد شیمیایی تشکیل‌دهنده و میزان دسترسی و قابلیت تجاری‌سازی مورد مطالعه قرار گرفت. از میان انواع دیسپنسرها، لوورهای پلاستیکی دارای شرایط عملیاتی بهینه بود که به تعداد مورد نیاز تهیه شد. هم‌چنین جهت تعیین مقدار رهایش فرومونی دیسپنسرها، تست‌های

مورد نظر با استفاده از تونل باد انجام شد. سرعت وزش باد، دما، رطوبت، جنس دیسپنسر، ماده نگه‌دارنده و مقدار آن، از عوامل موثر بر نتایج تست‌های تونل باد هستند.

فاز ۴: جهت انجام تست‌های مزرعه‌ای، با مکاتبه با سازمان حفظ نباتات، دیسپنسرهای حاوی فرمولاسیون‌های Z1 و Z2 به استان‌های کرمان (شهرستان‌های بردسیر، بافت، رابر)، چهارمحال و بختیاری (شهرکرد و فرخ‌شهر)، و استان البرز (مهرشهر) ارسال گردید. به منظور بررسی وضعیت تله‌های فرومونی و نحوه پایش، بازدیدهای دوره‌ای از مناطق تحت پوشش در استان‌ها به عمل آمد. همچنین، با توجه به سنتز اجزای فرومونی کرم ساقه‌خوار برنج (*Chio Suppressalis walker*)، و پروانه زنبورمانند (*Synanthedon tabaniformis*) به عنوان بخشی از نتایج فاز آزمایشگاهی این طرح، تمام فعالیت‌های فوق در مورد فرومون کرم ساقه‌خوار برنج نیز صورت گرفت. پس از گردآوری نتایج و داده‌های تست مزرعه، نسبت به تحلیل آماری نتایج اقدام گردید. به منظور تکمیل نتایج این طرح و اخذ بازخوردهای اطمینان‌بخش از تکرارپذیری و همچنین تحلیل‌های جامع از انواع متغیرهای موجود در تست‌های مزرعه، انجام تست‌ها به مدت یک دوره دیگر الزامی است.

واژه‌های کلیدی: فرومون‌های جنسی، مدیریت تلفیقی آفات، کرم خراط، کرم ساقه‌خوار برنج، سنتز و آنالیز، فرمولاسیون، دیسپنسر.

فهرست

فصل ۱ راهبردهای جدید در کنترل آفات کشاورزی با استفاده از مواد شیمیایی	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۱-۲ ساختار شیمیایی فرومون‌ها	۵
۱-۳ مولکول‌های زیست عملکردی	۸
۱-۴ نتیجه‌گیری	۹
فصل ۲ فرومون‌های جنسی حشرات	۱۰
۲-۱ مقدمه	۱۱
۲-۲ مقاومت حشرات در برابر فرومون‌های جنسی	۱۶
۲-۳ کاربرد فرومون‌های جنسی حشرات	۱۷
۲-۴ تعامل بین فرومون‌ها و عوامل کنترل بیولوژیکی حشرات	۱۷
۲-۵ راهبردهای اساسی در استفاده از فرومون‌ها	۱۸
۲-۶ فعالیت فیزیولوژیکی و رفتاری فرومون‌ها	۲۴
۲-۷ روابط ساختار-فعالیت در فرومون‌ها	۲۷
۲-۸ مجتمع‌های فرومونی چند جزئی	۲۷
۲-۹ تست مزرعه	۲۹
۲-۱۰ کنترل آفات با استفاده از فرومون‌های جنسی	۳۰
2-11 مبارزه با آفت کرم خراط	۴۲
۲-۱۲ جرخه فناوری تولید فرومون در جهاد دانشگاهی	۴۸
۲-۱۳ راهبردها در سنتر فرومون‌ها	۵۱
2-14 نتیجه‌گیری	۵۵
فصل ۳ آزمایشگاهی	۵۷
۳-۱ مقدمه	۵۸
۳-۲ تهیه مواد و روش‌ها	۵۸
۳-۳ سنتر جزء ۱ ماده موثره فرومون کرم خراط (E2, Z13-octadecadienyl acetate)	۶۰
۳-۴ سنتر جزء ۲ ماده موثره فرومون کرم خراط (E3, Z13-octadecadienyl acetate)	۶۸
۳-۵ سنتر جزء ۳ ماده موثره فرومون کرم خراط (Z13-octadecadienyl acetate)	۷۶
۳-۶ بهینه‌سازی فرمولاسیون جهت انتشار فرومون منطبق با شرایط بومی	۸۱
۳-۷ راه‌اندازی تونل باد	۸۴
فصل ۴ تست مزرعه	Error! Bookmark not defined.
۴-۱ مقدمه	Error! Bookmark not defined.
۴-۲ تله‌های فرومونی	Error! Bookmark not defined.
۴-۳ آموزش و ترویج	Error! Bookmark not defined.
۴-۴ پیشنهادات	Error! Bookmark not defined.
منابع	۸۶

Error! Bookmark not defined. پیوست‌ها

فصل ۱

راهبردهای جدید در کنترل آفات کشاورزی با استفاده از مواد شیمیایی

۱-۱ مقدمه

از زمان اولین شناسایی فرومون جنسی پروانه کرم ابریشم در سال ۱۹۵۹، تحقیقات قابل توجهی در مورد شناسایی و کشف مکانیسم‌های فرومون جنسی صدها گونه حشره گزارش شده است. در دو دهه گذشته، تعداد مطالعات تحقیقاتی بر روی فرومون‌های جدید حشرات، بیوسنتز فرومون، نحوه عملکرد، مکانیسم‌های بویایی و عصبی محیطی و کاربردهای عملی آنها در مدیریت تلفیقی آفات افزایش چشمگیری داشته است. یک رویکرد بین رشته‌ای که از پیشرفت‌ها و تکنیک‌های جدید در شیمی تجزیه، اکولوژی شیمیایی، فیزیولوژی عصبی، ژنتیک و زیست‌شناسی تکاملی و مولکولی استفاده می‌کند، به ما کمک کرده تا مکانیسم‌های درک فرومون و کاربرد عملی آن در مدیریت آفات کشاورزی را بهتر درک کنیم [۱].

به منظور جلوگیری از آسیب‌های زیست‌محیطی ناشی از استفاده بی‌رویه از آفت‌کش‌ها و به دلیل کنترل‌های قانونی سختگیرانه در استفاده و تولید آنها، روش‌های کنترل آفات مبتنی بر حشره‌کش‌های بیولوژیکی و در نتیجه عمدتاً غیر سمی و بی‌ضرر برای محیط زیست، انتخاب شده‌اند. در این تکنیک‌های جدید، از مواد شیمیایی استفاده می‌شود که می‌توان با آن رفتار حشرات را دستکاری و کنترل کرد. این دسته از ترکیبات شامل بسیاری از مواد دافع و جاذب حشرات است. جاذب حشرات که تاکنون برای تشخیص حشرات استفاده شده است، اولین جایگزین‌های غیر سمی در حفاظت از گیاهان مدرن بودند. این دسته از مواد شامل مواد شیمیایی مانند اوژنول، متیل اوژنول و تعداد زیادی استر مانند فن اتیل پروپیونات، هپتیل بوتیرات، ۲،۴-هگزادی‌انیل بوتیرات، اکتیل بوتیرات و مانند آن می‌باشد.

نابودی مگس میوه مدیترانه‌ای در فلوریدا با استفاده از sec-بوتیل-۶-متیل-۳-سیکلو‌هگزن کربوکسیلات، نشان‌دهنده اهمیت جاذب حشرات در کنترل آفات است. ترکیباتی مانند ایمیدها، الکل‌ها، استرها، اترها و ترکیبات چندعاملی مانند ۱،۳-دیول‌ها، آمید استرها، هیدروکسی استرها و دی استرها متعلق به دسته‌ای از دافع حشرات که معمولاً مانند جاذب‌ها از طریق "برنامه‌های غربالگری" روی مواد شیمیایی مصنوعی کشف می‌شوند. آنها بیش از همه برای محافظت در برابر حشرات ناقل بیماری مانند مگس، پشه، شپش و کنه استفاده می‌شوند. "مختل‌کننده‌ها" از جفت‌گیری جلوگیری می‌کنند و در مهارکننده‌های فرومونی طبقه‌بندی می‌شوند.

علاوه بر این ترکیبات مصنوعی، یک سری مواد طبیعی وجود دارد که به عنوان مواد پیام‌رسان شناخته می‌شوند. اینها ارتباط شیمیایی بین حشرات منفرد را امکان‌پذیر می‌کنند [۳-۱] و بنابراین می‌توانند برای دستکاری حشرات نیز استفاده شوند. یک دسته از این ترکیبات که در ارگانسیم مولد فعال هستند، هورمون‌ها هستند. اولین ایده مورد توجه برای حفاظت از گیاه، هورمون‌های جوان حشرات (هورمون‌های لارو) هستند که پوست‌اندازی حشرات را کنترل می‌کنند. انواع مواد سنتزی از فعالیت هورمون‌های طبیعی نوجوانان فراتر رفته و ممکن است در آینده نقش مهمی در حفاظت از گیاهان داشته باشند.

در میان ترکیبات شیمیایی^۱ که بر افرادی غیر از ارگانسیم مولد اثر می‌گذارند، آنهایی هستند که بر گونه‌های دیگر اثر می‌گذارند (اثر بین گونه‌ای، آلو شیمیایی^۲ [۴]) و به آنهایی تقسیم می‌شوند که مزیت تطبیقی برای گیرنده دارند (کایرومون‌ها^۳) یا ساطع‌کننده (آلومون‌ها^۴) [۵]. رایحه‌های طعمه، رایحه میزبان و فاگوستیمولانت‌ها^۵ کایرومون هستند، در حالی که آلومون‌ها به آنهایی که دارای اثر متضاد هستند، مانند ترشحات دفاعی، دفع‌کننده‌ها، مواد هشداردهنده، مواد بازدارنده تغذیه، آنتی‌بیوتیک‌ها و سموم و آنهایی که دارای اثرات متقابل هستند، مانند رایحه گل، جاذبه‌های بین هم‌زیست‌ها و غیره تقسیم می‌شوند. سمیوشیمیایی‌های درون ارگانسیم، یعنی آنهایی که توسط افراد یک گونه ارسال و دریافت می‌شوند، فرومون نامیده می‌شوند. آنها در ارگانسیم فرد دریافت‌کننده، یا یک تغییر رفتار فوری ایجاد می‌کنند (فرومون‌های آزادکننده^۶) یا حالت غدد درون‌ریز آن را تغییر می‌دهند و در نتیجه پذیرش سیگنال‌های بعدی را تغییر می‌دهند (فرومون‌های آغازگر^۷) [۶]. گروه اول برای حشرات شامل مواد جاذب جنسی پروانه‌های ماده، مواد بوهای مختلف پروانه‌های نر، فرومون‌های جنسی و تجمعی سوسک‌ها، مواد هشداردهنده و فرومون‌های مورچه‌ها و موریه‌ها، مواد سیگنال حشرات اجتماعی و محرک‌های تخم‌گذاری است. در ارتباط با مواد شیمیایی، موادی را که بر این نوع ارتباط شیمیایی تأثیر می‌گذارند، تحت مهارکننده‌های فرومون، هم‌افزایی و

¹ Semiochemicals

² Allelochemicals

³ Kairomones

⁴ Allomones

⁵ Prey-scents, host-scents and phagostimulants

⁶ Releaser pheromones

⁷ Primer pheromones

مختل کننده‌ها طبقه‌بندی می‌گردد. تاکید اصلی در تحقیقات فرومون بر روی حشرات متمرکز است که بسیاری از آنها آفات خطرناک گیاهی هستند. تجمع آنها و مهم‌تر از همه فرومون‌های جنسی آنها وسیله‌ای غیررسمی [۷] برای دستکاری رفتار و کنترل گونه‌های خاص فراهم می‌کند. تکنیک‌های مختلفی برای استفاده از فرومون‌های جنسی در کنترل آفات وجود دارد [۸، ۹].

جذب‌کننده‌های فرار از غدد شکمی پروانه ماده ساطع می‌شوند. جذب‌کننده‌ها در فواصل زیاد منتشر می‌شوند و توسط حسگرهای بویایی در شاخک‌های پروانه‌های نر از همان گونه دریافت می‌شوند و نر را قادر می‌سازند ماده را پیدا کند و در نتیجه تولید مثل کند. این اثر برای فریب دادن پروانه‌های نر به تله‌های چسبنده حاوی فرومون‌های مصنوعی یا عصاره غدد شکمی ماده استفاده می‌شود. با این حال، مشخص است که به خصوص برای حشرات فعال در حال پرواز، بیش از ۹۰ درصد حشرات نر باید از بین بروند تا در نسل بعدی کاهش جمعیت قابل مشاهده ایجاد شود. بنابراین این تکنیک گرفتن مستقیم (به دام انداختن انبوه) فقط در کنترل آفات کاربرد محدودی دارد. تکنیک مانیتورینگ یا پیش‌آگاهی، یکی از راهبردهای امیدوارکننده است. در این مورد مانند تکنیک گرفتن، تله‌های طعمه‌دار که اکنون به صورت تجاری در دسترس هستند، در معرض دید قرار می‌گیرند و میزان تله‌گیری در فواصل زمانی کوتاه بررسی می‌شود. به این ترتیب تراکم جمعیت، آستانه آلودگی و دوره‌های پرواز حشرات، که به طور قابل توجهی بسته به شرایط آب و هوایی متفاوت است، تعیین می‌شود. سپس می‌توان زمان سم‌پاشی را دقیقاً تعیین کرد و دوز را به حداقل مقدار لازم محدود کرد. با استفاده از این فناوری که هم اکنون در جوامع توسعه‌یافته استفاده می‌شود، می‌توان استفاده از حشره‌کش‌های معمولی و در نتیجه بار سمی روی محیط را به شدت کاهش داد. برخی از سم‌پاشی‌هایی که قبلاً برای ایمن بودن ضروری بودند، اکنون می‌توانند کاملاً حذف شوند. یکی دیگر از امکان‌های استفاده از فرومون‌ها در حفاظت از گیاهان، تکنیک اخلاص در جفت‌یابی است. در این روش، ناحیه مورد نظر با فرومون مصنوعی آلوده می‌شود تا از جهت‌گیری حشره نر به ماده جلوگیری کند. معمولاً جذب‌کننده‌های جنسی در دوزهای میکروگرمی موثر هستند.

استفاده از بازدارنده‌های فرومون و مواد مختل‌کننده یک روش بسیار امیدوارکننده برای کنترل آفات است. بازدارنده به ماده‌ای گفته می‌شود که وقتی همراه با یک فرومون یا در کنار یک تله طعمه‌شده با فرومون قرار می‌گیرد، سرعت پرواز را به سمت منبع بو کاهش می‌دهد یا آن را به صفر می‌رساند. حتی یک جاذب جنسی مشخصه می‌تواند به عنوان یک مهار کننده در دوزهای بالا عمل کند. به عنوان مثال، (Z)-۵-دسنیل استات، فرومون جنسی پروانه شلغم^۱، با بارگیری طعمه $4-10 \times 5 \mu\text{g}/\text{trap}$ جذاب است، اما در غلظت‌های $1 \mu\text{g}/\text{trap}$ در تله کمتر مؤثر است [۱۰]. مختل‌کننده ترکیبی است که وقتی در هوای آزاد منتشر می‌شود، از انتقال اطلاعات شیمیایی بین جنسی جلوگیری می‌کند. این بدان معنی است که جهت‌گیری نرها به ماده‌ها را می‌توان با استفاده از مهارکننده‌ها یا مختل‌کننده‌های فرومون مانع شد و از تکثیر گونه جلوگیری کرد. یک مزیت اساسی این روش در خلوص ایزومری ترکیبات مورد استفاده نهفته است، که نسبت به فرومون‌های بسیار اختصاصی خلوص کمتری لازم است (کمپلکس‌های فرومونی چندجزئی).

۲-۱ ساختار شیمیایی فرومون‌ها

اگر کسی بخواهد فرومون‌های حشرات را به گروه‌هایی با توجه به ساختار شیمیایی آنها سازماندهی کند، فقط فرومون‌های جنسی لپیدوپترای ماده^۲، جذب‌کننده‌های جنسی، یک گروه همگن جداگانه را تشکیل می‌دهند. آنها تقریباً منحصرأ استات‌های تک‌الفین یا پلی‌الفین، الکل‌ها یا آلدئیدها هستند و در چندین بررسی مورد بحث قرار گرفته‌اند [۱۱]. بوهای مشخص شب‌پره نر، تجمع و فرومون‌های جنسی سوسک‌ها، رایحه‌های مورچه‌ها و موریانه‌ها و ترشحات هشداردهنده و مواد علامت‌دهنده حشرات اجتماعی از سوی دیگر طبقات ساختاری ناهمگن متشکل از هیدروکربن‌های آلیفاتیک و حلقوی، الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، استرها و غیره تشکیل می‌دهند. جاذبه‌های جنسی لپیدوپترا فقط توسط نرها تشخیص داده می‌شود. ماده‌ها معمولاً هیچ واکنش رفتاری نشان نمی‌دهند و در آزمایش‌های الکتروفیزیولوژیک (الکتروآنتنوگرافی، EAG) جاذبه‌ها هیچ تأثیری بر گیرنده‌های آنتن‌های ماده ندارند، مگر در غلظت‌های بسیار بالا. آنها در مقادیر زیر میکروگرمی برای

¹ *Agrotis segetum*

² female Lepidoptera

آنتن‌های نر مؤثر هستند و می‌توانند برای بررسی تأثیر تغییرات ساختاری سیستماتیک بر فعالیت الکتروفیزیولوژیکی و از این رو برای کمک به روشن شدن مکانیسم دریافت فرومون‌های حشرات استفاده شوند [۱۲]. فرومون‌های نر پروانه‌ها ممکن است ترکیبات معطری مانند بنزالدئید، بنزیل الکل، فنیل اتانول و فنیل استالدهید، آلدئیدهای آلیفاتیک، الکل‌ها، اسیدها، کتون‌ها یا ترکیبات ترپنوئیدی باشند (جدول ۱-۱). ماده‌ای با بوی نر که به دلیل ساختار شیمیایی خود برجسته است، ۲،۳-دی هیدرو-۷-متیل-۱-پیرولیزین-۱-اون است که به عنوان جزء اصلی در پروانه‌ها یافت می‌شود. این محصول متابولیکی از یک آکالوئید، که در غذای حشرات وجود دارد، آمادگی جفت‌گیری را در ماده‌ها القا می‌کند و پاسخ‌های EAG بالایی را در هر دو جنس می‌دهد [۱۳]. فرومون‌های تجمعی سوسک‌های پوست^۱ که توسط "سوسک‌های پیشگام" ترشح می‌شوند و پرواز انبوه را به سمت درختان میزبان مناسب هدایت می‌کنند (جاذبه ثانویه)، بیشتر از ترپن الکل‌ها و کتال‌های دو حلقه‌ای تشکیل شده‌اند که در غدد مکمل تولید می‌شوند. روده عقبی از طریق متابولیسم مواد میزبان (مانند ترپن‌های گیاهی). فرومون‌های اختصاصی جنسی گسترده سایر سوسک‌ها^۲ یک طبقه شیمیایی ناهمگن از ترکیبات متشکل از ترکیباتی مانند فنل، اسید والریک، اسیدهای غیراشباع، استرهای کربوکسیلیک، الکل‌ها و مشتقات سیکلوهاگزان هستند [۱۴]. مواد هشداردهنده مورچه‌ها ترکیبات شیمیایی هستند که در ناحیه لانه در موارد اختلال منتشر می‌شوند و باعث ایجاد فعالیت‌های حرکتی، رفتار پرخاشگرانه و بیشتر واکنش‌های رفتاری معمولی حشرات کارگر می‌شوند. نوع آزادسازی رفتار بستگی به غلظت فرومون متمایز دارد. این مواد شیمیایی می‌توانند در کنار فعالیت مواد هشداردهنده، در غلظت‌های کم جذابیت و همچنین در دوزهای بالاتر دفع کنند. آنها یک طبقه شیمیایی ناهمگن از ترکیبات را نشان می‌دهند، اغلب دارای فعالیت‌های عملکرد چندگانه هستند و توسط غده مندیبولار، غده فوق مقعدی، غده دوفور، روده عقبی یا غده سمی ترشح می‌شوند که وابسته به گونه مورچه است.

در میان فرومون‌های هشداردهنده مورچه‌ها که ممکن است در غدد فک پایین، غدد فوق مقعدی، روده عقبی، غدد دوفور یا غدد سمی تولید شوند، ترکیبات آلیفاتیک به شکل هیدروکربن‌ها، ترپنوئید آلدئیدها و الکل‌ها و

¹ Scolytidae

² Coleoptera

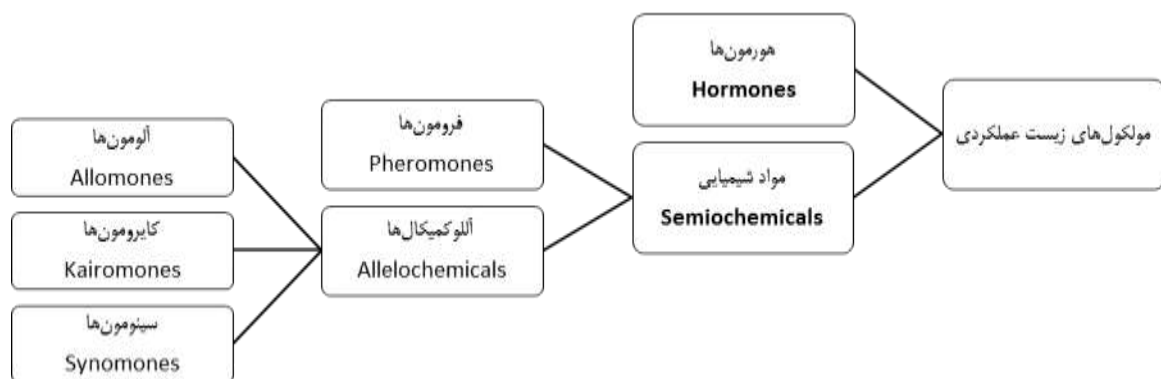
مهم‌تر از همه تعداد زیادی کتون وجود دارد. آنها رفتار پرخاشگرانه یا واکنش‌های هشداردهنده ایجاد می‌کنند، اما ممکن است در غلظت‌های دیگر اثرات جذاب یا دفع کنند [۱۵]. مواد دنباله‌دار توسط بسیاری از گونه‌های مورچه برای مشخص کردن مسیر از منبع غذا به لانه استفاده می‌شود. یکی از این موارد، متیل استر ۴-متیل پیرول-۲-کربوکسیلیک اسید، در مقادیر بسیار ناچیز از غده سمی جدا شده است [۱۶]. مواد دنباله‌دار شناسایی شده برای مورچه‌ها شامل یک هیدروکربن دی‌ترپن، سسکوی‌ترپن‌ها، دودکاترینول و اسید هگزانوئیک هستند. سیگنال‌های شیمیایی برای زنبورهای عسل، بسته به موقعیتی که در آن آزاد یا دریافت می‌شوند، عملکردهای متعددی را انجام می‌دهند. آنها شامل ماده ملکه، ۹-اکسو-(E)-۲-دکانوئیک اسید، ۱۰-هیدروکسی-(E)-۲-دکانوئیک اسید، ۲-هپتانون، ایزوپنتیل استات، ژرانیول، اسید ژرانیک، سیترال و ژرانیال می‌باشند.

جدول ۱-۱ مواد شیمیایی شناخته‌شده در حشرات به عنوان دافع یا جاذب

ردیف	ترکیبات شیمیایی
۱	آلکان‌ها: نونان، دکان، آندکان، دودکان، تری دکان، پنتادکان، هپتادکان، اکتادکان، نونادکان، دوکوسان، ۳-متیل آندکان، ۵-متیل اندکان
۲	آلکن‌ها: آندکن، دودکن، تری دکن، پنتادکن، هپتادکن، هپتادکادی ان، ۸-Z-هپتادکن، نونادکن
۳	کتون‌های اشباع شده: ۴-متیل هگزان-۳-اون، هپتان-۲-اون، ۲-متیل هپتان-۴-اون، ۴-متیل هگزان-۲-اون، ۲-متیل هپتان-۳-اون، ۲-متیل سیکلوپنتانون، ۱-Z-استیل-۲-متیل سیکلوپنتان، اکتان-۳-اون، ۶-متیل اکتان-۳-اون، نونان-۳-اون، دکان-۳-اون، آندکان-۳-اون، تری دکان-۲-اون، پنتادکان-۲-اون، هپتادکان-۲-اون، نونادکان-۲-اون، تترادکان-۳-اون، هگزادکان-۳-اون
۴	کتون‌های غیر اشباع: ۶-متیل-۵-هپتن-۲-اون، ۴،۶-دی متیل-۴-E-اکتن-۳-اون
۵	الکل‌های اشباع: ۴-متیل هپتان-۳-اول، اکتان-۳-اول، نونان-۳-اول، دکانول، آندکانول، دودکانول، هگزادکانول
۶	الکل‌های غیر اشباع: ۶،۲-دی متیل هپت-۵-ان-۱-اول، تترادکانول
۷	آلدئیدها: ۲-هگزانال، ۶،۲-دی متیل هپت-۵-انال، ۲-بوتیل ۲-اوکتانال، استالدئید
۸	اسیدها: اسید استیک، اسید پروپیونیک، اسید ایزووالریک، اسید ۴-هیدروکسی ۹-هگزادکنوئیک، ۴-هیدروکسی ۹-اکتادکنوئیک اسید، اسید فرمیک، ۴،۶-دی متیل ۲-E-هگزانوئیک اسید
۹	استرها: دسیل استات، آندسیل استات، دودسیل استات، تترادسیل استات، هگزادسیل استات، اکتادسیل استات، ۶-متیل سالیسیلات
۱۰	ترکیبات ترپنوئیدی: سیترال، سیترونلول، ژرانیول، فارنسن، ۲،۳-دی هیدروفارنزل، ژرانیل ژرانیول، ژرانیل سیترونلال، فارنسال، پرلین، فارنسیل استات، ژرانیل ژرانیول، سیترونلال
۱۱	ترکیبات هتروسیکلیک: آلکیل پیرازین‌ها

۳-۱ مولکول‌های زیست‌عملکردی

مولکول‌های زیست‌عملکردی ترکیباتی هستند که ویژگی‌های موجودات زنده مانند تمایز، رشد، دگردیسی، هموستاز، تجمع و تولید مثل را کنترل می‌کنند [۱۷]. هم مولکول‌های کوچک و هم درشت‌مولکول‌ها به عنوان مولکول‌های زیست‌عملکردی استفاده می‌شوند (شکل ۱-۱). مطالعات شیمیایی روی ویتامین‌ها، هورمون‌ها و آنتی‌بیوتیک‌ها در نیمه اول قرن بیستم شروع شد، در حالی که مطالعات روی مواد نیمه‌شیمیایی^۱ در اواسط قرن بیستم آغاز شد. هورمون‌ها، مولکول‌های زیست‌عملکردی که ترشح می‌شوند و به اندام هدف همان فرد منتقل می‌شوند. مواد نیمه‌شیمیایی مولکول‌های زیست‌عملکردی هستند که حاوی اطلاعات می‌باشند و این اطلاعات را بین افراد پخش می‌کنند (به آنها مواد سیگنال نیز می‌گویند). فرومون‌ها، مولکول‌های زیست‌عملکردی که برای ارتباط بین افراد در یک گونه استفاده می‌شود. آللوکیمیکالز، مولکول‌های زیست‌عملکردی هستند که برای ارتباط بین افراد متعلق به گونه‌های مختلف استفاده می‌شود.



شکل ۱-۱ مولکول‌های زیست‌عملکردی

آلومون‌ها مولکول‌های زیست‌عملکردی هستند که واکنش‌های سودمندی را برای تولیدکنندگان خود برمی‌انگیزند. کایرومون‌ها مولکول‌های زیست‌عملکردی هستند که واکنش‌های سودمندی را برای گیرنده‌های خود برمی‌انگیزند. سینومون‌ها مولکول‌های زیست‌عملکردی هستند که واکنش‌های سودمندی را هم برای تولیدکنندگان و هم برای گیرندگانشان برمی‌انگیزد.

¹ Semichemicals

۴- نتیجه گیری

راهبردهای مدرن استفاده از حشره کش های گران قیمت و مضر برای محیط زیست را کاهش می دهد. در مدیریت یکپارچه آفات، از مواد شیمیایی استفاده می شود که می توان با آن رفتار حشرات را دستکاری و کنترل کرد. بکارگیری مواد نیمه شیمیایی در راهبردهای جدید، مستلزم تلفیق علوم شیمی، زیست شناسی و کشاورزی است. اولین گام در کشف یک مولکول فرومون را مشاهده دقیق پدیده بیولوژیکی جذب حشرات به یکدیگر همراه با حدس و گمان در مورد علت آن تشکیل می دهد. مرحله دوم تحقیق، اثبات مشارکت مولکول فرومون در آن پدیده است. سپس، در مرحله سوم و حیاتی، جداسازی و آنالیز ساختار مولکول های فرومون مسئول این پدیده انجام می شود. شیمی دانان و زیست شناسان بیوسنتز، تجزیه زیستی و نحوه عملکرد مولکول فرومون را تشریح و آنالیز می کنند. از سوی دیگر، شیمی دانان سعی در سنتز آن ترکیب دارند. در نهایت، کاربرد مولکول فرومون در کشاورزی و سایر صنایع زیستی یا مراقبت های بهداشتی و پزشکی هدف کاربردی این تحقیق است. شیمی دانان، بسیاری از آنالوگ ها و مشتقات را سنتز می کنند و زیست شناسان اثرات بیولوژیکی آنها را ارزیابی می کنند. به لطف توسعه تکنیک های آنالیز و روش های جداسازی کارآمد، اکنون می توان ساختار یک مولکول زیست عاملی با کمتر از ۱ میلی گرم ماده را تعیین کرد. در پایان، مراحل این همکاری بین رشته ای در بکارگیری مواد نیمه شیمیایی در جدول ۱-۲ خلاصه شده است.

جدول ۱-۲ همکاری بین رشته ای در بکارگیری مواد نیمه شیمیایی

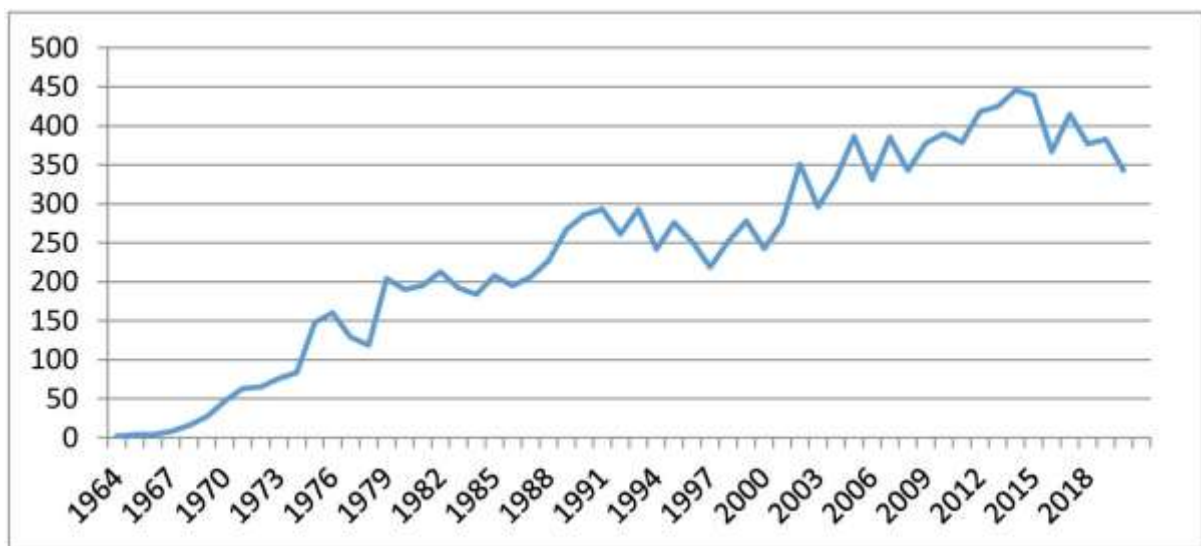
ردیف	ترکیبات شیمیایی	
۱	مشاهده پدیده بیولوژیکی جذب حشرات	زیست شناسان
۲	اثبات مشارکت مولکول های فرومون در آن پدیده	زیست شناسان
۳	جداسازی و آنالیز ساختار مولکول های فرومون	شیمی دانان
۴	شفاف سازی بیوسنتز، تجزیه زیستی و نحوه عملکرد مولکول های زیستی	شیمی دانان، زیست شناسان
۵	سنتز مولکول های زیست عملکردی	شیمی دانان
۶	تحقیقات کاربردی	شیمی دانان، زیست شناسان، مهندسين کشاورزی

فصل ۲

فرومون‌های جنسی حشرات

۲-۱ مقدمه

فرومون‌های جنسی سیگنال‌های شیمیایی هستند که توسط یک موجود زنده ساطع می‌شوند و باعث ایجاد پاسخ جنسی در عضوی از جنس مخالف همان گونه می‌شوند [۱۸]. از زمان مشخص شدن ساختاری اولین فرومون جنسی پروانه کرم ابریشم^۱ در سال ۱۹۵۹، بیش از ۶۰۰ گونه از فرومون‌های لپیدوپتران شناسایی شده است [۱۹]. ویژگی‌های اصلی آن‌ها، ویژگی‌های گونه‌ای، غیرسمی بودن برای پستانداران و دیگر موجودات مفید، فعالیت آن‌ها در مقادیر کم، و تخریب سریع در محیط به زودی به عنوان ابزاری امیدوارکننده برای کنترل آفات حشرات، تخمین جمعیت آفات، تشخیص ورود و پیشرفت آفات مهاجم، و حفظ گونه‌های در حال انقراض است [۲۰]. در واقع، در سال‌های اخیر موفق‌ترین کاربردهای عملی فرومون‌های جنسی در مدیریت تلفیقی آفات (IPM)^۲ نظارت بر جمعیت آفات، به دام انداختن انبوه، اختلال جفت‌گیری، و راهبردهای فشار کششی بوده است [۲۰]. تعداد مقالات منتشر شده در مورد این موضوعات در طول سال‌ها به ویژه در دو دهه گذشته به طور چشمگیری افزایش یافته است (شکل ۱-۲). در جدول ۱-۲، فرومون‌های جنسی آفات عمده ذکر شده است.



شکل ۱-۲ تعداد مقالات و منابع علمی در مورد فرومون‌های جنسی حشرات در منابع اطلاعاتی ۱۹۶۴-۲۰۲۰

¹ Bombyx mori

² Integrated Pest Management (IPM)

جدول ۱-۲ فرمون‌های جنسی از سال ۲۰۰۰ [۲۱]

تعداد مقالات	جنس	خانواده	ترتیب
194	<i>Helicoverpa</i>	Noctuidae	Lepidoptera
173	<i>Spodoptera</i>		
137	<i>Grapholita</i>		
128	<i>Cydia</i>		
72	<i>Plutella</i>		
63	<i>Ostrinia</i>		
61	<i>Bombyx</i>		
49	<i>Drosophila</i>	Drosophilidae	Diptera
42	<i>Chilo</i>	Pyralidae	Lepidoptera
41	<i>Lobesia</i>	Tortricidae	
40	<i>Agrotis</i>	Noctuidae	
37	<i>Bactrocera</i>	Tephritidae	Diptera
36	<i>Planococcus</i>	Pseudococcidae	Hemiptera
36	<i>Lymantria</i>	Lymantriidae	Lepidoptera
35	<i>Holotrichia</i>	Scarabaeidae	Coleoptera
33	<i>Tuta</i>	Gelechiidae	Lepidoptera
30	<i>Ectropis</i>	Geometridae	
29	<i>Dendrolimus</i>	Lasiocampidae	
26	<i>Lutzomyia</i>	Psychodidae	Diptera
25	<i>Synanthedon</i>	Sesiidae	Lepidoptera
25	<i>Blattella</i>	Blatteidae	Blattodea
25	<i>Agrilus</i>	Buprestidae	Coleoptera
24	<i>Pyrausta</i>	Crambidae	Lepidoptera
23	<i>Phyllocnistis</i>	Gracillariidae	
22	<i>Hyphantria</i>	Erebidae	
21	<i>Pseudococcus</i>	Pseudococcidae	Hemiptera
21	<i>Plodia</i>	Pyralidae	Lepidoptera
18	<i>Cnaphalocrocis</i>	Crambidae	
18	<i>Choristoneura</i>	Tortricidae	
18	<i>Apolygus</i>	Miridae	Hemiptera

فرومون‌های جنسی عمدتاً توسط ماده‌ها تولید می‌شوند و به‌عنوان ترکیبات جذب‌کننده برای نشان دادن حضور شرکای بالقوه جفت‌گیری و وضعیت باروری آنها استفاده می‌شوند. فرومون‌های جنسی شامل فرومون‌های جذب‌کننده جنسی هستند که حرکات معطوف به باد را به فرد هم‌نوع القا می‌کنند، و فرومون‌های خواستگاری، که انواع واکنش‌های نزدیک را در شریک حشره ایجاد می‌کنند [۲۲]. از زمان اولین کشف فرومون، پیشرفت سریع روش‌های توسعه یافته برای شناسایی فرومون‌های جدید، عمدتاً GC-MS، GC، NMR، تکنیک‌های الکتروفیزیولوژیک مانند الکتروآنتنوگرافی (EAG)^۱، شناساگر کروماتوگرافی گازی جفت‌شده با الکتروآنتنوگرافی (GC-EAD)^۲، ضبط‌های تک حسی (SSR)^۳ و GC-SSR جفت‌شده^۴، امکان شناسایی هزاران ترکیب را به عنوان فرومون جنسی حشرات فراهم کرده است. جدول ۲-۲ حاوی اجزای فرومون جنسی جدید است که اخیراً از آفات حشرات طی سال‌های ۲۰۱۰-۲۰۲۰ شناسایی شده‌اند [۲۱]. علاوه بر این، یک رویکرد بین رشته‌ای شامل پیشرفت‌هایی در شیمی تحلیلی، فیزیولوژی عصبی، ژنتیک و زیست‌شناسی مولکولی، درک ما از ارتباطات شیمیایی حشرات و رفتار را تا سطح مدارهای عصبی گسسته بهبود بخشیده است.

فرومون‌های جنسی حشرات عموماً ترکیبی از دو یا چند ترکیب هستند و تنها در موارد معدودی، یک ماده شیمیایی، معمولاً جزء اصلی، برای جذب هم‌نوعان و جفت‌گیری کارآمد است [۲۳]. لوفستد و همکاران [۲۴] انواع مختلفی از فرومون‌های پروانه را بر اساس تولید، ساختار شیمیایی و منشأ بیوسنتزی گزارش کرده‌اند. فرومون‌های نوع I، استات‌ها، الکل‌ها و آلدئیدهای تک غیراشباع یا غیراشباع هستند که با تعداد ۱۸-۱۰ کربن تشکیل می‌شوند که ۷۵٪ از تمام اجزای فرومون جنسی شناخته شده شب‌پره‌ها را شامل می‌شوند. فرومون‌های نوع II، هیدروکربن‌های چند غیراشباع با زنجیره مستقیم و مشتقات اپوکسید مربوطه با تعداد کربن ۲۵-۱۷ هستند و حدود ۱۵ درصد از فرومون‌های شب‌پره گزارش شده را تشکیل می‌دهند. علاوه بر انواع I و II، لوفستد و همکاران [۲۴] این طبقه‌بندی را با تعریف دو نوع فرومون دیگر ۰ و III گسترش داد.

¹ Electroantennography (EAG)

² Coupled gas chromatography/electroantennographic detection (GC-EAD)

³ Single sensillum recording (SSR)

⁴ Combined gas chromatography and single sensillum recording (GC-SSR)

جدول ۲-۲ اجزای فرومون جنسی جدید که اخیراً از آفات حشرات شناسایی شده‌اند (۲۰۲۰-۲۰۱۰) [۲۱].

Insect	Pheromone Components
<i>Diaphania glauculalis</i> (Lepidoptera: Crambidae)	(E)-11-hexadecenal, (E,E)-10,12-hexadecadienal
<i>Conogethes pluto</i> (Lepidoptera: Crambidae)	(E)-10-hexadecenal, (Z)-10-hexadecenol, (E)-10-hexadecenol, (E,E)-10,12-hexadecadienal, (Z,Z,Z)-3,6,9-tricosatriene
<i>Trichophysetis cretacea</i> (Lepidoptera: Crambidae)	(Z)-11-hexadecenyl acetate, (Z)-11-hexadecenol, (Z)-11-hexadecenol
<i>Hyalopterus pruni</i> , <i>Brachycaudus helichrysi</i> (Hemiptera: Aphididae)	(4aS,7S,7aR)-nepetalactone, (1R,4aS,7S,7aR)-nepetalactol
<i>Synanthedon vespiformis</i> (Lepidoptera: Sesiidae)	(E,Z)-3,13-octadecadienyl acetate, (Z,Z)-3,13-octadecadienyl acetate
<i>Epiphyas postvittana</i> (Lepidoptera: Tortricidae)	(E)-11-tetradecenyl acetate, (E,E)-9,11-tetradecadienyl acetate, (E)-11-tetradecenol, (E)-11-hexadecenyl acetate
<i>Spodoptera exigua</i> (Lepidoptera: Noctuidae)	(Z,E)-9,12-tetradecadienyl acetate, (Z)-9-tetradecenyl acetate, (Z)-11-hexadecenyl acetate, (Z,E)-9,12-tetradecadienol, (Z)-9-tetradecenol, (Z)-11-hexadecenol
<i>Parcoblatta lata</i> (broad wood cochroach)	(Z,Z)-3,13-dodecadienolide
<i>Dociostaurus maroccanus</i> (Moroccan locust)	(R,R)-(Z)-3,7,11,15-tetramethyl hexadec-2-enal, (R,R)-(E)-3,7,11,15-tetramethyl hexadec-2-enal
<i>Delottococcus aberiae</i> (Hemiptera: Pseudococcidae)	(4,5,5)-(trimethyl-3-methylenecyclopent-1-en-1yl)methyl acetate
<i>Coryphodema tristis</i> (Lepidoptera: Cossidae)	(Z)-9-tetradecenyl acetate, (Z)-9-tetradecenol, tetradecyl acetate
<i>Rhagoletis batava</i> (Diptera: Tephritidae)	(-)- δ -heptalactone
<i>Callosamia promethea</i> (Lepidoptera: Saturniidae)	(E,E,Z,Z)-4,6,11,13-hexadecatetraenal
<i>Leptopilina heterotoma</i> (Hymenoptera: Figitidae)	(-)-iridomyrmecin
<i>Dendrolimus tabulaeformis</i> (Lepidoptera: Lasiocampidae)	(Z,E)-5,7-dodecadienyl acetate, (Z,E)-5,7-dodecadienol, (Z,E)-5,7-dodecadienyl propionate
<i>Monema flavescens</i> (Lepidoptera: Limacodidae)	(E)-7,9-decadienol, (E)-8-decenol
<i>Oebalus poecilus</i> (Heteroptera: Pentatomidae)	(1S,4R,1 ⁰ S)-4-(1 ⁰ ,5 ⁰ -dimethylhex-4 ⁰ -enyl)-1methylcyclohex-2-en-1-ol
<i>Tibraca limbativentris</i> (Hemiptera: Pentatomidae)	(3S,6S,7R)-1,10-bisaboladien-3-ol, (3R,6S,7R)-1,10-bisaboladien-3-ol

فرومون‌های نوع III شامل هیدروکربن‌های اشباع و غیراشباع هستند که ممکن است دارای یک یا چند شاخه متیل جانبی باشند. فرومون‌های نوع ۰ به نوبه خود از متیل کرینول‌ها و متیل کتون‌های زنجیره کوتاه تشکیل شده‌اند و اخیراً در برخی گونه‌ها^۱ یافت شده‌اند. گروه دیگری از فرومون‌ها که شامل استرهای پروپیونات الکل‌های ثانویه، الکل‌های ثانویه متیل شاخه، متیل کتون‌های شاخه متیل، و زنجیره مستقیم (Z)-۷-آلکن-۱۱-اون هستند را نمی‌توان در هیچ یک از گروه‌های فرومون نوع ۰ تا III طبقه‌بندی کرد. زیرا ساختار آنها به وضوح به هیچ یک از آن طبقه‌بندی‌ها از نظر بیوسنتزی مرتبط نیست [۲۴].

ساختار شیمیایی فرومون‌ها بسیار متنوع است. بنابراین، بسیاری از آنها هیدروکربن‌ها، الکل‌ها، استرها، اپوکسیدها، آلدئیدها، کتون‌ها، لاکتون‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک، ایزوپرنوئیدها و تری‌اسیل‌گلیسریدها هستند [۲۵]. این تنوع ساختاری کلیدی برای ویژگی فرومون است، اما در تعدادی از گونه‌های لپیدوپترا^۲، ترکیب مناسبی از اجزای فرومون در نسبت خاص، گونه‌های فرومون را خاص می‌کند. در این گزارش، ما یک به‌روزرسانی از آخرین پیشرفت‌های فرومون‌های جنسی حشرات را ارائه می‌کنیم که به‌عنوان ابزارهای مفید و بی‌خطر برای محیط‌زیست برای مدیریت آفات کشاورزی در برنامه‌های مدیریت تلفیقی آفات^۳ شامل مکانیسم‌های درک فرومون، تعامل با عوامل کنترل بیولوژیکی، تشخیص خودکار و مقاومت گزارش شده‌اند. اجزای فرومون جنسی ترکیبات غیراشباع زنجیره مستقیم با تعداد کربن ۱۰-۱۸ در زنجیره جانبی با یک گروه عاملی اکسیژن‌دار هستند. در بسیاری از گونه‌های لپیدوپترا، تولید فرومون جنسی توسط نوروپتید فعال‌کننده بیوسنتز فرومون (PBAN)^۴ تنظیم می‌شود، یک هورمون عصبی که از گانگلیون زیر مری منشا گرفته و به داخل همولنف رها می‌شود تا مستقیماً بر روی غده فرومون (PG) عمل کند [۲۶]. در مرحله اول بیوسنتز فرومون، کربوکسیلاسیون استیل کوآ به مالونیل کوآ توسط ACC کاتالیز می‌شود و به دنبال آن عمل سنتز اسید چرب که منجر به تولید اسیدهای چرب اشباع می‌شود (C16:0 و C18:0) [۲۷].

¹ Eriocraniidae, caddisflies (Trichoptera)

² Lepidoptera

³ Integrated Pest Management (IPM)

⁴ pheromone biosynthesis-activating neuropeptide (PBAN)

۲-۲ مقاومت حشرات در برابر فرومون‌های جنسی

تا به امروز، تنها چند گزارش در مورد وجود مقاومت حشرات به فرومون‌های جنسی وجود دارد. اولین گزارش در مورد پتانسیل مقاومت در برابر فرومون‌ها برای پروانه کرم غوزه صورتی توسط هاینز و همکارانش [۲۸] شرح داده شد. گزینه‌های جایگزین مدرن برای جلوگیری از ایجاد مقاومت در برابر فرومون‌های جنسی وجود دارد. از سوی دیگر، از آنجایی که اختلال در جفت‌گیری با استفاده از فرومون‌های مصنوعی باعث مرگ و میر حشرات نشد، احتمال بروز مقاومت وجود نداشت. هاینز و بیکر [۲۹] بیان کردند که تغییر جزئی در انتشار فرومون در حشرات نشان دهنده مقاومت موثر در برابر فرومون‌های مختل کننده است. استفاده از مواد مختل کننده جفت‌گیری برای کنترل جمعیت با این حال، برای کیفیت ترکیب و اختلال جفت‌گیری (MD) [۳۰]، مقدار بیشتری از فرومون‌ها نسبت به مطالعات قبلی استفاده شده است.

اولین نمونه مقاومت روی یکی از آفات عمده چای ژاپن، پروانه کوچک‌تر برگ ریز چای ثبت شد [۳۱]. نویسندگان متوجه شدند که استفاده از (Z)-۱۱-تترادکنیل استات به عنوان مختل کننده جفت‌گیری به مدت چهار سال باعث ایجاد درصد اختلال در صیدهای تله فرومونی ۹۶٪ شد، اما ۱۴ تا ۱۶ سال بعد درصد شکارها کمتر از ۵۰٪ شد. علاوه بر این، استفاده از این ترکیب در سایر مزارع چای که قبلاً تیمار نشده بودند، اختلالی بالاتر از ۹۹٪ ایجاد کرد. این نتایج نویسندگان را به اصطلاح «مقاومت» برگ‌پرنده در برابر (Z)-۱۱-تترادکنیل استات آورد. در آزمایشات جدید، استفاده از ترکیب فرومون ۴ جزئی حشره (۲:۴:۳۱:۶۳ مخلوط 9-(Z)-تترادکنیل استات، 11-(Z)-تترادکنیل استات، 11-(E)-تترادکنیل استات و ۱۰-متیل دودسیل استات) برای ایجاد اختلال در جمعیت مقاوم باعث اختلال ۹۹ درصدی و کاهش رشد لارو شد [۳۱].

تاباتا و همکاران [۳۲] متوجه شدند که نرها مقاوم به طعمه‌هایی با نسبت انحراف قابل توجهی از اجزای فرومون جذب می‌شوند: ۷۲٪ به مخلوط فاقد (Z)-۱۱-تترادکنیل استات پاسخ دادند که برای رفتار پاسخ نرهای حساس ضروری است. برای جلوگیری از این مقاومت، نویسندگان گونه جدیدی از حشرات مقاوم را با پرورش افراد مقاوم در مزرعه با این فرومون برای بیش از ۷۰ نسل توسعه دادند [۳۳]. نرهای جدید می‌توانند حتی در

¹ Mating Disruption (MD)

حضور ۱ میلی گرم در لیتر از اختلال کننده، پاسخ دهند و با هموعان خود ارتباط برقرار کنند. علاوه بر این، ترکیب فرومون جنسی تولید شده و منتشر شده توسط ماده‌ها در مقایسه با ماده‌های حساس به MD تغییری نکرده است.

۲-۳ کاربرد فرومون‌های جنسی حشرات

بسیاری از روش‌های مرسوم با استفاده از مواد شیمیایی خطرناک برای مدیریت آفات حشرات به دلیل اثرات نامطلوب آنها بر محیط زیست و سلامت انسان ممنوع شده‌اند. برای غلبه بر اثر منفی مواد شیمیایی مصنوعی، بسیاری از محققان بر نیاز به توسعه و فرموله کردن روش‌های کشاورزی سازگار با محیط زیست و خاص‌تر برای IPM تاکید کرده‌اند [۳۴]. ویژگی‌های خاص فرومون‌های حشرات، کاربردهای بالقوه آنها را به عنوان تنظیم‌کننده‌های رفتاری سازگار با محیط زیست در کشاورزی تعیین می‌کند. از یک طرف، فرومون‌های جنسی ترکیبات خاص گونه‌ای هستند که بالقوه در نظارت بر جمعیت و به دام انداختن انبوه استفاده می‌شوند. از سوی دیگر، فرومون‌ها پیام رسانی‌های شیمیایی بین حشرات بالغ نر و ماده هستند که با آن یک جنس به شرکای جنسی خود تمایل و تمایل به جفت‌گیری را نشان می‌دهد و به استفاده بالقوه در اختلال جفت‌گیری اشاره می‌کند. در اوایل دهه ۱۹۷۰-۱۹۸۰، مطالعات تحقیقاتی برای تأیید کاربرد عملی احتمالی فرومون‌ها در نظارت بر جمعیت آفات، به دام انداختن انبوه، اختلال جفت‌گیری و راهبردهای فشار کشش انجام شد.

۲-۴ تعامل بین فرومون‌ها و عوامل کنترل بیولوژیکی حشرات

فقط چند مطالعه جدید در مورد استفاده ترکیبی فرومون‌ها و باکتری‌ها در برابر آفات حشرات کشاورزی موجود است. روغن‌های گیاه‌شناسی روی جفت‌گیری حشرات، و توانایی نفخ لارو در انواع مختلف آرد تیمار شده با یک ارگانیزم باکتریایی جدا شده از خاک. موفقیت جفت‌گیری با روغن‌های گیاهی به تنهایی بیشتر بود اما با قرار گرفتن در معرض فرومون به تنهایی یا همراه با روغن‌های گیاهی کاهش یافت [۳۵]. برای اولین بار، رن و همکاران [۳۶] تأثیر همزیستی‌های میکروبی را بر فرومون‌های حشرات برجسته کرد و نمونه‌ای از تولید

مستقیم باکتریایی فرومون‌ها در حشرات را ارائه داد. باکتری نقش اساسی در تولید فرومون‌های جنسی ایفا می‌کند.

۵-۲ راه‌بردهای اساسی در استفاده از فرومون‌ها

۲-۵-۱ پایش^۱

یکی از گسترده‌ترین و موفق‌ترین کاربردهای فرومون‌های جنسی در تشخیص و پایش جمعیت آفات^۲ است. سیستم‌های پایش بر اساس رابطه بین صید تله و جمعیت آفت یا خسارت ناشی از گونه آفت است. تعداد صیدهای نر برای تعیین آستانه برای تصمیم‌گیری در مورد زمان اقدامات نهایی بسیار حائز اهمیت است. فرومون‌های جنسی برای ارزیابی صیدهای تله بسیار مفیدند، زیرا در هنگام تشخیص سطح پایین جمعیت حشرات بسیار حساس هستند و برای گونه‌های خاص به کار می‌روند. این ویژگی‌ها همچنین امکان شناسایی و بررسی گونه‌های مهاجم را می‌دهد و به تولیدکنندگان اجازه می‌دهد تا کاربردهای حشره‌کشی به موقع انجام دهند و در نتیجه هزینه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی را کاهش دهند. عواملی از جمله طراحی تله (به عنوان مثال، نوع، رنگ، ارتفاع)، محل تله، نوع توزیع‌کننده^۳، دوز و خلوص فرومون، و شرایط محیطی در طول دوره تله می‌تواند بر صید نر توسط تله‌های طعمه‌دار فرومونی تأثیر بگذارد [۳۷]. علاوه بر این، داشتن دانش کافی از بیولوژی آفت و پراکنش جغرافیایی آفت ضروری است. برای نظارت، تله‌های فرومونی در حال حاضر برای طیف وسیعی از آفات حشرات در دسترس هستند.

برای پایش یک آفت مهاجم شبدر قرمز در کانادا، آزمایش‌های مزرعه‌ای برای بهینه‌سازی چندین ویژگی تله طعمه‌شده با فرومون انجام شد [۳۷]. نوع بستر مورد استفاده برای آزادسازی فرومون و سن فریب‌ناپذیری بر صید تله نداشت. با این حال، گرفتن پروانه در تله‌های سبز غیر اشباع به طور قابل توجهی بالاتر از تله‌های دیگر بود و نویسندگان استفاده از آنها را با طعمه‌های سپتوم لاستیکی خاکستری یا قرمز توصیه کردند.

¹ Monitoring

² Detection and monitoring of pest populations

³ Dispenser

در مطالعاتی که به منظور نظارت بر حضور کرم ریشه موز در مزارع موز جزیره گوام، فرومون تجمعی تولید شده توسط نر در بسته‌های فریب حاوی ۹۰ میلی گرم فرومون استفاده شد [۳۸]. تله‌های زمینی نسبت به تله‌های شیب دار و دام برتری داشتند و تله‌های قهوه‌ای برای حشرات جذاب تر از تله‌های رنگی دیگر بودند. علاوه بر این، تله‌های زمینی که در سایه سایبان قرار داشتند، مؤثرتر از تله‌هایی بودند که در زیر نور خورشید قرار می‌گرفتند.

در مطالعات نظارت بر شپشک برگ نخود عوامل متعددی که به طور بالقوه می‌توانند بر نرخ گرفتن تله‌های طعمه شده با فرومون تأثیر بگذارند در نظر گرفته شدند [۳۹]. لوور حاوی ۱۰ میلی گرم فرومون بود و ماده فعال را با ۰٫۱ میلی گرم در روز ساطع می‌کرد. تله‌های دام و رمپ طعمه‌دار با فرومون به‌طور قابل‌توجهی بزرگسالان بیشتری را نسبت به تله‌های زمینی و دلتا و تله‌های دام حاوی سپتوم‌های لاستیکی خاکستری نسبت به تله‌هایی که با فرمول‌های غشایی طعمه‌گذاری شده بودند، افراد بالغ بیشتری را گرفتار کردند. اخیراً، اثرات جریان هوا بر محل میزبانی بزرگسالان پسیل مرکبات، و کارایی به دام انداختن صفحه تله‌دار زرد سوراخ شده بررسی شده است. مشخص شد که جریان هوا بر حرکت بزرگسالان پسیل و سرعت گرفتن تله تأثیر می‌گذارد. تعداد گرفتن با صفحه زرد سوراخ ۴۵٫۴۱٪ بود، به طور قابل‌توجهی بیشتر از صفحه تله زرد غیر سوراخ (۲۱٫۶۷٪) بود. این نتایج نشان داد که استفاده از دستگاه تله قابل جریان هوا طعمه‌گذاری شده با فرومون‌های جنسی برای پایش گونه‌های خاصی از آفات مهم است.

۲ - ۵ - ۲ تله‌گذاری انبوه

تله انبوه^۱ یک راه‌برد کنترل مستقیم است که از تعداد زیادی تله فرومونی برای کاهش تراکم جمعیت گونه‌های هدف و/یا آسیب آفت استفاده می‌کند [۴۰]. در مقایسه با اختلال جفت‌گیری، به دام انداختن انبوه آفت زمانی کارآمدتر است که هر دو روش کنترل دارای تعداد مساوی از منابع فرومونی باشند [۴۱]. این به این دلیل است که اختلال جفت‌گیری فقط جست‌وجوی جنسیت را به تاخیر می‌اندازد، در حالی که تله‌ها آنها را به طور نامحدود به تاخیر می‌اندازند. به دام انداختن انبوه به ویژه در کنترل شپشک‌های بزرگ در محصولات گرم‌سیری

¹ Mass trapping

مانند نخل روغنی، نخل، چنار و موز موفق بوده است. به نظر می‌رسد که عوامل بیولوژیکی کلیدی برای موفقیت، عمر نسبتاً طولانی و سرعت تولید مثل کند شپشک‌ها و این واقعیت است که فرومون‌های تجمع هر دو جنس را جذب می‌کنند. در مورد فرومون‌های جنسی که فقط یک جنس را جذب می‌کنند، به‌رغم برخی پروژه‌های بزرگ‌تر که میلیاردها نفر را جمع‌آوری می‌کنند، به دام انداختن انبوه عموماً کمتر مؤثر است [۴۱]. عوامل متعددی مانند طراحی و تراکم تله، سطح جمعیت، زیست‌شناسی آفت هدف، جداسازی و خطر مهاجرت می‌توانند بر موفقیت برنامه تأثیر بگذارند [۴۲]. ترکیب فرومونی آفت هدف و هزینه تولید آن نیز ممکن است برای یک کنترل اقتصادی امکان‌پذیر با به دام انداختن انبوه بسیار مهم باشد. علاوه بر این، هزینه تله‌ها و کار دستی مورد نیاز برای استقرار آنها باید از نظر اقتصادی با سایر روش‌های کنترل رقابتی باشد. یکی دیگر از عواملی که می‌تواند بر امکان به دام انداختن انبوه تأثیر بگذارد، نیاز به استفاده از مقدار زیادی فرومون است که ممکن است مقرون به صرفه نباشد. این نکته بسیار مهم است که تله‌ها باید ۸۰ تا ۹۵ درصد نرها را بگیرند تا به طور مؤثر جمعیت را کاهش دهند [۴۳].

به دام انداختن انبوه علیه بسیاری از آفات از جمله آفت کرم خراط نیز استفاده شده است [۴۴]. به دام انداختن انبوه علیه اِبسِلوتا میریک^۱، که یک تهدید بزرگ برای گوجه فرنگی در سراسر جهان است، با استفاده از تله‌های خانگی (سیلندرهای پلاستیکی شفاف) یا تله‌های آب فریب داده شده با یک توزیع کننده فرومون جنسی [۴۵] اجرا شده است. تله‌ها زمانی که در نزدیکی سطح زمین قرار می‌گیرند بیشترین تأثیر را دارند و در حالت ایده آل باید با ۰٫۵ میلی گرم فرومون پر شوند. استفاده از ۴۸ تله در هکتار نسبت به تیمار حشره‌کش‌های معمولی آسیب برگ را مؤثرتر کاهش داد.

به دام انداختن انبوه آفت سوردیدوس^۲ با تله‌های دام طعمه‌دار با فرومون و آفت متاماسیوس^۳ با تله‌های طعمه‌شده با فرومون-نیشکر در کرت‌های تجاری موز انجام شد. نرخ جذب سوردیدوس و متاماسیوس بیش از ۷۵٪ کاهش یافت و آسیب ذرت توسط ۶۱-۶۴٪ در قطعه به دام انداختن کاهش یافت. علاوه بر این، وزن

¹ T. absoluta Meyrick (Lepidoptera: Gelechiidae)

² C. sordidus (Germar) (Coleoptera: Curculionidae)

³ Metamasius hemipterus (Coleoptera: Curculionidae)

دسته موز نسبت به کرت‌های شاهد ۲۳ درصد افزایش یافت. تخمین زده شد که افزایش در ارزش محصول به دست آمده حدود ۴۲۴۰ دلار در سال در هکتار بود، در حالی که هزینه آزمایش تقریباً ۱۸۵ دلار در سال در هکتار بود [۴۶]. به دلیل تأثیر اقتصادی شب‌پره بر جنگل‌های کاج و جنگل‌های جنگلی، کنترل پروانه پره‌ای با تله‌گیری انبوه طی سال‌ها دنبال شده است. در سال ۲۰۱۵، مارتین [۴۷] گزارش داد که حداقل ۴ تله قیفی طعمه‌گذاری شده با ۱ میلی گرم فرومون 13-(Z)-هگزادسن-۱۱-اینیل استات برای مؤثر بودن در یک مکان کوچک و ۶ تله در هکتار در بزرگ ضروری است.

۲- ۵- ۳ اختلال در جفت‌گیری

اختلال در جفت‌گیری (MD)^۱ یک راه‌برد مبتنی بر نفوذ محصول با فرومون جنسی مصنوعی است تا ارتباط شیمیایی بین جنس‌ها را مختل کند و در نتیجه از جفت‌گیری جلوگیری کند. تا به امروز، اختلال در جفت‌گیری توسعه‌یافته‌ترین فناوری مبتنی بر فرومون برای کنترل مستقیم آفات شب‌پره است [۴۸]. خاص بودن گونه و سمیت کم کاربردهای فرومون باعث شده است که اختلال در جفت‌گیری ابزاری قابل اعتماد برای استفاده در برنامه‌های منطقه‌ای برای کنترل آفات حشرات و مدیریت گونه‌های مهاجم در نظر گرفته شود. میکروکپسوله‌سازی، کاربرد دستی، توزیع‌کننده‌های هوایی، و فرمول‌های ماتریس (SPLAT، فرومون تخصصی و فناوری کاربرد فریب)^۲، برای انتشار فرومون استفاده شده‌اند. در حالت ایده‌آل، توزیع‌کننده‌ها باید فرومون‌ها را با سرعت ثابتی آزاد کنند، باید از نظر مکانیکی قابل استفاده، کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر و از مواد آلی تجدیدپذیر و ارزان ساخته شده باشند، از نظر اقتصادی ارزان و از نظر زیست‌سمی بی‌اثر باشند [۴۹]. استفاده از این فناوری در ۳۰ سال گذشته تقریباً به طور تصاعدی افزایش یافته است. سطح محصولات تحت کنترل برای آفات خاص به ۷۷۰۰۰۰ هکتار در سال ۲۰۱۰ بالغ شد [۵۰]. موفق‌ترین موارد کنترل آفات توسط اختلال در جفت‌گیری پروانه کولی پروانه کادول، پروانه انگور، پروانه میوه شرقی، پروانه کشمشی، پروانه مدیترانه‌ای آردی، و پروانه هندی، و پروانه نجار است.^۳ [۲۱]

¹ Mating Disruption

² Specialized Pheromone and Lure Application Technology (SPLAT)

³ L. dispar , C. pomonella , Lobesia botrana , G. molesta (Busck) , E. cautella (Walker), Ephestia kuehniella Zeller , P. interpunctella (Hübner, Cossus insularis (Staudinger) (Lepidoptera: Cossidae).

اختلال در جفت‌گیری در گلخانه‌های گوجه فرنگی برای کنترل ابسولوتا^۱ اجرا شده است. استفاده از ۳۰ گرم در هکتار فرومون می‌تواند در گلخانه‌های با محتوی بالا با نماهای بسته شده با توری‌های ضد حشره برای کنترل جمعیت پروانه‌ها به مدت ۴ ماه و کاهش درصد میوه‌های آسیب‌دیده به اندازه کافی موثر باشد، اما نه در زمین باز. یا گلخانه‌های غربال نشده [۵۱]. توانایی حشرات برای پارتنوز یا جفت‌گیری‌های متعدد تاکید می‌کند که باید از مهاجرت ماده‌های جفت شده به گلخانه‌ها به منظور بهبود اثربخشی اختلال در جفت‌گیری جلوگیری شود.

فرومون جنسی پروانه انگور اروپایی^۲ در الیف اکوفلکس^۳، یک پلی‌استر آلی ارزان و کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر در عرض نیم سال، در آزمایشات اختلال در جفت‌گیری در جنوب غربی آلمان با نتایج امیدوارکننده آزمایش شده است. پس از ۷ هفته درمان، اثرات مختل حدود ۹۵ درصد به دست آمد. استفاده از مزوفیبرهای مناسب در اختراعات اروپایی و ایالات متحده ثبت شده است. نویسندگان بعداً مزوفیبرهای الکترواسپان^۴، توزیع‌کننده‌های فرومون زیست‌تخریب‌پذیر جدید با قطرهای ۰٫۶ تا ۳٫۵ میکرومتر را ابداع کردند. توزیع‌کننده‌ها، زیست‌تخریب‌پذیر و برای ارگانسیم‌های غیر هدف بی‌ضرر هستند [۵۲]. اخیراً، لوچی و همکاران [۵۳] کارایی محصولات زیست‌تخریب‌پذیر^۵ را در کاهش آفت^۶ روی انگور ارزیابی کردند. آزمایش‌ها در مرکز و شمال ایتالیا طی سه سال انجام شد. کارآزمایی‌ها امکان کنترل قابل اعتماد سه نسل از آفت را در طول کل فصل رشد انگور فراهم کرد.

یک رویکرد اختلال در جفت‌گیری با استفاده از پرکننده‌های فرومونی برای کنترل آفت^۷ در سه مزرعه تولید بذر شبدر قرمز در آلبرتا، کانادا [۵۴] در نظر گرفته شد. در تمام کرت‌ها، پف‌کننده‌های فرومون ساطع‌کننده آثروسل توانستند جهت‌گیری آفت نر را به تله‌ها ۶۰٫۷٪ تا ۹۳٫۷٪ در مقایسه با قطعه‌های شاهد کاهش دهند.

¹ T. absoluta

² L. botrana

³ Ecoflex

⁴ Electrospun

⁵ MD Isonet® L TT & Isonet® L TT BIO

⁶ L. botrana

⁷ C. deauratella

با این حال، کاهش متناظری در تعداد لارو یا افزایش عملکرد دانه وجود نداشت. به نظر می‌رسد چالش‌های مهم این آزمایش مهاجرت ماده‌های جفت شده و تراکم بالای جمعیت [۵۴] باشد.

۲-۵-۴ راه‌برد فشار-کشش^۱

راه‌برد فشار-کشش یا دفع-جذب، استفاده هم‌زمان از یک محرک جاذب و دافع برای منحرف کردن آفات، یک جایگزین پایدار به طور فزاینده‌ای برای آفت‌کش‌های سنتی است. هدف این راه‌برد کاهش آسیب به محصول از طریق اصلاح توزیع آفات با استفاده از محرک‌های دافع برای "پس راندن" آفت حشره از محصول، و در عین حال محرک‌های جذاب برای "کشیدن" آفت به مناطق دیگر از محصول است. ابداع راه‌بردهای فشار-کشش عمدتاً به سیستم‌های کشاورزی برای مدیریت تهدیدات مقاومت به حشره‌کش‌ها یا کاهش استفاده از حشره‌کش‌ها هدایت شده است. این راه‌برد نیازمند دانش زیست‌شناسی حشرات، اکولوژی شیمیایی و تعامل بین گیاهان میزبان و دشمنان طبیعی است [۵۵]. اگرچه تنوع زیادی از اجزای "فشار" و "کشش" وجود دارد، مانند دافع‌های مصنوعی، فرارهای میزبان و غیر میزبان، سمیوشیمیایی‌های مشتق از میزبان، ضد تغذیه، محرک‌های تخم‌گذاری، و بازدارنده‌های تخم‌گذاری، اما ما فقط روی راه‌بردهایی که با فرومون‌های جنسی سروکار دارند تمرکز داریم.

فرومون‌های جنسی می‌توانند در آزمایش‌های فشار-کشش برای تعیین زمان معرفی محرک‌ها و سایر اقدامات کاهش جمعیت کمک کنند [۵۵]. جذب فرومون‌های جنسی و تجمع به گیاه‌خواران را می‌توان با اثر هم‌افزایی مواد فرار گیاه میزبان تقویت کرد [۵۶]. در آزمایش‌های فشار کشی علیه شته‌ها، نپتالاکتون، یکی از اجزای فرومون جنسی شته‌ها، و (Z)-جاسمون، فرار گیاه میزبان که انگل‌های شته را جذب می‌کند، ممکن است برای کشیدن پارازیتوئیدها به داخل محصول استفاده شود [۵۷]. علاوه بر این، پارازیتوئیدها را می‌توان از مکان‌های مجاور با اثر تریکوزان و پنتاکوزان، فرومون لیدی سوسک، به میدان هل داد [۵۸].

¹ Push-Pull Strategy

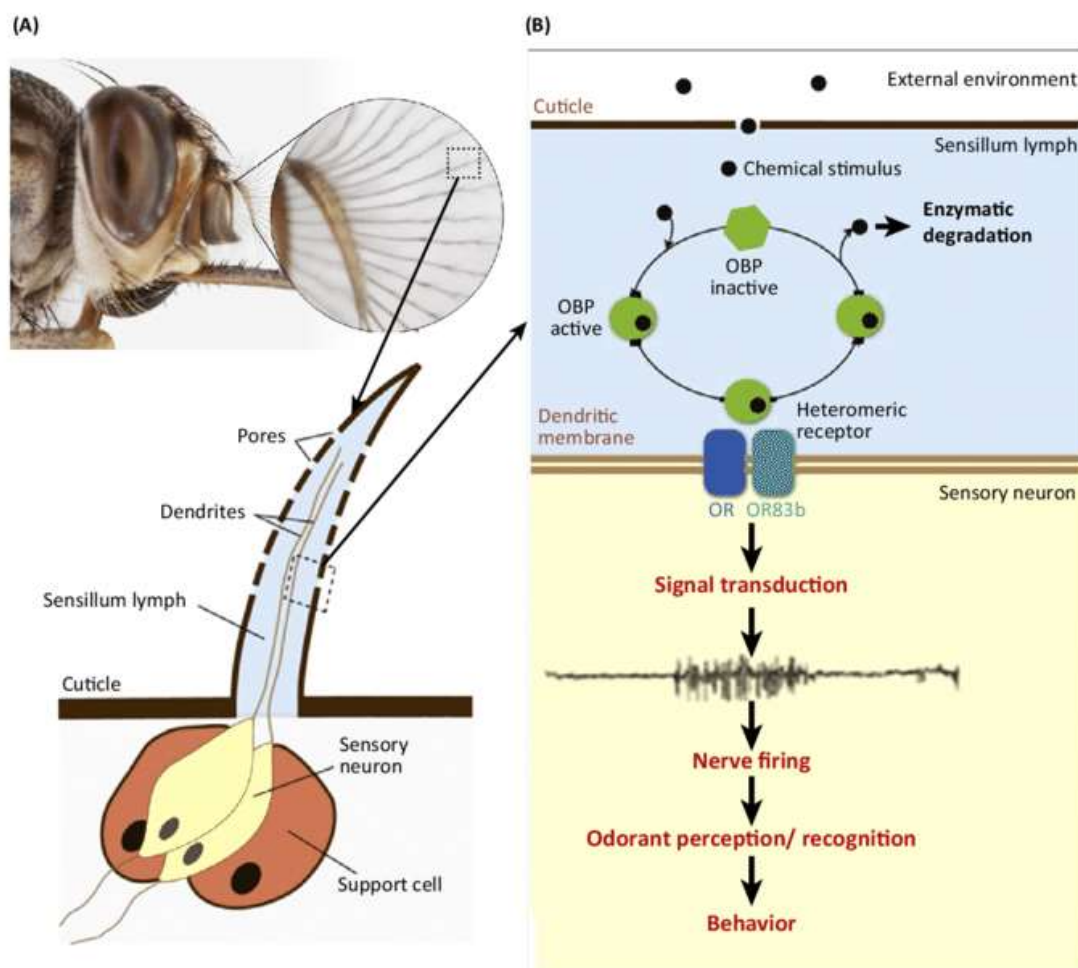
استفاده بیش از حد از حشره‌کش‌های شیمیایی مصنوعی باعث آلودگی، رشد مجدد آفات و مشکلات مقاومتی می‌شود. فرومون‌های جنسی تنظیم‌کننده‌های طبیعی رفتار حشرات هستند که به عنوان عوامل شیمیایی مناسب در کشاورزی پایدار عمل می‌کنند. آنها نسبت به مواد شیمیایی خطرناک مزایایی دارند که آفت را از بین نمی‌برند، اما تعداد حشرات بالغ نر را کاهش می‌دهند، سرعت تولید مثل آنها را کاهش می‌دهند و استفاده به موقع از حشره‌کش‌ها را یادآوری می‌کنند. در دو دهه گذشته، مطالعات عمدتاً بر روی شناسایی فرومون‌های جنسی جدید، توصیف مکانیسم‌های درک فرومون جنسی، و ادغام این پیشرفت‌های جدید در تحقیقات فرومون با برنامه‌های IPM متمرکز شده‌اند. اختلال جفت‌گیری احتمالاً تکنیک مبتنی بر نیمه شیمیایی است که با موفقیت در IPM استفاده می‌شود. تاکنون، مطالعات روی مکانیسم‌های اختلال در جفت‌گیری تقریباً به طور انحصاری روی پروانه‌های نر متمرکز شده است، اما مطالعات روی تشخیص خودکار فرومون توسط ماده‌ها مشخص کرده است که مدل‌سازی مکانیسم‌های اختلال در جفت‌گیری پیچیدگی بیشتری خواهد داشت [۵۹].

اثرات واقعی رفتارهای مختلف ماده‌ها بر روی اختلال در جفت‌گیری تا حد زیادی قابل درک است، اما دانش آنها باید برای ارزیابی پتانسیل این راه‌برد در کنترل آفات مفید باشد. از نقطه نظر مولکولی، تحقیقات قابل توجهی در مورد کشف گیرنده‌های بویایی جدید، پروتئین‌های اتصال به فرومون، پروتئین‌های اتصال حسی و مکانیسم‌های انتقال سیگنال شیمیایی درگیر در ارتباط با فرومون جنسی در حال انجام است. پیشرفت‌ها در فناوری‌های توالی، ژنومیک و رونویسی سیستم بویایی حشرات به توسعه فناوری‌های جدید برای راهبردهای مدیریت آفات پایدارتر کمک می‌کند و در نتیجه استفاده از حشره‌کش‌های مصنوعی را کاهش می‌دهد.

۶-۲ فعالیت فیزیولوژیکی و رفتاری فرومون‌ها

حشرات حدود ۷۵ درصد از همه گونه‌های جانوری را تشکیل می‌دهند و تقریباً تمام زیستگاه‌های زمینی را اشغال کرده‌اند. دلایل متعددی برای موفقیت اکولوژیکی آنها وجود دارد، مانند نرخ باروری بالا، سازگاری قابل توجه با محیط‌های مختلف و شرایط آب و هوایی، تکامل ساختارهای تخصصی فیزیولوژیک، و برای برخی گروه‌ها، وجود اجتماعات بسیار سازمان‌یافته. در طول تکامل، حشرات هم‌چنین سیستم‌های ارتباطی بسیار متنوع و پیچیده‌ای را به دست آورده‌اند که نقش برجسته‌ای در موفقیت اکولوژیکی آنها ایفا می‌کند. سیستم‌های

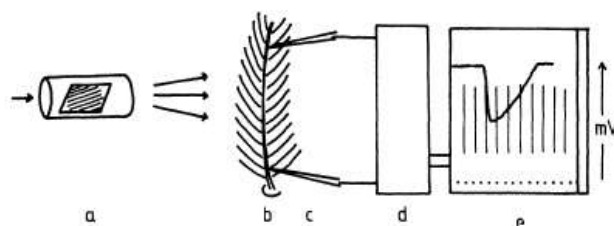
ارتباطی بین گونه‌ای در حشرات بسیار توسعه یافته است که فرومون‌ها نقش عمده‌ای را در این میان بازی می‌کنند. بررسی فعالیت فیزیولوژیکی فرومون‌ها به طور ویژه در پروانه‌ها انجام شده است. مولکول‌های جاذب جنسی پس از ترشح توسط ماده‌ها، با انتقال در هوا، به شاخک‌های گونه‌های نر می‌رسند که از موهای حسی پوشیده شده‌اند. این موهای حاوی دندریته‌های سلول‌های حسی دارای منافذی هستند که مولکول‌های فرومون در آنها پخش می‌شوند (شکل ۲-۲). آنها به رگ‌های منفذی می‌رسند که لوله‌ها مستقیماً به غشای دندریته منتهی می‌شوند.



شکل ۲-۲ برش طولی شماتیک یک موی بویایی در تسه. (الف) آنتن‌های تسه با انشعاب‌های گسترده که موهای کوچک با منافذی که از طریق آن مواد خوشبو وارد می‌شوند به آن متصل است. (ب) نشان می‌دهد که چگونه بوها از طریق مایع حساس به گیرنده‌های بویایی در نورون‌ها منتقل می‌شوند. دو گیرنده بویایی برای فعال شدن لازم است - یک گیرنده خاص و یک گیرنده مشترک. اتصال بویایی باعث ایجاد یک آبشار انتقال سیگنال می‌شود که منجر به شلیک عصبی و ادراک مغز محور از ماده معطر می‌شود که واکنش رفتاری مناسب را تحریک می‌کند.

غشاهای بیولوژیکی نشان‌دهنده یک کندانسور الکتریکی و در عین حال یک مقاومت متغیر هستند. معمولاً آنها دارای یک پتانسیل استراحت هستند. مولکول‌های فرومون با برخورد به غشای دندریتیک، در مکانیزمی که تاکنون ناشناخته است، کانال‌های یونی را باز می‌کنند که چند هزار یون می‌توانند برای مدت کوتاهی در آن نفوذ کنند و پتانسیل غشاء را تغییر دهند. این تغییر پتانسیل، که پتانسیل آهسته‌گیرنده نامیده می‌شود، به صورت الکتروتونیک روی سطح غشاء گسترش می‌یابد و به سیگنال یا تکانه‌های عصبی تبدیل می‌شود. تولید این سیگنال‌ها به دلیل تغییر دوره‌ای پتانسیل است. آنها به سیستم عصبی مرکزی منتقل می‌شوند تا یک رهاسازی رفتاری ایجاد کنند. پتانسیل‌های آهسته‌گیرنده و همچنین پتانسیل‌های اولیه را می‌توان با استفاده از الکترودهای میکروکاپیلاری (ضبط تک‌سلولی) اندازه‌گیری کرد.

از تکنیک الکتروآنتنوگرافی (تکنیک EAG)^۱ برای مطالعه بر روی روابط بین ساختار مولکولی فرومون‌ها و فعالیت بیولوژیکی استفاده گردید (شکل ۲-۳) [۵۹]. سپس یک جریان هوا با شدت و مدت زمان مشخص بر روی یک منبع محرک (a)، حاوی کاغذ صافی آغشته به مقدار معینی از یک فرومون (۳ تا ۱۰ pg) دمیده می‌شود. این جریان هوا، مولکول‌های جذب‌شده را به آنتن می‌برد. از آنجا به غشای دندریتیک همان‌طور که در شکل ۲ توضیح داده شده است نفوذ کرده و کانال‌های یونی را باز می‌کنند. با استفاده از آرایش ابزارهای (d, e) نشان داده‌شده در شکل ۳، مجموع بسیاری از پتانسیل‌های گیرنده کند ثبت می‌شود.

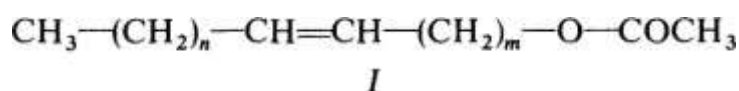


شکل ۳-۲ طرحی برای اندازه‌گیری الکتروآنتنوگرافی (EAG). یک منبع محرک، آنتن b، الکترودهای c، تقویت‌کننده d، ضبط‌کننده الکترونیکی

¹ Electroantennography (EAG)

۲-۷ روابط ساختار-فعالیت در فرومون‌ها

با استفاده از تکنیک الکتروآنتنوگرافی می‌توان فعالیت‌های فیزیولوژیکی ترکیبات مختلف را با توجه به دامنه‌های مختلف مجموع پتانسیل آزاد شده آنها مقایسه کرد. این تحقیقات منجر به یک سری قوانین ساختاری-فعالیت برای لپیدوپترا^۱ شد [۵۹]. برای درک مکانیسم دریافت فرومون، توضیح ساختار این مواد سیگنال بسیار مهم هستند. در سنتز مواد شیمیایی جدید با فعالیت فرومونی هم ازدیاد و هم کوتاه شدن زنجیره کربنی یک فرومون طبیعی با فرمول I توسط یک گروه متیلن منجر به کاهش ۳ تا ۳۰ برابری فعالیت EAG می‌شود.



تغییر طول زنجیره توسط دو گروه متیلن باعث از دست دادن فعالیت فاکتور ۱۰ تا ۱۰۰ می‌شود. با تغییرات حتی بیشتر در طول زنجیره مولکول‌ها، ازدیاد طول باعث کاهش شدیدتری در فعالیت نسبت به کوتاه شدن می‌شود. تغییرات ساختاری در بخش مولکولی $(\text{CH}_2)_n$ - منجر به از دست دادن فعالیت بارزتر در آزمایش EAG نسبت به همان تغییر بخش مولکولی $(\text{CH}_2)_m$ - می‌شود. به عنوان مثال، اگر زنجیره کربنی یک فرومون توسط دو گروه متیلن کشیده شود، برای ایجاد حداکثر پاسخ EAG، پیوند دوگانه باید در دو موقعیت جابجا شود تا با توجه به ساختار اصلی $(\text{CH}_2)_n - e. g.$ قسمت انتهایی آلکیل با ماده سیگنال اصلی یکسان می‌شود. با تغییر هندسه پیوند دوگانه فرومون اولفینی I، ایزومر مخالف همیشه باعث کاهش تقریباً ۳ برابری فعالیت فیزیولوژیکی می‌شود. وابستگی دامنه EAG به گروه انتهایی عملکردی I منجر به رابطه ساختار-فعالیت دیگری می‌شود.

۲-۸ مجتمع‌های فرومونی چند جزئی

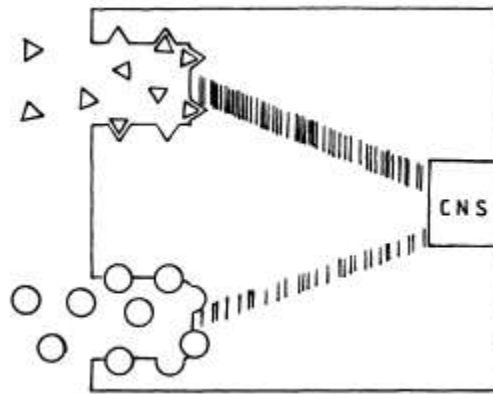
انتقال اطلاعات بین جنسی در حشرات عموماً توسط مجتمع‌های فرومونی چند جزئی متشکل از چندین مولکول محرک تولید می‌شود [۵۹]. هر یک از این مولکول‌ها سلول گیرنده خاصی را بر روی آنتن‌های

¹ Lepidoptera

"گیرنده" تحریک می‌کند. بنابراین، در نرهای پروانه کرم ابریشم^۱ گیرنده‌هایی وجود دارد که فقط به ترکیب بومبیکول^۲ پاسخ می‌دهند و بقیه فقط توسط آلدئید مربوط به این ترکیب تحریک می‌شوند. این بدان معنی است که در این مورد، تعامل گروه عملکردی قطبی با یک "منطقه گیرنده" خاص گروه برای پاسخ سلول عصبی تقریباً ضروری است. با این حال، اثربخشی فرومون را می‌توان به طور قطع از بخش‌های دیگر مولکول نیز تعیین کرد. بنابراین سیستم ارتباط شیمیایی فرومون‌ها با سایر سیستم‌های اطلاعاتی قابل مقایسه است که از نمادها یا نشانه‌های مختلفی برای انتقال اطلاعات استفاده می‌کنند (مانند حروف در زبان‌ها، نقطه و خط تیره در کد مورس، علائم صفر و یک در زبان رایانه). اغلب فقط تفاوت‌های جزئی در ساختار شیمیایی اجزای یک مجتمع فرومونی وجود دارد. بنابراین، برخی از گونه‌های شب‌پره از مخلوطی از ایزومرهای (Z) و (E) الفینیک استات استفاده می‌کنند، در حالی که برخی دیگر از الکل الفینی و آلدئید مربوطه استفاده می‌کنند. برای هر گونه مولکولی از یک کمپلکس فرومونی، سلول‌های گیرنده خاصی بر روی آنتن‌های نر وجود دارد. هر سلول گیرنده توسط یک رشته عصبی جداگانه با سیستم عصبی مرکزی مرتبط است که وقتی سلول توسط یک ترکیب فرومونی تحریک می‌شود، تکانه‌های عصبی را منتقل می‌کند. سرعت تکانه‌ها در هر فیبر به میزان مولکول‌های محرک بستگی دارد. بنابراین، مخلوط خاصی از اجزای فرومون، نسبت مشخصی از تکانه‌ها را در میان انواع مختلف سلول‌های گیرنده ایجاد می‌کند. فقط الگوی تکانه‌ای که توسط کمپلکس فرومونی خاص گونه ایجاد می‌شود منجر به انتشار یک پاسخ رفتاری می‌شود. اگر نسبت اجزای فرومون متفاوت باشد، الگوی تکانه انواع گیرنده نیز تغییر خواهد کرد. این منجر به اطلاعات "کاذب" می‌شود که باعث یک حالت رفتار اشتباه یا اختلال در انتقال اطلاعات می‌شود (شکل ۲-۴). بنابراین، تغییر نسبت‌های اجزای منفرد یک مجتمع فرومونی، امکان‌های متعددی از تغییرات را برای اطلاعات شیمیایی ایجاد می‌کند. اثربخشی و ویژگی گونه یک کمپلکس فرومونی با نسبت ترکیب کمی اجزای آن کنترل می‌شود. تغییر این نسبت امکان تبادل اطلاعات مربوط به گونه را با استفاده از دو مولکول فراهم می‌کند، حتی اگر گونه‌های مرتبط با هم وجود داشته باشند.

¹ Bombyx mori

² (E)-10, (Z)-12-hexadecadien-1-ol (bombykol)



شکل ۲-۴ توصیف شماتیک مکانیسم واکنش دو مولکول مختلف یک کمپلکس فرومونی با سلول‌های گیرنده خاص آنها و انتقال سیگنال به سیستم عصبی مرکزی.

فرومون‌های چند جزئی ممکن است بخش‌های منفرد یک الگوی رفتاری را به ترتیب صحیح خود آزاد کنند. به نظر می‌رسد که برای شب‌پره پرودنیا اریدیانا، (E)-۱۲-(Z)-۹-تترادکادی انیل استات محرک جهت‌گیری از راه دور را فراهم می‌کند، در حالی که جزء دوم کمپلکس فرومونی، (Z)-۹-تترادکنیل استات، باعث تحریک گونه‌های نر می‌شود. تغییر ترکیب مجموعه همچنین می‌تواند منجر به اطلاعات اشتباه و تغییر در رفتار منتشر شده شود. بنابراین، انتقال از (E)- به (Z)-الفین در آزمایش الکتروفیزیولوژیک (EAG) تنها باعث از دست دادن فعالیت با ضریب ۳ می‌شود. گونه‌های ماده هلیوتیس^۱، (Z)-II-هگزادکنال را به عنوان یک جزء جذاب از فرومون جنسی خود تولید می‌کنند، و گونه‌های ماده اچ ز^۲ همان ترکیب را به عنوان یک مهارکننده تولید می‌کنند.

۹-۲ تست مزرعه

موفقیت آزمایشات تست مزرعه که بیشترین کارایی را در تعیین فعالیت بیولوژیکی مواد شیمیایی آزمایشی دارند، تحت تأثیر پارامترهای زیادی است. این پارامترها شامل گونه، سن، بلوغ، جنس حشرات مورد آزمایش، دما، رطوبت، زمان (روز و فصل)، ریتم شبانه‌روزی و چرخه روشنایی تا تاریکی حیوانات، و وزش باد در منطقه آزمایش، غلظت نمونه‌ها، ناخالصی‌های موجود در هوا و نحوه قرار گرفتن مواد مورد آزمایش است. بنابراین،

¹ *Heliothis virescens*

² *H. zea*

آزمایش‌های صحرایی که در واقع فقط توسط حشره‌شناسان انجام می‌شوند، نیاز به رعایت دقیق شرایط آزمایش دارند و اغلب تکرار آن دشوار است.

۱۰-۲ کنترل آفات با استفاده از فرومون‌های جنسی

فرومون‌ها مواد شیمیایی پیچیده‌ای هستند که از غدد داخل بدن حشرات ترشح می‌شوند که برای مقاصد حیاتی و مهمی چون جفت‌یابی، علامت‌گذاری مسیر، اعلام هشدار در مواقع خطر، نشان دادن محل غذا یا لانه‌سازی توسط حشرات بکار گرفته می‌شوند و واکنش رفتاری را در حشرات دیگر موجب می‌شوند. فرومون‌ها پیام‌های شیمیایی را مخابره و واکنش‌های رفتاری کوتاه‌مدت را بر می‌انگیزند و می‌توانند گیرندگان پیام را خارج از بدن تولیدکننده پیام تحریک کنند و بر رفتار آنها تاثیر بگذارند. تاکنون ۱۷۰ گونه پروانه شناخته شده که از خود فرومون پخش می‌کنند. امروزه از فرومون‌های مصنوعی تهیه شده در مبارزه با آفات کشاورزی استفاده می‌شود.

کنترل آفات با استفاده از فرومون‌های جنسی از دو روش کنترل مستقیم و کنترل غیر مستقیم انجام می‌گیرد. در روش غیر مستقیم، از فرومون صرفاً به منظور تعیین محدوده جغرافیایی گسترش انواع حشرات، کسب اطلاعات در مورد زمانبندی چرخه رشد و یا تخمین جمعیت گونه‌های حشرات در محدوده مورد بررسی استفاده می‌شود. روش مستقیم کنترل حشرات با فرومون‌های جنسی خود به سه روش شکار انبوه، اخلال در جفتگیری و جلب کردن و کشتن انجام می‌شود. کارآمدی فرومون‌ها به عواملی چون ماهیت شیمیایی، فراریت، قابلیت انحلال و طول عمر مولکول‌ها در محیط وابسته است. یکی از مهم‌ترین فاکتورهای موثر بر کارآمدی فرومون‌ها، دما است که سبب افزایش انتشار مولکول‌ها در هوا می‌شود. پایداری این ترکیبات شیمیایی همچنین بر روی کارآمدی و اثربخشی مدیریت تلفیقی آفات اثرگذار است. انواع فرومون‌های مورد استفاده به همراه نوع عملکرد آنها در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱. انواع فرومون به لحاظ عملکرد

۱. فرومون‌های جنسی ^۱
این فرومون از غده‌های برون ریز پروانه‌های ماده به صورت گاز خارج می‌شوند و حشرات نر را به منظور جفت‌گیری جلب می‌کنند. از این فرومون‌ها در مبارزه مستقیم با آفات استفاده می‌شود. به این صورت که در تله‌های فرومونی حشرات استفاده شده و آن را از بین می‌برند. بعضی از فرومون‌ها به عنوان عامل گیج کننده ^۲ ، محیط را از فرومون اشباع کرده و در جفت‌گیری اختلال ایجاد می‌نمایند.
۲. فرومون‌های تجمعی ^۳
این نوع فرومون‌ها در افراد یک گونه وجود دارد و حشرات نر و ماده به این فرومون جلب می‌شوند. به عنوان مثال از سوسک حنائی خرما فرومونی به نام فروژینئول استخراج کرده‌اند که حشرات را جلب و پس از آن معدوم می‌نمایند.
۳. فرومون‌های هشداردهنده ^۴
در بعضی از حشرات مانند شته‌ها، هنگامی که مورد حمله دشمنان طبیعی قرار می‌گیرند از انتهای کورنیکول خود قطراتی ترشح می‌کنند که به عنوان فرومون هشداردهنده و زنگ خطر برای سایر افراد عمل می‌کند.
۴. فرومون قلمرویی ^۵
بعضی از گونه‌ها با ترشح این نوع فرومون قلمرو خود را برای سایر افراد گونه مشخص می‌کنند. به عنوان مثال، فرومون موجود در ادرار سگ‌ها، قلمرو آن‌ها را مشخص می‌کند یا می‌تواند برای جذب جنس مخالف مؤثر باشد.

تاکنون مواد موثره فرومون‌های جنسی و تجمعی متعدد محصولات زراعی و باغی، شناسایی و سنتز شده‌اند. فرومون‌های مصنوعی به طور معمول در کپسول‌های پلاستیکی خاص نگهداری می‌شوند. این کپسول‌ها که به لوور نیز شهرت دارند، به نحوی طراحی شده‌اند که در زمان استفاده در تله‌های فرومونی، ماده موثره فرومون را به تدریج طی چند روز تا چند هفته در محیط آزاد می‌کنند. تله‌های فرومونی با طراحی متنوع، یک سطح آغشته به چسب مانند تله دلتا یا مخروط متصل به یک محفظه است که لوور فرومون در آن تعبیه شده است. تله‌های فرومونی برای مقاصد پایش جمعیت حشرات، شکار انبوه حشرات، و اختلال در جفت‌یابی استفاده

¹ Sex pheromone

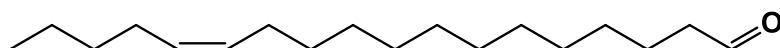
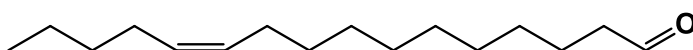
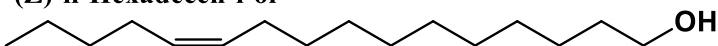
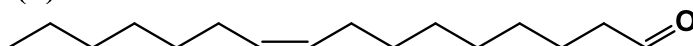
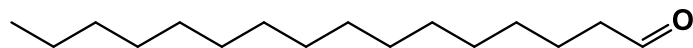
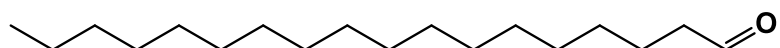
² Confusion pheromones

³ Aggregation pheromone

⁴ Alarm pheromone

⁵ Territorial pheromone

می‌شوند. در ادامه نمونه‌ای از فرومون‌های پرمصرف در جداول ۲ و ۳ و ۴ به همراه نام علمی آنها توضیح داده شده‌اند. از جداول می‌توان دریافت که فرومون اختصاصی هر حشره شامل ترکیبی از مواد شیمیایی جاذب با ترکیب درصد متفاوت است. به عنوان مثال فرومون کرم ساقه‌خوار برنج که در گروه شیمی کاربردی به عنوان طرح فناوریانه اجرا شده، شامل اجزای ذیل است (شکل ۲-۵).

(Z)-13-Octadecenal**(Z)-11-Hexadecenal****(Z)-11-Hexadecen-1-ol****(Z)-9-Hexadecenal****Hexadecanal****Octadecanal**

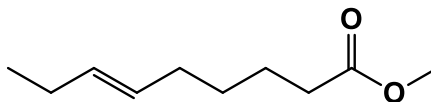
شکل ۲-۵ ساختار شیمیایی اجزای تشکیل‌دهنده فرومون کرم ساقه‌خوار برنج

یا فرومون مگس مدیترانه که شامل اجزای ذیل است (شکل ۶-۲).

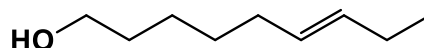
3,4-Dihydro-2H-pyrrole



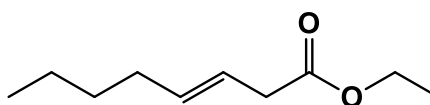
Methyl (E)-6-nonenoate



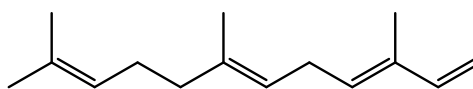
(E)-6-nonen-1-ol



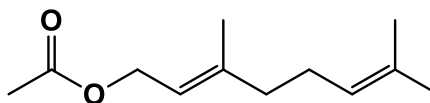
Ethyl (E)-oct-3-enoate



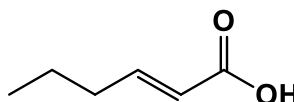
(E,E)-alpha-Farnesene



Geranyl acetate

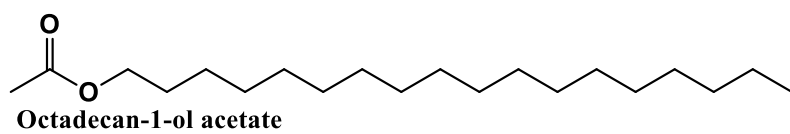
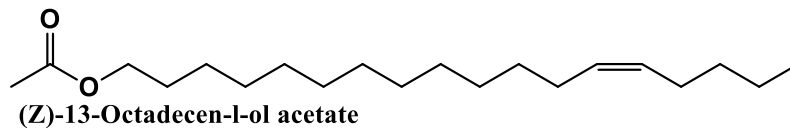
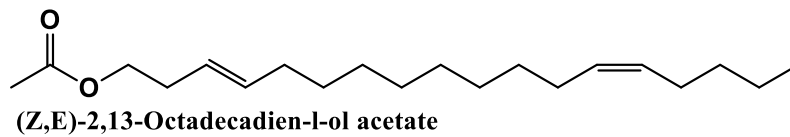
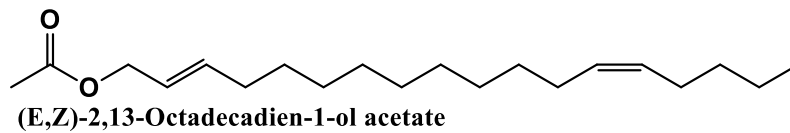


(E)-2-Hexenoic acid



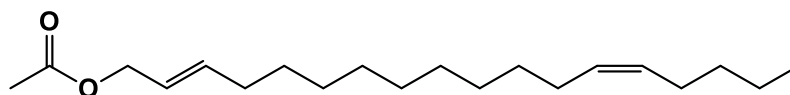
شکل ۶-۲ ساختار شیمیایی اجزای تشکیل دهنده فرومون مگس مدیترانه

با بررسی دقیق اجزای تشکیل دهنده فرومون حشرات می توان دریافت که برخی از اجزای تشکیل دهنده در فرومون حشرات مشابه یکدیگر است. برای مثال، دو جزء از اجزای تشکیل دهنده فرومون کرم خراط و فرومون پروانه زنبورمانند یکی است (شکل های ۷-۲ و ۸-۲).

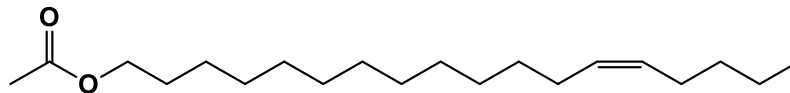


شکل ۲-۷ ساختار شیمیایی اجزای تشکیل دهنده فرومون کرم خراط (پروانه فری)

(E,Z)-2,13-Octadecadien-1 -ol acetate



(Z)-13-Octadecen-1 -ol acetate



شکل ۲-۸ ساختار شیمیایی اجزای تشکیل دهنده فرومون پروانه زنبورمانند

در دو ساختار بالا، اجزای (E,Z)-۲ و ۱۳-اکتادکادیان-۱-اول استات و (Z)-۱۳-اکتادکن-۱-اول استات یکسان هستند.

جدول ۲-۲ فرومون‌های محصولات زراعی

ردیف	نام آفت	نام علمی	Female Sex Pheromone Components
۱	کرم ساقه‌خوار برنج	<i>Chilo suppressalis</i>	I: (Z)-11-Hexadecenal II: (Z)-13-Octadecenal III: (Z)-9-Hexadecenal IV: Hexadecanal V: (Z)-11-Hexadecen-1-ol VI: Octadecanal
۲	کرم طوقه‌بر	<i>Agrotis ipsilon</i> <i>Agrotis segetum</i>	<i>Agrotis ipsilon</i> I: (Z)-7-Dodecen-1-ol acetate II: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate III: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate <i>Agrotis segetum</i> I: (Z)-7-Dodecen-1-ol acetate II: (Z)-5-Decen-1-ol acetate III: (Z)-9-Dodecen-1-ol acetate IV: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate V: (Z)-7-Dodecen-1-ol VI: Dodecan-1-ol acetate VII: Decan-1-ol acetate
۳	بید سیب‌زمینی	<i>Phthorimaea operculella</i>	I: (E,Z)-4,7-Tridecadien-1-ol acetate II: (E;Z,Z)-4J,10-Tridecatrien [^] ol acetate
۴	بید غده سیب‌زمینی	<i>Tecia solanivora</i>	I: (E)-3-Dodecen-1-ol acetate II: (Z)-3-Dodecen-1-ol acetate
۵	کرم بلال ذرت	<i>Helicoverpa(heliothis)zea</i>	I: (Z)-11-Hexadecenal II: (Z)-9-Hexadecenal III: (Z)-7-Hexadecenal IV: Hexadecenal V: (Z)-11-Hexadecen-1-ol
۶	ساقه‌خوار ذرت	<i>Sesamia cretica</i>	I: (Z)-9-Tetradecen-1-ol II: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate
۷	کرم ساقه‌خوار اروپایی ذرت	<i>Ostrinia nubilalis</i>	I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: (E)-9-Tetradecen-1-ol acetate IV: Tetradecan-1-ol acetate V: (Z)-11-Tetradecen-1-ol VI: Tetradecan-1-ol VII: Dodecan-1-ol
۸	کرم خاردار پنبه	<i>Earias insulana</i>	I: (E,E)-10,12-Hexadecadienal
۹	کرم سرخ پنبه	<i>Pectinophora gossypiella</i>	I: (Z,Z)-7,11-Hexadecadien-1-ol acetate II: (Z,E)-7,11-Hexadecadien-1-ol acetate III: (Z,Z)-7,11-Hexadecadien-1-ol IV: (Z,E)-7,11-Hexadecadien-1-ol V: Tetradecan-1-ol acetate VI: Hexadecan-1-ol acetate

I: (Z)-11-Hexadecenal II: (Z)-11-Hexadecen-1-ol III: (Z)-9-Hexadecenal IV: Hexadecanal V: Hexadecen-1-ol VI: (Z)-11-Tetradecenal VII: (Z)-11-Tetradecen-1-ol VIII: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate	Helicoverpa(heliothis)armigera	کرم قوزه پنبه	۱۰
I: (Z,E)-9,11-Tetradecadien-1-ol acetate II: (Z,Z)-9,11-Tetradecadien-1-ol acetate III: (Z,E)-9,12-Tetradecadien-1-ol acetate IV: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate V: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate VI: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate VII: Tetradecan-1-ol acetate	Spodoptera littoralis	کرم برگ خوار پنبه	۱۱
I: (Z,Z)-7,11-Hexadecadien-1-ol acetate II: (Z,E)-7,11-Hexadecadien-1-ol acetate	Pectinophora malvae (Pectinophora Scutigera)	کرم سرخ ثانویه پنبه	۱۲
I: 2-Ethoxy benzoic acid II: N-3-Methylbutyl acetamide III: N-2-Methylbutyl acetamide IV: 2-Methoxy-N-3-methylbutyl acetamide V: Tetramethylpyrazine VI: Methylpyrazine VII: 2,3,6-Trimethylpyrazine	Myopardalis pardalina Dacus Cucurbitae (Melon Fly)	مگس خربزه	۱۳
I: 2-Ethoxy benzoic acid II: N-3-Methylbutyl acetamide III: N-2-Methylbutyl acetamide IV: 2-Methoxy-N-3-methylbutyl acetamide V: Tetramethylpyrazine VI: Methylpyrazine VII: 2,3,6-Trimethylpyrazine	Dacus Cucurbitae	مگس جالیز و خربزه	۱۴
I: (Z,E)-9,12-Tetradecadien-1-ol acetate II: (Z)-9-Tetradecen-1-ol III: Tetradecan-1-ol IV: (E)-9-Tetradecen-1-ol V: (Z,Z)-9,12-Tetradecadien-1-ol VI: (Z,E)-9,12-Tetradecadien-1-ol VII: (Z)-7-Tetradecen-1-ol acetate VIII: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate IX: Tetradecan-1-ol acetate X: (E)-9-Tetradecen-1-ol acetate XI: (Z,Z)-9,12-Tetradecadien-1-ol acetate	Spodoptera exigua	برگ خوار چغندر قند	۱۵
FEMALE SEX PHEROMONE COMPONENTS I: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Hexadecen-1-ol III: Hexadecan-1-ol acetate	Sesamia Nonagroides	کرم ساقه خوار سزامیا	۱۶
I: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Hexadecen-1-ol	Heliothis virescens	پیله خوار نخود	۱۷

جدول ۲-۳ فرومون‌های محصولات باغی

Female Sex Pheromone Components	نام علمی	نام آفت	ردیف
I: 3,4-Dihydro-2H-pyrrole II: Methyl (E)-6-nonenolate III: (E)-6-Nonen-1-ol IV: Ethyl (E)-oct-3-enoate V: (E,E)-alpha-Farnesene VI: Geranyl acetate VII: (E)-2-Hexenoic acid	Ceratitis capitata (Mediterranean Fruit Fly)	مگس میوه مدیترانه	۱
I: (Z)-8-Dodecen-1-ol acetate II: (E)-8-Dodecen-1-ol acetate III: Tetradecan-1-ol acetate IV: (Z)-8-Tetradecen-1-ol acetate V: (Z)-10-Tetradecen-1-ol acetate VI: Hexadecan-1-ol acetate VII: Dodecan-1-ol acetate VIII: Eicosan-1-ol acetate IX: Octadecan-1-ol acetate X: (Z)-8-Dodecen-1-ol	Cydia(grapholita)funnebrana	کرم آلو	۲
I: (E)-6-Nonen-1-ol II: 7-Cymene III: 3-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane IV: 4-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane	Bactrocera(dacus)oleae	مگس زیتون	۳
I: (E,E)-8,10-Dodecadien-1-ol II: Dodecan-1-ol III: Tetradecan-1-ol IV: Hexadecan-1-ol V: (E,Z)-8,10-Dodecadien-1-ol VI: (E)-9-Dodecen-1-ol VII: (E,E)-8,10-Dodecadienal VIII: (E)-8-Dodecen-1-ol	Cydia(grapholita)pomonella	کرم سیب	۴
I: (E,Z)-7,9-Dodecadien-1-ol acetate II: (Z)-9-Dodecen-1-ol acetate III: (E)-9-Dodecen-1-ol acetate IV: Dodecan-1-ol acetate	Lobesia botrana	خوشه‌خوار انگور	۵
I: (E,Z)-2,13-Octadecadien-1-ol acetate II: (Z)-13-Octadecen-1-ol acetate	Synanthedon tipuliformis	پروانه زنبور مانند	۶
I: (E)-6-Nonen-1-ol II: 7-Cymene III: 3-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane IV: 4-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane	Dacus oleae	مگس زیتون	۷
I: (E)-5-Decen-1-ol acetate II: (E)-5-Decen-1-ol	Anarsia lineatella	کرم سرشاخه‌خوار هلو	۸
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Tetradecen-1-ol III: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate	Archips rosanus	سرشاخه‌خوار هلو	۹
I: (E,Z)-2,13-Octadecadien-1-ol acetate II: (E,Z)-3,13-Octadecadien-1-ol acetate III: (Z)-13-Octadecen-1-ol acetate IV: Octadecan-1-ol acetate	Zeuzera pyrina	کرم خراط (پروانه فری)	۱۰
I: 2-Ethyl-8-methyl-1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane	Bactrocera Dorsalis (Dacus Dorsalis Hendel) (Oriental Fruit Fly)	مگس میوه شرقی	۱۱
I: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: (Z)-9-Tetradecen-1-ol	Euzophera bigella	کرم به	۱۲
I: (Z)-7-Tetradecenol	Prays oleae	بید زیتون	۱۳

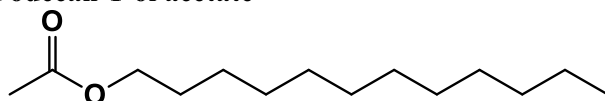
جدول ۲-۴ لیست موسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور (۱۳۹۴)

Female Sex Pheromone Components	نام علمی	نام آفت	ردیف
موجود در لیست بالا	Olive fly	Bactrocera oleae	۱
موجود در لیست بالا	Black cutworm	Agrotis ipsilon	۲
موجود در لیست بالا	Turnip moth	Agrotis segetum	۳
موجود در لیست بالا	Peach twig borer	Anarsia lineatella	۴
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: Dodecan-1-ol acetate IV: (Z)-11-Tetradecen-1-ol V: (E)-11-Tetradecen-1-ol VI: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate	Fruittree leafroller	Archips argyrospilus	۵
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate		Archips breviplicanus	۶
I: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: (E)-11-Tetradecen-1-ol IV: (Z)-11-Tetradecen-1-ol V: Tetradecan-1-ol VI: Tetradecan-1-ol acetate	Uglynest caterpillar	Archips Cerasivoranus	۷
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate	Fruittree tortrix	Archips podanus	۸
I: (Z)-9-Dodecen-1-ol acetate		Archips pulchra	۹
موجود در لیست بالا	European leafroller	Archips rosanus	۱۰
I: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: Tetradecan-1-ol acetate		Archips semifernus	۱۱
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate	Linnaeus	Archips xylosteanus	۱۲
I: (Z)-7-Dodecen-1-ol acetate II: (Z)-7-Dodecen-1-ol	Alfaalfa loope	Autographa californica	۱۳
I: (Z)-7-Dodecen-1-ol acetate II: (Z)-7-Dodecen-1-ol	Silver Y moth	Autographa gamma	۱۴
I: (Z)-7-Dodecen-1-ol acetate II: Hexadecan-1-ol acetate III: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate IV: Dodecan-1-ol acetate V: Tetradecan-1-ol acetate VI: (Z)-9-Dodecen-1-ol acetate	Tomato looper مینوز گوجه‌فرنگی	Chrysodeixis chalcites	۱۵
I: (E,E)-8,10-Dodecadien-1-ol II: Dodecan-1-ol III: Tetradecan-1-ol IV: Hexadecan-1-ol V: (E,Z)-8,10-Dodecadien-1-ol VI: (E)-9-Dodecen-1-ol VII: (E,E)-8,10-Dodecadienal VIII: (E)-8-Dodecen-1-ol	Codling moth	Cydia pomonella	۱۶
I: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: (Z)-9-Tetradecen-1-ol	Euzophera Bigella Zeller (Quince Moth)	Euzophera bigella	۱۷
I: (Z)-8-Dodecen-1-ol acetate II: (E)-8-Dodecen-1-ol acetate III: (Z)-8-dodecen-1-ol IV: Dodecan-1-ol	Oriental fruit moth	Grapholita molesta	۱۸

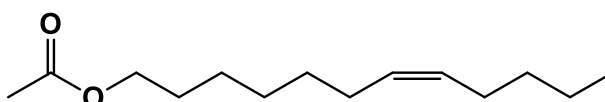
I: (Z)-11-Hexadecenal II: (Z)-11-Hexadecen-1-ol III: (Z)-9-Hexadecenal IV: Hexadecanal V: Hexadecen-1-ol VI: (Z)-11-Tetradecenal VII: (Z)-11-Tetradecen-1-ol VIII: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate	Cotton bollworm	Heliothis $\uparrow$ armigera	۱۹
I: (Z)-11-Hexadecenal II: (Z)-9-Hexadecenal III: (Z)-7-Hexadecenal IV: (Z)-11-Hexadecen-1-ol V: (Z)-9-Tetradecenal VI: Hexadecanal VII: Tetradecanal Male Courtship Inhibition Pheromone V: (Z)-9-Tetradecenal	Tobacco budworm	Heliothis virescens	۲۰
I: (Z)-11-Hexadecenal II: (Z)-9-Hexadecenal III: (Z)-7-Hexadecenal IV: Hexadecenal V: (Z)-11-Hexadecen-1-ol	Corn earworm	Heliothis zea	۲۱
موجود در لیست بالا	Grapevine moth	Lobesia botrana	۲۲
I: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate II: Hexadecan-1-ol acetate III: Tetradecan-1-ol acetate IV: (E)-11-Hexadecen-1-ol acetate V: (Z)-11-Hexadecen-1-ol VI: (Z)-9-Hexadecen-1-ol acetate VII: (Z)-11-Heptadecen-1-ol acetate	Cabbage moth	Mamestra brassicae	۲۳
I: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-9-Hexadecen-1-ol acetate III: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate		Naranga aenescens	۲۴
موجود در لیست بالا	European corn borer	Ostrinia nubilalis	۲۵
I: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: (E)-11-Tetradecen-1-ol IV: (Z)-11-Tetradecen-1-ol V: Tetradecan-1-ol	Barred fruit tree tortrix	Pandemis cerasana	۲۶
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate III: (Z)-11-Tetradecen-1-ol IV: Dodecan-1-ol acetate V: Tetradecan-1-ol acetate		Pandemis heparana	۲۷
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate	Threelined leafroller	Pandemis limitata	۲۸
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate II: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate		Pandemis pyrusana	۲۹
I: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Hexadecenal	Diamond back moth	Plutella xylostella	۳۰
I: (E)-9-Dodecen-1-ol acetate II: Dodecan-1-ol acetate III: (E)-9-Dodecen-1-ol IV: Dodecan-1-ol	European pine shoot moth	Rhyacionia bouliana	۳۱
موجود در لیست بالا		Sesamia cretica	۳۲
I: (Z)-11-Hexadecen-1-ol acetate II: (Z)-11-Hexadecen-1-ol III: Hexadecan-1-ol acetate	Pink stalk borer	Sesamia nonagrioides	۳۳

I: (E)-9-Dodecen-1-ol acetate II: (E)-11-Tetradecen-1-ol acetate III: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate IV: Dodecan-1-ol acetate V: Tetradecan-1-ol acetate	Grape berry moth	Sparganothis pilleriana	۳۴
موجود در لیست بالا	Beet army worm	Spodoptera exigua	۳۵
I: (Z)-11-Tetradecen-1-ol acetate	European oak leafroller	Tortrix viridana	۳۶
I: (Z)-7-Dodecen-1-ol acetate II: Dodecan-1-ol acetate III: (Z)-5-Dodecen-1-ol acetate IV: 11-Dodecen-1-ol acetate V: (Z)-7-Tetradecen-1-ol acetate VI: (Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate VII: (Z)-7-Dodecen-1-ol	Cabbage looper	Trichoplusia ni	۳۷
موجود در لیست بالا		phthorimaea operculella	۳۸

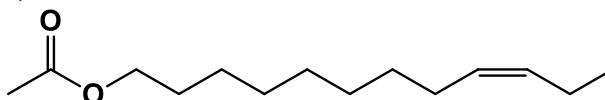
Dodecan-1-ol acetate



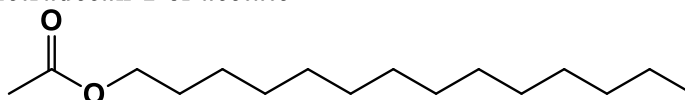
(Z)-7-Dodecen-1-ol acetate



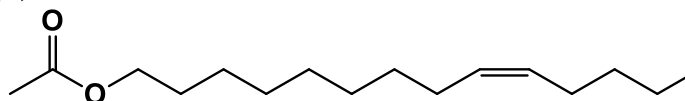
(Z)-9-Dodecen-1-ol acetate



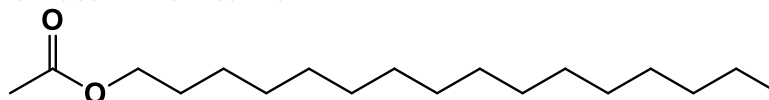
Tetradecan-1-ol acetate



(Z)-9-Tetradecen-1-ol acetate

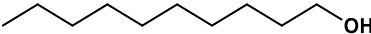
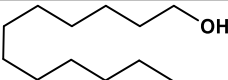
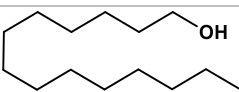
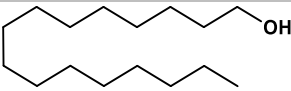
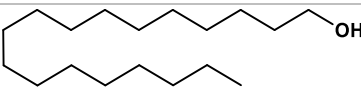
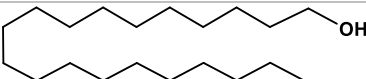


Hexadecan-1-ol acetate



شکل ۲-۹ ساختار شیمیایی اجزای تشکیل دهنده فرومون پروانه مینوز گوجه‌فرنگی

جدول ۲-۸ الکل‌های پرمصرف در سنتز فرومون‌ها

Row	Compound Name	Structure	Cas No.
1	Decan-1-ol 1-Decanol		112-30-1
2	Dodecan-1-ol 1-Dodecanol Lauryl Alcohol Dodecyl Alcohol		112-53-8
3	Tetradecan-1-ol 1-Tetradecanol Myristyl Alcohol Tetradecyl Alcohol		112-72-1
4	Hexadecan-1-ol Cetanol Cetyl Alcohol Ethal Ethol Hexadecanol Hexadecyl Alcohol Palmityl Alcohol		36653-82-4
5	Octadecan-1-ol Stearyl Alcohol		112-92-5
6	Icosan-1-ol Eicosyl Alcohol Arachidyl Alcohol Octyl Dodecanol 1-Icosanol 1-Eicosanol		629-96-9

۱۱-۲ مبارزه با آفت کرم خراط

کرم خراط یا پروانه چوب‌خوار فری^۱ یکی از آفات مهم چوب‌خوار در ایران است (شکل ۲-۱۰) و دارای میزبان‌های مهمی در بین درختان میوه می‌باشد^۲. کرم خراط از جمله آفاتی است که در سال‌های اخیر به دلایل مختلف، جمعیت آن به شدت افزایش یافته و به صورت طغیانی در حال خسارت زدن است. گردو میزبان اصلی این آفت بوده و بیشترین خسارت را می‌بیند. درختان دانه‌دار سیب، گلابی و به از دیگر میزبان‌های این آفت می‌باشند.



شکل ۲-۱۰ کرم خراط (سمت راست) پروانه چوب‌خوار فری (سمت چپ)

این آفت در تمام کشور که میزبان‌های آن کشت می‌شوند، وجود داشته و با فراهم شدن شرایط اقلیمی مانند بروز خشک‌سالی، جمعیت آن بالا رفته و خسارت خود را وارد می‌نماید. خسارت آفت در برخی مناطق به گونه‌ای است که درختان تنومند کهن‌سال نیز آلوده و خشک می‌شوند. در این قبیل موارد، تعداد لاروهای آفت در داخل تنه و شاخه‌های اصلی به اندازه‌ای است که با از بین بردن آوندهای چوبی و آبکش، انتقال شیره خام و شیره پرورده را به شدت کاهش داده و یا آن‌ها را قطع می‌کنند. این حشره چوب‌خوار، خسارت خود را در مرحله لاروی با تغذیه از چوب درختان، به میزبان وارد می‌کند و باعث پوک‌شدن شاخه‌ها شده و به دنبال آن شکسته شدن شاخه در اثر وزن خود آن یا وزن میوه اتفاق می‌افتد. این آفت صدمات جبران‌ناپذیر شدیدی به درختان مثمر از جمله گردو وارد می‌کند.

^۱ *Zeuzera pyrina* L

^۲ مطالب این قسمت از مجله داس و کشاورزی، شماره ۶، اقتباس گردیده است.

دلایلی که برای افزایش جمعیت این آفت و افزایش خسارت آن بیان شده عبارت‌اند از:

- تغییر نسبی شرایط آب و هوایی و نداشتن زمستان‌های سرد و یخبندان
- کاهش فعالیت دشمنان طبیعی آفت به دلیل سمپاشی‌های بی‌رویه در باغات
- عدم رعایت بهداشت باغ و هرس مناسب درختان
- عدم رعایت اصول قرنطینه گیاهی و وارد کردن نهال آلوده به مناطق عاری از آلودگی
- ضعف عمومی درختان در باغات
- عدم تغذیه و آبیاری مناسب

۲- ۱۱- ۱ مشخصات آفت

ظاهر حشره کامل به صورت پروانه بوده و در طبقه‌بندی عمومی شب‌پره‌ها قرار می‌گیرد. فرم بالغ این آفت، حشره‌ای بزرگ است و بال‌های آن سفیدرنگ و دارای نقاط تیره فراوانی می‌باشد. تخم این آفت معمولاً به صورت دسته‌ای دیده می‌شود. تعداد تخم‌هایی که یک ماده می‌گذارد به ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ عدد نیز می‌رسد. محل تخم‌گذاری معمولاً شکاف‌های تنه، شاخه، دالان‌های قدیمی حاصل از خسارت آفت یا سایر آفات چوب‌خوار و نیز در سرشاخه‌های نزدیک و اطراف جوانه‌ها و دم‌برگ درختان میزبان می‌باشد. لاروهای این آفت داخل تنه درختان میزبان زندگی می‌کنند و به رنگ‌های زرد تا قهوه‌ای مشاهده می‌شوند و روی بدن آن‌ها خال‌های فراوان تیره‌رنگی دیده می‌شوند. لاروها از چوب تغذیه کرده و با ایجاد دالان و تونل در طول ساقه پیش می‌روند. مخلوط شدن فضولات حشره با شیر گیاهی، مدفوع چسبناکی را به وجود می‌آورد که همراه خرده‌های چوب نجاری شده توسط لارو، در ابتدای دالان‌های ایجاد شده، به بیرون ریخته می‌شود که علاوه بر ایجاد صحنه ناخوشایند در پای درختان و در زیر شاخه‌های آلوده، به وضوح خبر از حضور لاروهای این آفت می‌دهد. مرحله شفیرگی حد واسط مرحله لاروی و حشره بالغ است. در این مرحله لارو با تغییر وضعیت که با بروز اندام‌های حرکتی و بال‌ها است، به پروانه تبدیل می‌شود. شفیره آفت، متحرک است و قبل از خارج شدن پروانه، خود را به دهانه خروجی دالان لاروی رسانده به طوری که معمولاً قسمتی از بدن شفیره از سوراخ خروجی بیرون است.

۲- ۱۱- ۲ نحوه زندگی آفت

پروانه فری در شرایط اقلیمی ایران هر دو سال یکبار، یک نسل دارد. زمستان را به صورت لاروهای سنین مختلف درون شاخه درختان میزبان می‌گذرانند. در اواسط بهار، آن دسته لاروهایی که رشدشان کامل شده، به شفیره تبدیل می‌شوند و بعد از طی شدن مرحله شفیرگی به حشره کامل تبدیل می‌شوند. اولین زمان ظهور شب‌پره‌های این آفت در اواخر بهار است. حشرات ماده پس از جفت‌گیری در مکان‌هایی که ذکر شد، تخم‌گذاری می‌کنند. تخم‌ها که معمولاً در حالت دسته‌جمعی گذاشته می‌شوند، به فاصله یک تا دو هفته شکافته شده و لاروهای کوچکی از آن‌ها خارج می‌شوند و از محل دمبرگ و سرشاخه‌ها وارد شاخه‌های نازک می‌شوند. سرشاخه‌هایی که مورد حمله اولیه قرار می‌گیرند، اغلب خشک می‌شوند و برگ‌های خشکیده آن‌ها تا زمستان روی درخت به صورت سبز خشک باقی می‌مانند. خروج حشرات بالغ نیز به صورت تدریجی است.

۲- ۱۱- ۳ علائم خسارت

تغذیه اصلی لاروها از چوب شاخه و تنه است. لاروها ضمن تغذیه، فضولات نارنجی‌رنگ خود را از سوراخ ورودی که سوراخ خروجی آن‌ها نیز خواهد بود، به صورت گلوله‌های کوچک و مدور بیرون می‌ریزند. این فضولات در پای درختان مبتلا جمع می‌شوند و این خود یکی از راه‌های تشخیص وجود این آفت می‌باشد. به تدریج که لاروها رشد می‌کنند، محل خود را عوض کرده و داخل شاخه‌های ضخیم‌تر و مسن‌تر درختان می‌شوند. بدین ترتیب، شاخه‌های قطور و تنه اصلی را مورد حمله قرار داده و می‌توانند درخت را به کلی از بین ببرند. جابه‌جایی لاروها به وسیله تارهای بسیار نازکی است که از طریق غدد دهانی خود می‌سازند تا از شاخه‌ای به شاخه دیگر منتقل شوند. هر لارو جهت تکمیل نمودن دوره تغذیه و زندگی خود ۲ تا ۳ بار جابه‌جا می‌شود. کانال‌هایی که در داخل چوب درختان میزبان به وسیله لارو پروانه فری به وجود می‌آیند مستقیم بوده و حدود ۳۰ تا ۴۰ سانتی‌متر طول دارند و بسته به گونه میزبان تا یک متر هم دیده شده است. متأسفانه در سالیان گذشته، با توجه به تغییرات اقلیمی و در نتیجه طغیان آفت، تغییراتی در رفتار آن پدیدار شده است. از آن جمله می‌توان به بروز و افزایش حالت میوه‌خواری در گردو و خسارت آفت به نهال‌های میزبان در نهالستان و تداوم تغذیه از شاخه‌های جوان و نازک اشاره کرد.

۲- ۱۱- ۴ عوامل مؤثر در کنترل آفت

سرمای زمستانه: طول دوره سرمای فصل زمستان و میزان کاهش درجه حرارت، در شدت نابودی لاروها بسیار مؤثر است. سرما از دو طریق در کنترل آن نقش دارد، اول اینکه باعث مرگ لاروها می‌شود و ثانیاً لاروهایی که از بین نرفته و زنده می‌مانند، به دلیل پایین آمدن ذخیره چربی، مقاومتشان کم شده و در اواخر فصل زمستان قبل از شروع مجدد فعالیت، تلف می‌شوند. لاروهایی که در معرض سرمای شدید بودند و تلف نشده‌اند، قدرت تولیدمثل کمتری نسبت به سایرین دارند. لاروهای کامل در تمام طول سال از درخت تغذیه می‌کنند و تنها در روزهای بسیار سرد فصل زمستان، تغذیه آن‌ها متوقف می‌شود.

دشمنان طبیعی: دو گروه از حشرات شامل مورچه‌ها و سن‌های شکاری و دسته‌ای از پرندگان شکارچی، از دشمنان طبیعی کرم خراط شناخته شده‌اند. مورچه‌های شکارگر به دسته تخم‌ها حمله کرده و از آن‌ها تغذیه می‌کنند. همچنین لاروهای آفت در داخل دالان و یا هنگام جابه‌جایی بر روی شاخه‌های درختان، مورد هجوم سن‌های شکاری و پرندگانی از جمله دارکوب قرار می‌گیرند.

آبیاری: کمبود آب و ایجاد تنش‌های آبی حتی برای یک دوره آبیاری در ماه‌های گرم سال، مهم‌ترین عامل ایجاد ضعف در درختان و جلب آفت به سوی آن‌ها می‌باشد. زمانی که گیاه با فقدان یا کمبود آب مواجه می‌شود، علاوه بر اختلال در فعالیت‌های فیزیولوژیکی، به دلیل عدم جذب و انتقال مواد غذایی با گرسنگی و کمبود نیز روبرو خواهد شد. بنابراین دادن آب کافی به خاک در دوره‌های مشخص، شرط اصلی در پیشگیری و کنترل آفت است.

تقویت درختان: باغ‌هایی که در خاک‌های نامتعادل، سبک و عاری از مواد غذایی، احداث شده‌اند، بیشترین آلودگی را خواهند داشت؛ زیرا طبق یک اصل کلی، هر چه درخت تغذیه بهتری داشته باشد، نسبت به حمله آفات و بیماری‌های مختلف، مقاوم‌تر خواهد بود. رعایت اصول باغبانی در احداث باغات جدید، کاشت ردیفی درختان با فواصل مناسب نهال‌ها، پرهیز از کاشت انواع درختان در یک باغ و انتخاب ارقام مقاوم در احداث باغ بسیار مهم می‌باشد و باعث بهره‌وری بیشتر باغ و اجرای مدیریت صحیح می‌گردد.

تهیه نهال سالم و فاقد آلودگی در جلوگیری از ورود اولیه آفت به منطقه بسیار ضروری است.

۲- ۱۱- ۵ مدیریت و کنترل آفت

• هرس شاخه‌های با آلودگی بسیار بالا

شامل حذف سرشاخه‌های آلوده به لاروهای آفت می‌باشد. البته باید دقت نمود که در باغ‌های خسارت دیده، اکثر شاخه‌ها و سرشاخه‌ها مخصوصاً در اوایل فصل، آلوده به لاروهای آفت می‌باشند. اگر هرس روی تمامی این شاخه‌ها انجام شود، درخت به افزایش رشد رویشی روی آورده و نسبت به تخم‌ریزی و نفوذ لاروهای سن اول حساس‌تر می‌شود. بنابراین بهتر است که هرس را روی شاخه‌های با آلودگی بالا و خشک متمرکز نموده و از هرس تمامی شاخه‌های درخت پرهیز کرد. شاخه‌های هرس شده، باید در خارج از باغ سوزانده شوند.

• استفاده از مفتول‌های سیمی

با استفاده از مفتول‌های سیمی و حرکت آن به صورت عقب و جلو در دالان‌های لاروی فعال، به همراه کاربرد خمیر مسموم یا پنبه آغشته به سم بخشی از لاروهای آفت حذف شده و به همان نسبت، کاهش جمعیت در نسل بعد و کاهش خسارت را در پی خواهد داشت. برای تهیه خمیر سمی می‌توان از پودر مل (مورد استفاده در نقاشی ساختمان) به همراه سم دیازینون یا دروسبان استفاده کرد.

• مسدود کردن دالان‌های لاروی فعال

لارو این آفت در هنگام تغذیه از چوب، دالان‌های لاروی ایجاد می‌کند. در ورودی این دالان‌ها، تجمع و ریزش فضولات نارنجی رنگ با ترشح شیرابه درخت، دیده می‌شود. مسدود کردن منافذ این دالان‌ها در طول فصل خصوصاً در اردیبهشت ماه و قبل از خروج حشرات کامل از درخت و همچنین در مهر ماه قبل از سرد شدن هوا و رکود فعالیت لاروی، نقش مهمی در کنترل آفت دارد. برای این کار می‌توان با استفاده از سموم تدخینی مانند دورسبان با دُز یک درصد و مخلوط آن با پودر مل، سریش و روغن مایع، خمیری درست کرده و دالان‌ها را مسدود نمود. این خمیر علاوه بر انسداد دالان‌ها، با تدخین و آزادسازی سم در داخل حفره‌ها، لاروها را نیز از بین می‌برد. استفاده از چسب آکواریوم نیز برای مسدود کردن دالان لاروی مؤثر می‌باشد. خاصیت چسبندگی قوی چسب آکواریوم، بوی تند و زننده آن و سهولت استفاده از آن به دلیل داشتن پمپ تزریق، کاربرد این روش را تسهیل کرده است.

- استفاده از تله‌های فرومونی

با استفاده از تله‌های فرومونی، می‌توان با اشباع محیط از فرومون جنسی ماده و ایجاد اختلال در جفت‌یابی، مانع روند طبیعی جفت‌گیری شده و زاد و ولد این آفت را کاهش داد. این تله‌ها قادرند جنس نر را جلب و شکار کنند. این کار باعث کاهش تعداد نرها شده و در زاد و ولد آفت اختلال ایجاد می‌کند. توصیه می‌شود که محل نصب این تله‌ها در تاج درخت باشد؛ زیرا ارتفاع پرواز این پروانه‌ها در محدوده ۶ متری از سطح زمین است. اگر رنگ تله‌ها به رنگ سبز تغییر داده شود، پروانه‌های بیشتری جلب و شکار خواهند شد. تراکم نصب تله در هر هکتار بسته به شرایط منطقه، درختان میزبان و به ویژه تراکم آفت در منطقه متفاوت بوده ولی در مجموع برای کنترل آفت به تعداد ۴۰۰ عدد تله در هر هکتار نیاز است (برای شکار انبوه).

- سم‌پاشی علیه لاروهای جوان

در مدیریت آفات، روش کنترل شیمیایی آخرین روش است. چنان‌چه آفت با روش‌های غیرشیمیایی کنترل نشود، از این روش استفاده می‌شود. البته باید خاطرنشان کرد که به دلیل فعالیت لاروها در داخل بافت میزبان، سم‌پاشی تأثیر چندانی در کنترل این آفت ندارد. از سویی به دلیل این که کرم خراط در درختان بلند گردو بیشترین خسارت را می‌زند، سم‌پاشی علیه شاخه‌های جوان درختان ده ساله گردو عملی غیرممکن یا بسیار پرهزینه بوده و کارایی ندارد. به هر حال برای کنترل شیمیایی این آفت در درختان جوان یا نهالستان‌ها می‌توان از سمومی مانند دیازینون ۶۰ درصد به میزان دو در هزار استفاده نمود. همچنین می‌توان از سم بیسکایا با نسبت یک در هزار و یا فوزالون با نسبت ۵/۱ در هزار استفاده کرد. در مناطق با آلودگی بسیار شدید، ۱۰ روز پس از اولین سم‌پاشی، می‌توان به انجام دومین و حتی سومین سم‌پاشی اقدام کرد.

- استفاده از قرص‌های تدخینی

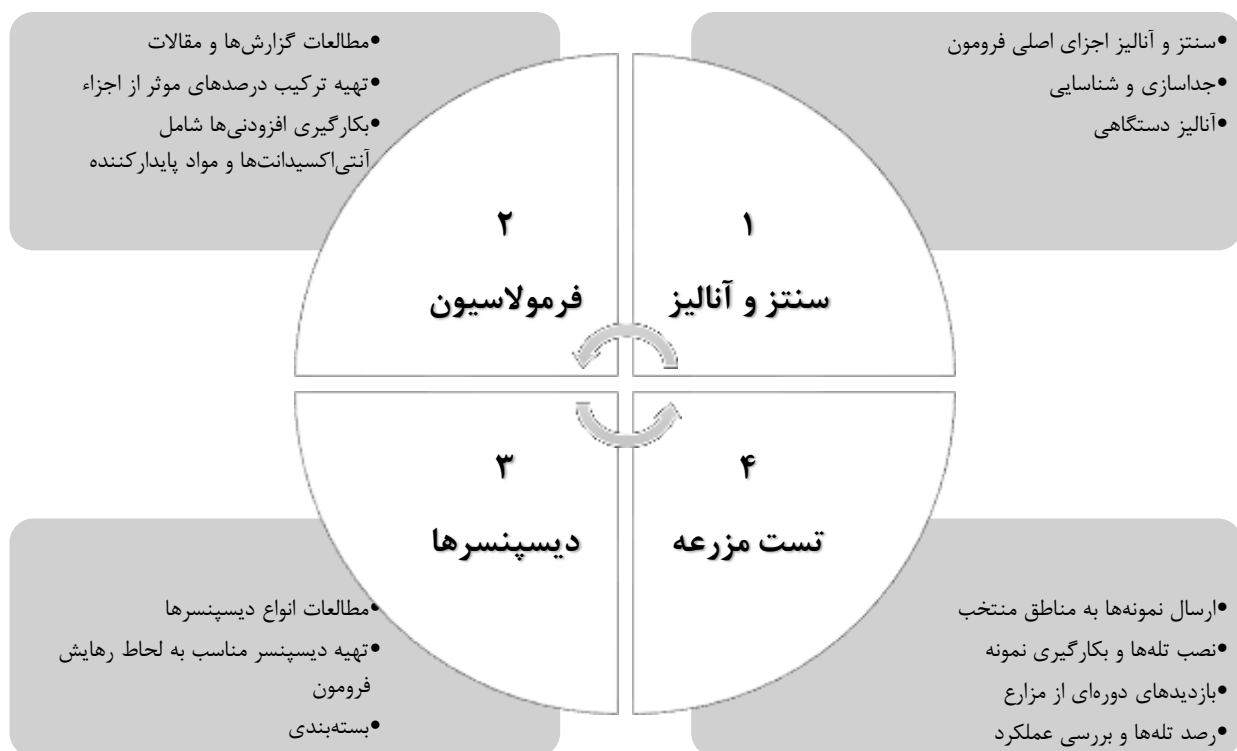
فرو بردن قرص‌های تدخینی نظیر فستوکسین داخل دالان لاروی و مسدود کردن آن با گل یا خمیر، می‌تواند با انتشار گاز سمی حاصل از تدخین قرص داخل دالان، منجر به مرگ لارو شود.

- نصب تله نوری

اگر چه پروانه کرم خراط یک شب پره بوده و به نور جلب می شود و توسط تله نوری شکار می شود، اما تحقیقات نشان می دهد که به ازای شکار هر حشره آفت بیش از ۱۰۰۰ حشره مفید که بیش تر آن ها بالتوری شکارگر است، شکار می شوند و به همین دلیل این روش توصیه نمی شود و کاربرد آن فقط محدود به پیش آگاهی حضور آفت در منطقه برای اجرای سایر روش ها می باشد.

۱۲-۲ چرخه فناوری تولید فرومون در جهاد دانشگاهی

شکل ۱۱-۲ روندی منطقی از فازهای مورد نیاز در انجام موفقیت آمیز طرح فرومون از فاز آزمایشگاهی تا تجاری سازی را نشان می دهد که شامل ۴ فاز مستقل از یکدیگر می باشد. چرخه کامل فناوری فرومون شامل فازهای آزمایشگاهی (سنتز و آنالیز)، فرمولاسیون (تعیین مقدار بهینه اجزای فرومونی)، تهیه دیسپنسر (توزیع کننده فرومون) و تست های عملیاتی در مزارع می باشد.



شکل ۱۱-۲ چرخه کامل تهیه و بکارگیری فرومون

۲ - ۱۲ - ۱ فاز اول: سنتز و آنالیز

این فاز شامل فعالیتهای آزمایشگاهی سنتز و آنالیز ۳ جزء تشکیل دهنده فرومون جنسی کرم خراط است. جزء اصلی ترکیب E2Z13-18Ac و دیگر اجزاء، شامل E3Z13-18Ac و Z13-18Ac هستند که هر یک طی چندین مرحله سنتز، شناسایی (TLC) و خالص سازی (ستون کروماتوگرافی، استخراج با حلال)، به طور جداگانه تهیه می شوند. شناسایی دستگاهی این مولکول های باارزش بالا، شامل FTIR, $^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ است. محصولات نهایی با تکنیک GC-MASS آنالیز می شوند.

۲ - ۱۲ - ۲ فاز دوم: فرمولاسیون

انواع فرمولاسیون های گزارش شده برای فرومون آفت کرم خراط با بررسی های مقالات و گزارشات تعیین می گردد. ذکر این نکته ضروری است که برای یک آفت، در برخی موارد تا چندین ترکیب درصد از اجزای فرومونی در مقالات ذکر گردیده است. برای رسیدن به فرمولاسیون مناسب باید انواع ترکیب درصد از اجزای فرومونی را تهیه نمود و آنها را در تست مزرعه بکار گرفت. برای آفت کرم خراط دو ترکیب درصد شایع از اجزای فرومونی ذکر گردیده است: فرمولاسیون ۱ با ترکیب درصد دوجزئی از ترکیبات E2Z13:E3Z13 - ۵ : ۹۵، و فرمولاسیون ۲ با ترکیب درصد سه جزئی از ترکیبات E2Z13:E3Z13:Z13 - ۱۸ : ۴ : ۷۸.

۲ - ۱۲ - ۳ فاز سوم: دیسپنسر

دیسپنسر ها به عنوان یک بستر توزیع کننده اجزای فرومونی با رهایش کنترل شده، نقش حیاتی در فناوری فرومون ایفا می کنند. دیسپنسر ها به لحاظ نوع، ابعاد، مواد شیمیایی تشکیل دهنده و میزان دسترسی و قابلیت تجاری سازی مورد مطالعه قرار می گیرند. از میان انواع دیسپنسر ها، لوور های پلاستیکی و سپتوم ها دارای شرایط عملیاتی بهینه هستند. همچنین جهت تعیین مقدار رهایش فرومونی دیسپنسر ها، تست های مورد نظر با استفاده از تونل باد انجام خواهد شد. سرعت وزش باد، دما، رطوبت، جنس دیسپنسر، ماده نگه دارنده و مقدار آن، از عوامل موثر بر نتایج تست های تونل باد هستند.

۲ - ۱۲ - ۴ فاز چهارم: تست‌های مزرعه‌ای

فاز چهارم شامل تست‌های عملیاتی در مناطق منتخب می‌باشد که از جهات متعددی با فازهای قبلی تفاوت‌های آشکاری دارد. از نقطه نظر ماهیت کار، در این فاز به تخصص‌ها و مهارت‌های چندرشته‌ای مهندسی کشاورزی، حشره‌شناسی، گیاه‌پزشکی نیاز است. از آنجا که فازهای پیشین همگی مرتبط با این فاز هستند، از مشاوره متخصصین حشره‌شناس از همان ابتدای پروژه بایستی بهره گرفت. جهت انجام تست‌های مزرعه‌ای، با مکاتبه با سازمان حفظ نباتات، دیسپنسرهای حاوی فرمولاسیون‌های مختلف به استان‌های کرمان (شهرستان‌های بردسیر، بافت، رابر)، چهارمحال و بختیاری (شهرکرد و فرخ‌شهر)، و استان البرز (مهرشهر و ساوجبلاغ) ارسال می‌گردد. به منظور بررسی وضعیت تله‌های فرومونی و نحوه پایش، بازدیدهای دوره‌ای از مناطق تحت پوشش در استان‌ها به عمل می‌آید. پس از گردآوری نتایج و داده‌های تست مزرعه، نسبت به تحلیل آماری نتایج اقدام می‌گردد.

از نقطه نظر وزن فعالیت‌ها در گانت چارت (پیوست)، فعالیت‌های تعریف‌شده در فاز چهارم بیشترین حجم را به خود اختصاص می‌دهند. این امر بیانگر این است که تست‌های مزرعه‌ای، فعالیت‌های زمان‌بری هستند و با توجه به کوتاه بودن دوره ظهور و فعالیت پروانه فری (فروردین تا خرداد)، نیاز است که فاز چهارم در چندین دوره متوالی صورت بپذیرد.

۱۳-۲ راهبردها در سنتز فرومون‌ها

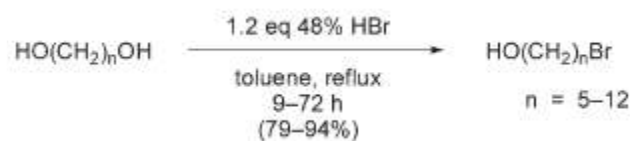
هدف از سنتز در علم فرومون، ایجاد ساختار پیشنهادی شامل پیکربندی مطلق و تهیه نمونه در مقادیر کافی برای مطالعات بیولوژیکی و کنترل عملی آفات است. فرومون‌ها اغلب ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم با انواع ساختاری مختلف هستند. پیوندهای دوگانه و مراکز کایرال در مولکول‌های فرومون، تنوع و پیچیدگی زیادی به آن‌ها بخشیده است. بر این اساس، سنتز فرومون با برخی چالش‌های رایج در سنتز آلی مواجه است: تشکیل پیوند کربن-کربن، تبدیل گروه عاملی، و سنتز انتخابی دیاستریو و/یا انانتیواستریوایزومر مورد نظر. در این قسمت از گزارش، راهبردهای عمومی و در عین حال مدرن برای غلبه بر این چالش‌ها نشان داده شده است. بسیاری از واکنش‌های نامی در شیمی آلی مانند واکنش‌های نوکلئوفیلی، ویتیگ، هیدروژناسیون، عامل‌دار کردن و محافظت گروه‌های عاملی، ... به طرز ماهرانه‌ای در تهیه فرومون‌ها به کار گرفته شده‌اند. تقریباً بیشتر جنبه‌های مهم و مدرن سنتز آلی در سنتز اجزای فرومون‌های پروانه کرم خراط نشان داده شده است. در ادامه، به برخی از روش‌های سنتز آلی رایج در سنتز مولکول فرومون‌ها می‌پردازیم. به دلیل تشابه ۷۵ درصدی در ساختار مولکولی فرومون‌ها، این روش‌های عمومی در سنتز اکثر مولکول‌های فرومونی و به ویژه در هر سه جزء فرومون جنسی کرم خراط نیز کاربرد دارند. چهار روش عمومی بهبودیافته مفید در سنتز فرومون‌های آلیفاتیک حشرات گزارش شده است.

۲ - ۱۳ - ۱ بروماسیون گروه هیدروکسیل در الکل

برای دسترسی به روش سنتز مناسب مولکول‌های پیچیده، از راهبرد شکست مولکول^۱ استفاده می‌شود که در نهایت به مولکول‌های ساده‌تر و با دسترسی تجاری می‌رسیم. در مورد مولکول‌های فرومونی، با اتخاذ راهبرد شکست مولکول، معمولاً به الکل‌های دی‌اول با تعداد کربن کمتر از ۱۰ کربن می‌رسیم که دسترسی تجاری خوبی به این مولکول‌ها وجود دارد. برای فعال‌سازی گروه هیدروکسیل در الکل دی‌اول مورد نظر به منظور استفاده برای واکنش مرحله بعد، معمولاً با یک عامل بروم‌دار کننده مانند هیدروبرومیک اسید یا فسفر تری برومید، گروه هیدروکسیل با بروم جایگزین می‌گردد.

¹ Disconnection

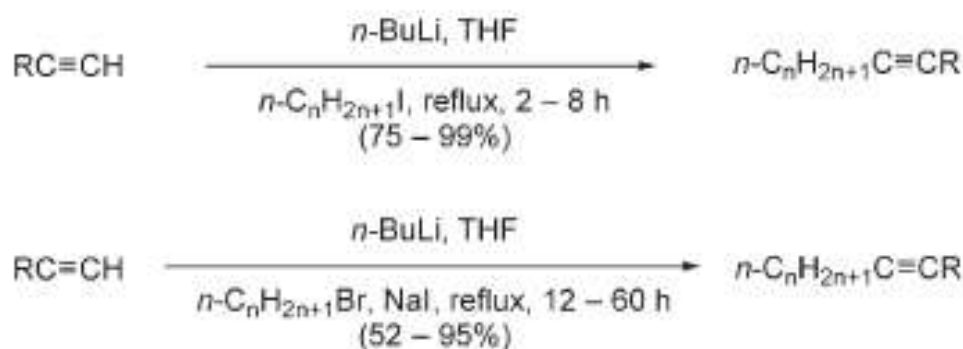
(ω)-برومو-۱-آلکانول‌ها بلوک‌های سازنده مهم در سنتز فرومون هستند. (α, ω)-دی‌اول‌ها وقتی با اسید هیدروبرومیک و تولوئن رفلاکس می‌شوند، بازده خوبی از (ω)-برومو-۱-آلکانول‌ها می‌دهند (شکل ۲-۱۱) [۶۰].



شکل ۲-۱۱ فعال‌سازی گروه هیدروکسیل الکل با هیدروبرومیک اسید

۲-۱۳-۲ آلکیل‌اسیون ۱-آلکین‌ها با آلکیل هالیدها

آلکیل‌اسیون ۱-آلکین‌ها با آلکیل هالیدها یکی از واکنش‌های عمده در سنتز اکثر فرومون‌ها است. یکی از راهبردهای عمده در افزایش طول پیوند زنجیره کربنی در مولکول‌های فرومونی دارای پیوند دوگانه، استفاده از ۱-آلکین‌ها به عنوان ماده اولیه و آلکیل هالید (عمدتاً آلکیل برومید به دست‌آمده در راهبرد نخست) می‌باشد. البته در این مورد لازم است که ۱-آلکین با یک واکنشگر مناسب، معمولاً n -بوتیل لیتیوم، فعال شود. آلکیل‌اسیون ۱-آلکین‌ها با آلکیل هالیدها به دقت مورد بررسی قرار گرفته است [۶۱]. آلکین‌ها را می‌توان به راحتی در غیاب HMPA از واکنش با n -بوتیل لیتیوم و به دنبال آن N -آلکیل یدید در THF آلکیله کرد. در مورد برومیدها، از مقادیر کاتالیزوری تترا(n -بوتیل) یدید آمونیوم یا یدید سدیم استفاده می‌شود (شکل ۲-۱۲).

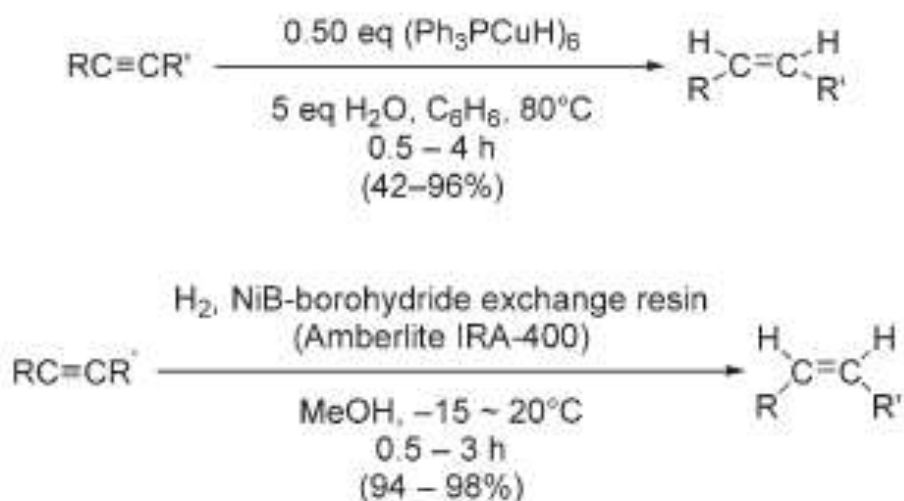


شکل ۲-۱۲ آلکیل‌اسیون ۱-آلکین‌ها با آلکیل هالیدها

۲-۱۳-۳ تبدیل آلکین‌ها به (Z)-آلکن‌ها

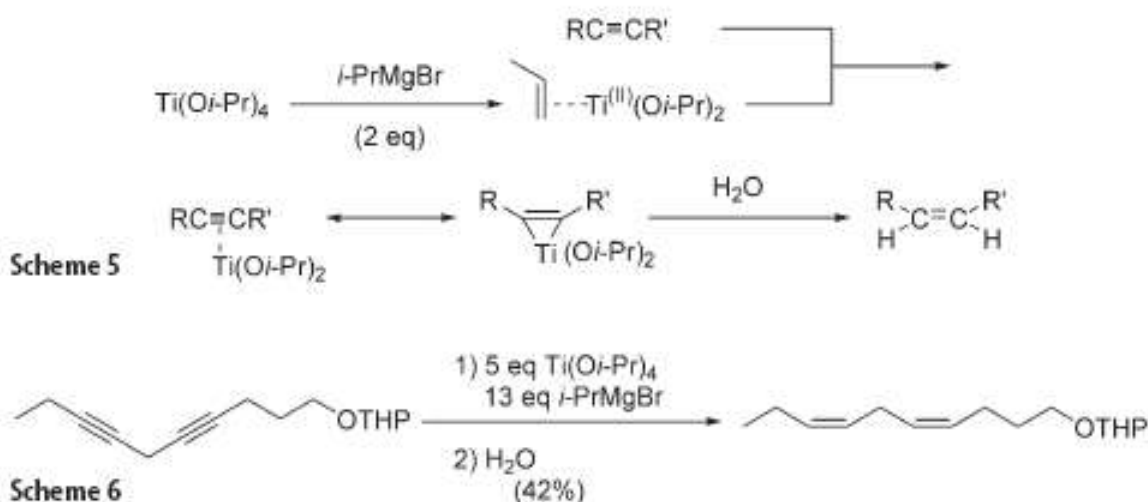
تبدیل آلکین‌ها به (Z)-آلکن‌ها یک از واکنش‌های کلیدی و در عین حال چالش‌برانگیز در سنتز فرومون‌ها است. معمولاً واکنش هیدروژن‌دار کردن انتخابی آلکین‌ها به (Z)-آلکن‌ها با انتخاب و بکارگیری کاتالیست‌های مناسب همراه است. اما در طی واکنش هیدروژن‌دار کردن، محصولات جانبی مانند (E)-آلکن‌ها و آلکان‌ها (با تکمیل فرایند هیدروژن‌دار کردن) می‌توانند تشکیل شوند که به دلیل تشابه خواص فیزیکی مولکول‌های سنتز شده مانند حلالیت و نقطه جوش، جداسازی این مولکول‌ها و خالص‌سازی محصول مورد نظر بسیار پیچیده و هزینه‌بر است. لذا در این مرحله از راه‌بردهایی استفاده می‌شود که حتی‌الامکان، امکان تشکیل محصولات جانبی ناخواسته به حداقل برسد.

هرچند هیدروژناسیون با کاتالیست لیندلار همچنان به عنوان راحت‌ترین روش استفاده می‌شود، سه روش جدید برای تبدیل آلکین‌ها به (Z)-آلکن‌ها گزارش شده است. معرف هیدرید مس (I) می‌تواند آلکین‌ها را به (Z)-آلکن‌ها کاهش دهد [۶۲]. از نیکل بورید تهیه‌شده بر روی رزین تبادل بوروهیدرید، برای هیدروژناسیون انتخابی آلکین‌ها به (Z)-آلکن‌ها استفاده شد (شکل ۲-۱۳) [۶۳].



شکل ۲-۱۳ هیدروژناسیون انتخابی آلکین‌ها به (Z)-آلکن‌ها

از کاتالیست‌های بر پایه تیتانیوم (II) برای احیای آلکین‌ها به سیس آلکن‌ها استفاده گردید [۶۴]. این واکنش مبتنی بر تیتانیوم (II) آلکن‌های خالص (Z) می‌دهد (شکل ۲-۱۴).



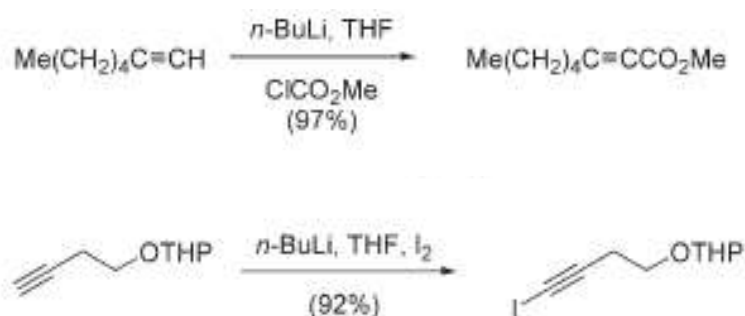
شکل ۲-۱۴ احیای آلکین‌ها به سیس آلکن‌ها با کاتالیست‌های بر پایه تیتانیوم (II)

در مطالعات جدیدتر از آنزیم‌های مختلف، به ویژه استرازها و لیپازها، در سنتز انتخابی فرومون‌ها استفاده شده است [۶۵].

۲ - ۱۳ - ۴ افزایش طول زنجیره آلکانی در فرومون‌ها

با توجه به اینکه اکثر مولکول‌های فرومون‌ها دارای طول زنجیره بلند کربنی هستند و از طرفی دسترسی به مواد اولیه با طول زنجیره بالا با چالش همراه است، لذا از مواد اولیه با طول زنجیره کمتر استفاده می‌شود. با دسترسی تجاری به مولکول‌های کوچک و با راهبرد افزایش طول زنجیره آلکانی در فرومون‌ها، می‌توان به مولکول با طول زنجیره مورد نظر رسید. روند اخیر در سنتز فرومون‌های الفینی، استفاده از واکنش جفت‌شدن کاتالیزشده با فلزات واسطه برای تشکیل پیوند کربن-کربن است. شکل ۲-۱۵ دو راهبرد برای فعال‌سازی گروه استیلنی در سنتز فرومون نشانگر موریانه^۱ را نشان می‌دهد [۶۶]. با راهبرد فعال‌سازی گروه استیلنی، می‌توان طول پیوند را با انتخاب واکنشگرهای مناسب به طور دلخواه تغییر داد.

^۱(3Z,6Z)-3,6-dodecadien-1-ol



شکل ۲-۱۵ دو راهبرد برای فعال سازی گروه استیلنی در سنتز فرومون نشانگر موریانه

۱۴-۲ نتیجه گیری

اکنون واضح است که فرومون های خالص را می توان به صورت کمی به مقدار دلخواه سنتز کرد. مشکل این است که چگونه آنها را به سادگی و با راندمان بالا تهیه کنیم. روش های سنتزی جدید همیشه برای بهبود سنتزهای موجود مورد استقبال قرار می گیرند. در مورد فرومون کرم خراط که دارای سه جزء است، تمام راهبردهای سنتز آلی ذکر شده در بالا بکار گرفته می شود. این روش ها در بخش آزمایشگاهی این پروژه اجرا شده اند. برای مثال در سنتز جزء ۱ ماده موثره فرومون کرم خراط (E2, Z13-octadecadienyl acetate)، روش های عمومی ذکر شده در سنتز فرومون ها بکار رفته اند (شکل ۲-۱۶). بسته به نوع مولکول و تعداد کربن های آلیفاتیک موجود در فرومون، ممکن است تاکتیک های سنتز در بکارگیری مواد شیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند.

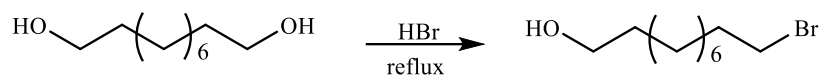
در پایان باید گفت که انتخاب فرومون مناسب جهت تولید در جهاد دانشگاهی به شرایط ذیل بستگی دارد:

- میزان مصرف در ایران (گسترده گی محصولات زراعی و باغی مورد نظر)

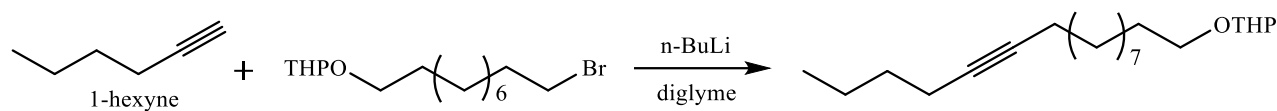
- میزان اجزای تشکیل دهنده فرومون و سهولت دسترسی به مواد اولیه تجاری

- قیمت تمام شده فرومون سنتزی و تله فرومونی

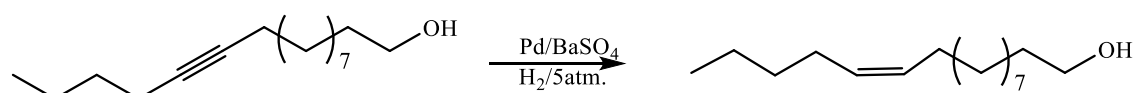
بروماسیون گروه هیدروکسیل در الکل



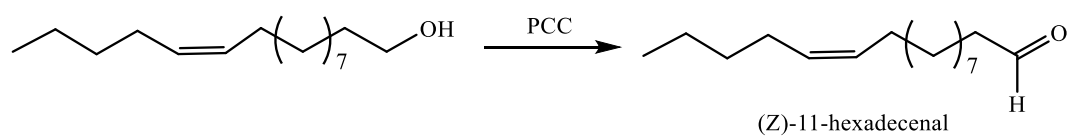
آکیلاسیون ۱-آلکین ها با آلکیل هالیدها



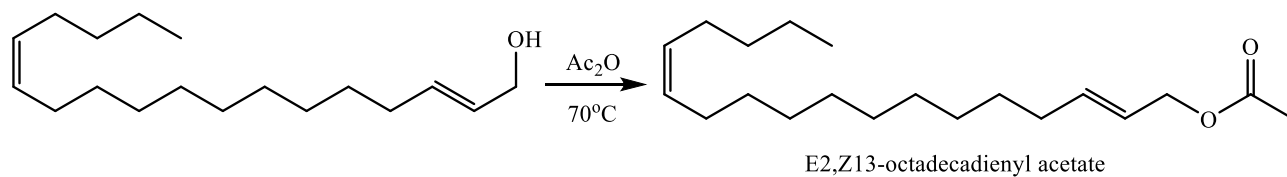
تبدیل آلکین ها به (Z)-آلکین ها



اکسایش هدمند الکل به آلدهید



تبدیل الکل به استر



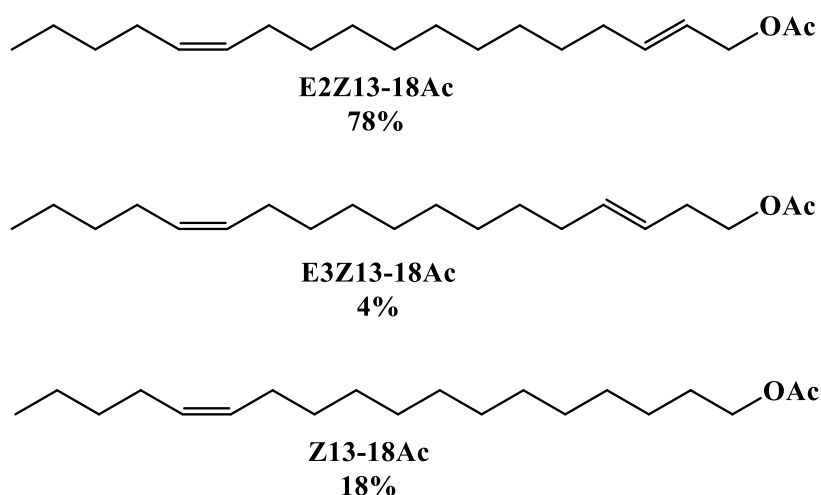
شکل ۱۶-۲ بکارگیری روش های عمومی ذکر شده در سنتز فرومون ها در سنتز جزء ۱ ماده موثره فرومون کرم خراط

فصل ۳

آزمایشگاهی

۳-۱ مقدمه

سه ماده در عصاره استخراجی فرومون کرم خراط وجود دارد. جزء اصلی ترکیب E2Z13-18Ac می باشد، دو ترکیب E3Z13-18Ac و Z13-18Ac نیز در عصاره استخراجی فرومون موجود است (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳ مولکول های موجود در ماده موثره فرومونی پروانه کرم خراط

۳-۲ تهیه مواد و روش ها

مواد شیمیایی مورد نیاز، حلال ها، واکنشگرها و کاتالیست ها از محصولات مرک خریداری و به همان صورت استفاده شد. مراحل که به رطوبت حساس بودند، تحت جو ازت خشک و در ظروف شیشه ای خشک شده در آون انجام گرفت. حلال های مربوط به مراحل حساس به رطوبت قبل از استفاده با روش های شناخته شده (رفلاکس با سدیم/ بنزوفنون یا کلسیم هیدرید) خشک شد. از تکنیک TLC برای تشخیص پیشرفت واکنش استفاده شد. برای شناسایی لکه ها در TLC از شناساگر استین^۱ استفاده شد. پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات از واکنش پارا تولوئن سولفونیک اسید با پیریدین تهیه شد. پیریدینیوم کلرو کرومات از افزودن قطره قطره مخلوط هیدروکلریک اسید و پیریدین به کرومیوم تری اکسید تهیه شد.

آزمایشات سنتز و آنالیز مواد در آزمایشگاه فرومون گروه پژوهشی شیمی کاربردی انجام شد.

¹ KMnO₄ Stain

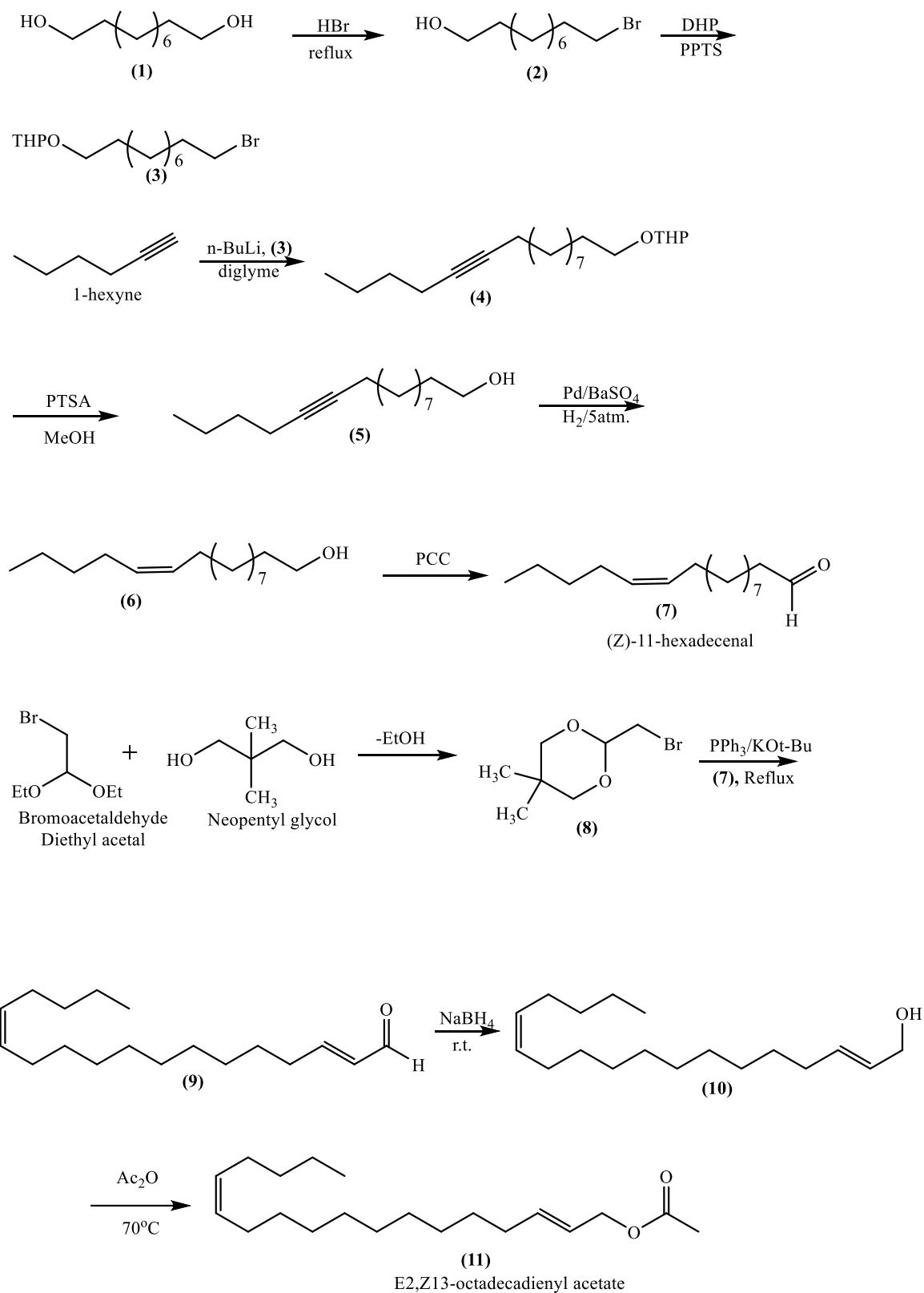


شکل ۳-۲ آزمایشات سنتز مواد در آزمایشگاه فرومون گروه پژوهشی شیمی کاربردی



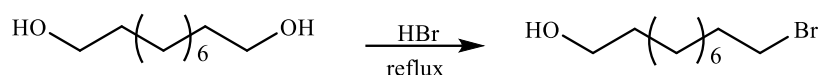
شکل ۳-۳ آزمایشات آنالیز مواد در آزمایشگاه فرومون گروه پژوهشی شیمی کاربردی با دستگاه GC

۳-۳ سنتز جزء ۱ ماده موثره فرومون کرم خراط (E2, Z13-octadecadienyl acetate)



شکل ۳-۴ مراحل کلی در سنتز جزء ۱ ماده موثره فرومون کرم خراط

۱. مرحله اول: سنتز ۱۰-برومو دکان ۱-اول



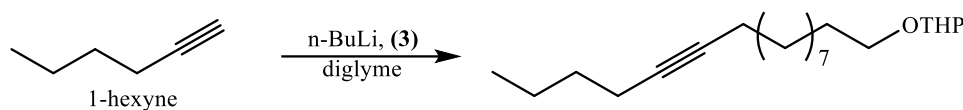
به محلول ۵/۲ گرم ۱۰،۱-دکان دی اول در ۱۰۰ میلی لیتر تولوئن، قطره قطره ۵ میلی لیتر محلول HBr ۴۸٪ در دمای محیط اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۴) پیگیری شد. مخلوط حاصله به ترتیب با محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید، محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ و محلول آب نمک شست و شو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آبگیری شد. حلال از محلول تحت خلاء جدا شد، روغن به دست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش ۹۸/۳٪ از ۱۰-برومودکان-۱-اول بود.

۲. محافظت گروه عاملی الکلی



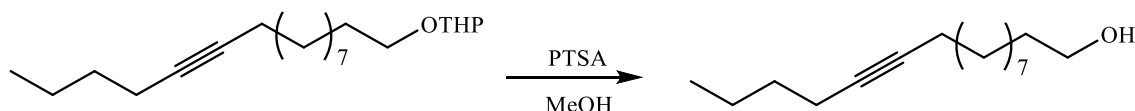
به محلول ۳/۵ گرم ۱۰-برومودکان-۱-اول در ۱۵ میلی لیتر THF خشک در حضور مقدار کاتالیستی پیریدینیوم پاراتولون سولفونات و در حمام آب و یخ قطره قطره ۱/۶۵ میلی لیتر دی هیدرو پیران اضافه شد. مخلوط ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲) پیگیری شد. سپس به ترتیب با محلول سدیم بی کربنات اشباع، آب و آب نمک شست و شو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک به مدت ۱ شب آبگیری شد. حلال از محلول تحت خلاء جدا شد، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش ۸۸/۳٪ از ۱-تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی-۱۰-برومو دکان بود.

۳. سنتز ۱- (تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۰-هگزا دکین



به مخلوط ۵/۵ میلی لیتر ۱-هگزین در ۶۰ میلی لیتر دایگلایم، ۳۰ میلی لیتر π -بوتیل لیتیم قطره قطره با سرعتی اضافه شد که دمای واکنش از ۱۰ درجه سانتی گراد بالاتر نرود. مخلوط ۳۰ دقیقه در همان دما هم زده شد. سپس به یکباره ۱۴ گرم ۱- (تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۰-برومو دکان به مخلوط اضافه گردید. مخلوط ۳/۵ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۱۰:۲) پیگیری شد. سپس محتویات بالن به ۲۰۰ میلی لیتر آب افزوده شد و فاز آلی جدا و فاز آبی با نرمال هگزان استخراج گردید. مجموع فاز آلی با سدیم سولفات خشک آگیری شد. حلال از محلول تحت خلاء جدا شد، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان خام سنتز ۱- (تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۰-هگزا دکین استوکیومتری بود.

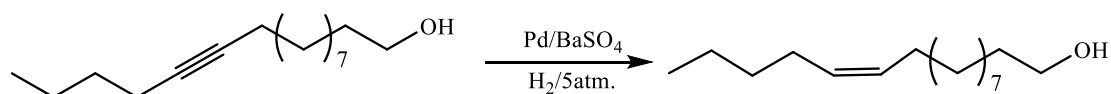
۴. محافظت زدایی گروه عاملی پیرانی



به محلول ۲ گرم ۱- (تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۰-هگزا دکین در ۱۰ میلی لیتر متانول، چند کریستال پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه شد. مخلوط ۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲) پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد سپس دی اتیل اتر افزوده، آن را به ترتیب با محلول بی کربنات سدیم اشباع و سپس آب نمک شستسو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آگیری شد. حلال از محلول تحت خلاء جدا شد، روغن خام حاصله با ستون کروماتوگرافی (حلال نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۱) خالص سازی شد. راندمان ۱۱-هگزادکین-۱-اول ۸۹٪ بود. طیف $^1\text{H NMR}$ محصول واکنش دارای تطابق کامل با ساختار مورد انتظار بود (پیوست)

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); 1.25–1.51 (m, 21H); 2.12–2.16 (m, 4H); 3.63 (t, $J=6.8$, 2H).

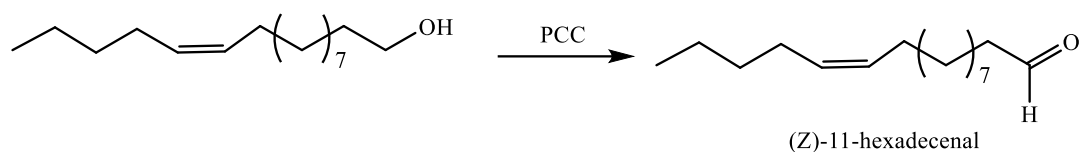
۵. احیای گزینشی پیوند سه گانه به پیوند دوگانه سیس



در یک رآکتور S. S. ۳۱۶ با حجم ۲۰۰ میلی لیتر ۵/۲ گرم ۱۱-هگزادکین-۱-اول، ۱۰ قطره کینولین، ۰/۲۱ گرم کاتالیست Pd/BaSO_4 پنج درصد و ۵۰ میلی لیتر متانول ریخته، بعد از گاززدایی با ازت، هیدروژن تزریق کرده فشار به ۲ اتمسفر رسانده شد. مخلوط ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۳) پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد. سپس دی اتیل اتر افزوده، به ترتیب با محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪، آب و محلول آب نمک شست و شو داده شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آگیری شد. حلال از محلول تحت خلاء جدا شد، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش سنتز (Z)-۱۱-هگزادکن-۱-اول، ۹۲٪/۳ بود. طیف $^1\text{H NMR}$ محصول واکنش دارای تطابق کامل با ساختار مورد انتظار بود (پیوست).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); 1.24–1.39 (m, 19H); 1.53–1.60 (m, 2H); 1.97–2.04 (m, 4H); 3.64 (t, $J=6.8$, 2H); 5.33–5.36 (m, 2H).

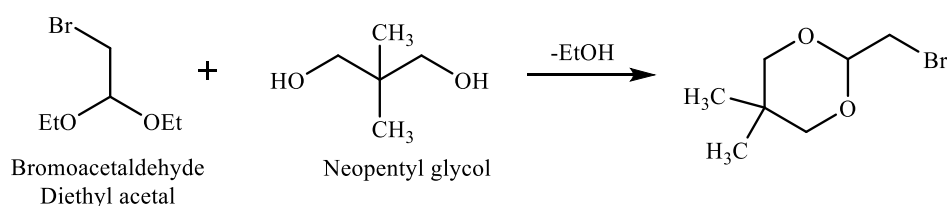
۶. سنتز (Z)-۱۱-هگزا دکنال (فرومون ساقه خواربرنج)



۴/۸۴ گرم (Z) -۱۱-هگزا دکن-۱-اول، ۱۰۰ میلی لیتر دی کلرو متان و ۶/۴۷ گرم پیریدینیوم کلروکرومات (PCC) در دمای محیط ۳ ساعت هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۱ پیگیری شد. بعد از صاف کردن، ۱۰۰ میلی لیتر آب افزوده و فاز آلی جدا شد. فاز آبی با دی کلرو متان استخراج و بعد از خشک کردن با سدیم سولفات خشک، تحت خلاء نسبی پرانده شد. روغن خام حاصله با ستون کروماتوگرافی با استفاده از حلال نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۱ خالص سازی شد. راندمان واکنش سنتز (Z)-۱۱-هگزا دکنال، ۷۳/۵٪ بود. طیف $^1\text{H NMR}$ محصول واکنش دارای تطابق کامل با ساختار مورد انتظار بود (پیوست). محصول این مرحله جزء اصلی فرومون ساقه خوار برنج می باشد.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.77 (s, 1H, CHO); 5.34 (m, 2H, CH=CH); 2.41(m, 2H, CH_2CHO); 2.01(m, 4H, CH- CH_2); 1.62(m, 2H, - CH_2 -); 1.32 ~ 1.27(m, 16H, - CH_2 -); 0.90 (t, 3H, $J=7.1\text{Hz}$, CH_3).

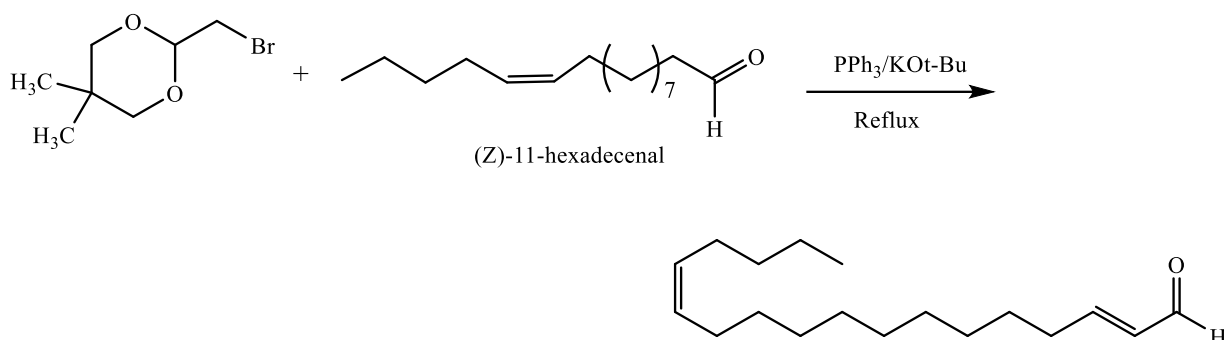
۷. سنتز ۲-برومو-۵،۵-دی متیل ۳،۱-دی اکسان



مخلوطی از ۱۹/۷۸ گرم برومواستالدهید دی اتیل استال و ۱۰/۴۴ گرم نئوپنتیل گلیکول در دمای ۹۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد و تحت خلاء نسبی طی ۱۰ ساعت واکنش داده شد. باقی مانده محتویات بالن عمدتاً حاوی ۲-برومو-۵،۵-دی متیل ۳،۱-دی اکسان^۱ بود.

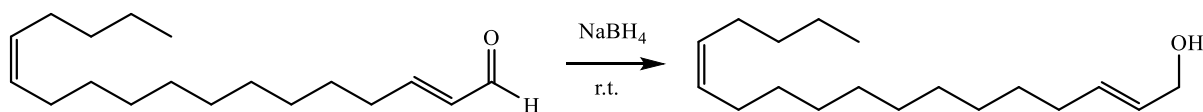
^۱ 2-bromo-5,5-dimethyl-1,3-dioxane

۸. سنتز E2، Z13-اکتا دی انیلال (واکنش ویتینگ)



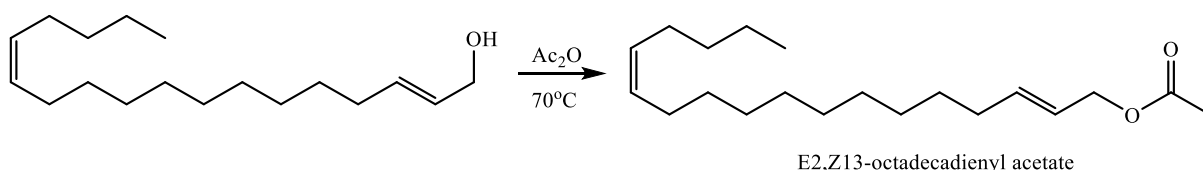
به ۰/۶۱ گرم تری فنیل فسفین و ۱۰ میلی لیتر DMF خشک و ۴ میلی لیتر زایلن خشک، ۰/۵ گرم ۲-برومو-۵،۵-دی متیل ۳،۱-دی اکسان اضافه شد. مخلوط ۲۰ ساعت رفلکس شد. سپس تا دمای محیط خنک کرده، ۱۲ میلی لیتر زایلن خشک و ۰/۲۶ گرم پتاسیم ترشیو بوتوکسید افزوده، دو ساعت در دمای محیط بهم زده شد. سپس ۰/۵ گرم (Z)-۱۱-هگزا دکنال به یکباره اضافه شد و مخلوط ۱۵ ساعت در دمای محیط بهم زده شد. ۰/۴ گرم محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ و ۰/۰۸ گرم پروپیونالدئید اضافه کرده، ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد بهم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۶: ۱) پیگیری شد. فاز آبی با زایلن استخراج و فاز آلی با آب و سپس با محلول سدیم بی کربنات شست و شو داده شد. بعد از پراندن حلال تحت خلاء نسبی، مخلوط اتیل استات:پترولیوم اتر ۱:۵ اضافه شد. دمای مخلوط تا صفر درجه سانتی گراد خنک شد و رسوبات تری فنیل فسفین اکسید حاصله صاف شد. پساب تغلیظ شد. باقی مانده خام ۰/۹ گرم و عمدتاً حاوی E2، Z13-اکتادکا دی انال بود.

۹. سنتز E2, Z13-اکتادکا دی ان اول



به محلول ۰/۰۶ گرم سدیم بوروهیدرید^۱ در ۶ میلی لیتر THF و ۱۲ میلی لیتر آب، محلول ۰/۹ گرم E2، Z13-اکتادکا دی انال در ۶ میلی لیتر THF قطره قطره در دمای ۱۰-۲۰ درجه سانتی گراد اضافه شد. مخلوط ۱۵ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۳) پیگیری شد. pH محلول با افزودن محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ به ۵ رسانده شد و فاز آلی با متیل ترشیوبوتیل اتر استخراج شد. بعد از خشک کردن با سدیم سولفات خشک و پس از پراندن حلال، باقی مانده عمدتاً حاوی E2، Z13-اکتادکا دی ان اول بود.

۱۰. سنتز E2, Z13-octadecadienyl acetate (ماده موثره فرومون کرم خراط)



به ۰/۷۷ گرم E2، Z13-اکتادکا دی ان اول، ۸ میلی لیتر استیک انیدرید افزوده ۱ شب در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۴) پیگیری شد. بعد از پراندن حلال تحت خلاء نسبی، دی اتیل اتر افزوده، محلول حاصله به ترتیب با محلول سدیم بی کربنات، محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ و محلول آب نمک شست و شو داده شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، آبگیری شد. با پراندن حلال، باقی مانده به صورت جامدات سفیدی (۰/۷۳ گرم) بیرون زد که به وسیله ستون کروماتوگرافی خالص سازی گردید. طیف های ^1H NMR و ^{13}C NMR محصول واکنش دارای تطابق

¹ Sodium borohydride

کامل با ساختار مورد انتظار بود (پیوست). ده گرم ماده موثره سنتز شده برای حفاظت از اکسیداسیون و مصرف زمان استفاده در مراحل بعد در فریزر نگهداری شد.

^1H NMR (500 MHz) δ 5.77 (dt, 1H), 5.55 (dtt, 1H), 5.4-5.25 (m, 2H), 4.5 (d, 2H), 2.06 (s, 3H), 2.1-1.9 (c, 6H), 1.42-1.2 (c, 18H), 0.89 (t, 3H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz) δ 170.9, 136.7, 129.8 (2C), 123.6, 65.3, 32.2, 31.9, 29.7, 29.54, 29.52, 29.4, 29.3, 29.16, 28.9, 27.2, 26.9, 22.3, 21.0, 13.99 ppm.

۱۱. راندمان کلی سنتز

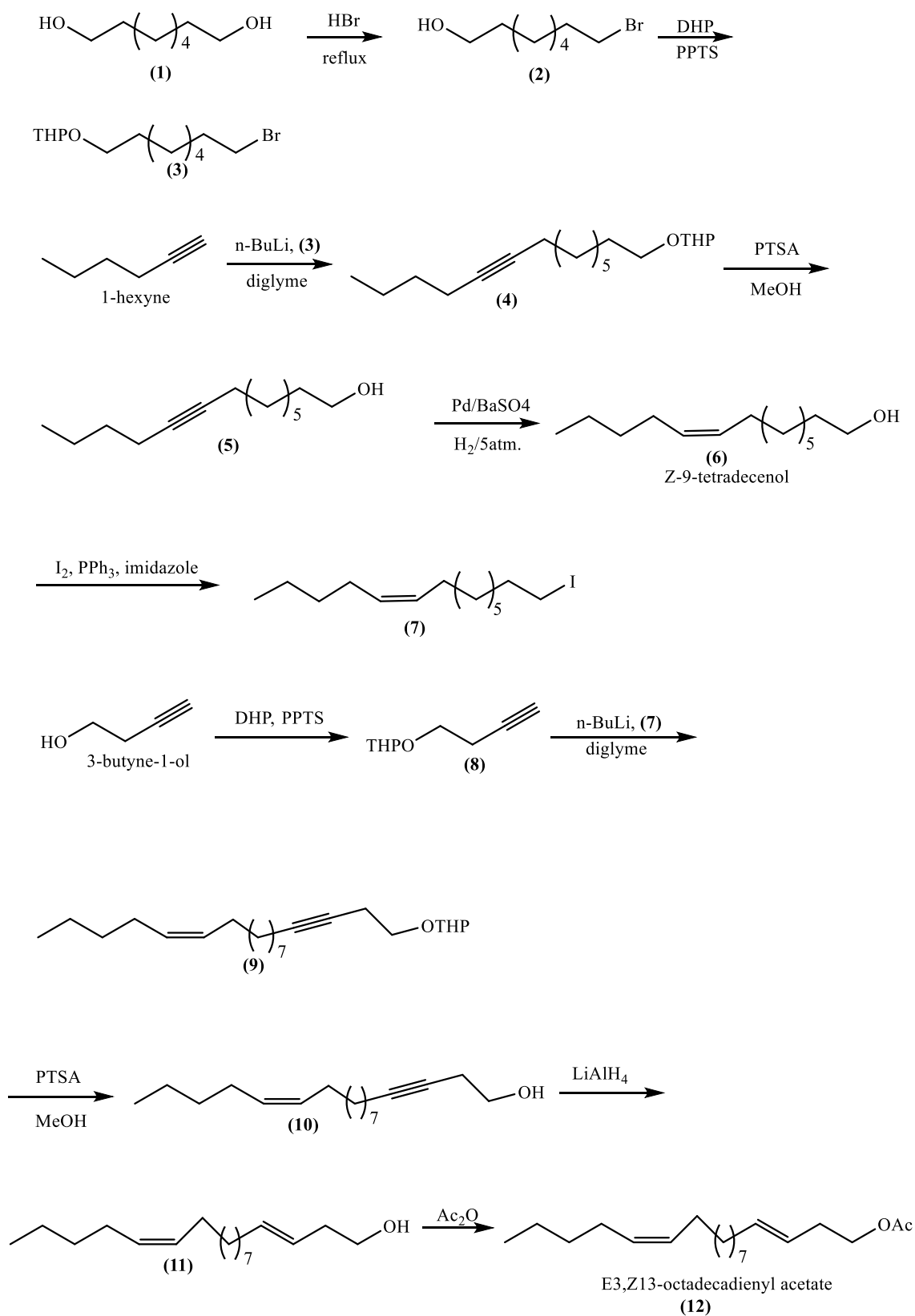
راندمان کلی ده مرحله واکنش با توجه به این که برای سنتز ۱۰ گرم از محصول E2, Z13-octadecadienyl acetate از ۲۴ گرم ماده اولیه ۱،۱۰-دکان دی اول استفاده می‌شود، مطابق زیر محاسبه می‌گردد:

جدول ۱-۲- راندمان کلی واکنش سنتز جزء اول

ماده	وزن (گرم)	Mw
1,10-decanediol	24	174.29
E2, Z13-octadecadienyl acetate	10	308

Overall Yield: $(10 \times 174.29) / (24 \times 308) \times 100 = 23.6\%$

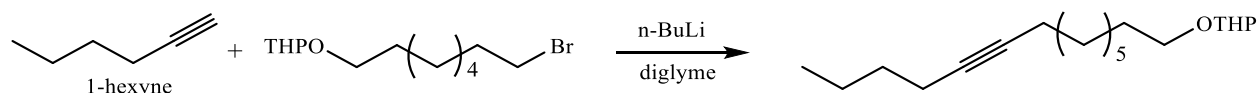
۳-۴ سنتز جزء ۲ ماده موثره فرومون کرم خراط (E3, Z13-octadecadienyl acetate)



شکل ۳-۵ مراحل کلی در سنتز جزء ۲ ماده موثره فرومون کرم خراط

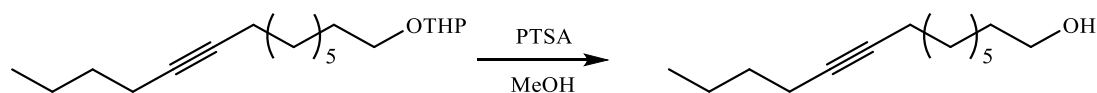
به محلول ۱۴/۱ گرم از ۸-برومواکتان ۱-اول در ۵۰ میلی‌لیتر THF خشک در حضور مقدار کاتالیستی پیریدینیوم پارا تولوئن سولفونات و در حمام آب و یخ قطره قطره ۱۰ میلی‌لیتر دی هیدرو پیران اضافه شد. مخلوط ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۱) پیگیری شد. سپس آن را به ترتیب با محلول بی‌کربنات سدیم اشباع، آب و سپس آب نمک شست‌و داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آبگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص‌سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش ۹۱/۵٪ از ۱- (تتراهیدرو-۲-پیرانیل اکسی)-۸-برومواکتان بود.

۳. واکنش با لیتیوم استیلید



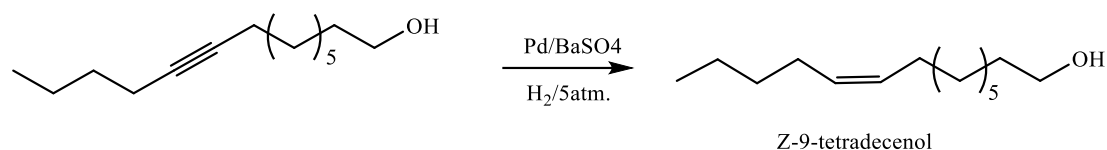
به مخلوط ۷/۹ میلی لیتر ۱-هگزاین در ۸۰ میلی لیتر دایگلایم، ۴۲ میلی لیتر n-BuLi قطره قطره با سرعتی اضافه شد که دمای واکنش از ۱۰ درجه سانتی گراد بالاتر نرود. مخلوط ۳۰ دقیقه در همان دما بهم زده شد. سپس به یکباره ۸۱/۱۷ گرم ۱-(تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۸-برومو اکتان به مخلوط اضافه گردید. مخلوط ۳/۵ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۱۰:۲) پیگیری شد. سپس محتویات بالن به ۲۰۰ میلی لیتر آب افزوده شد و فاز آلی جدا و فاز آبی با نرمال هگزان استخراج گردید. مجموع فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آبگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان خام سنتز ۱-(تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۸-تترا دکین استکیومتری بود.

۴. محافظت زدایی گروه عاملی پیرانی



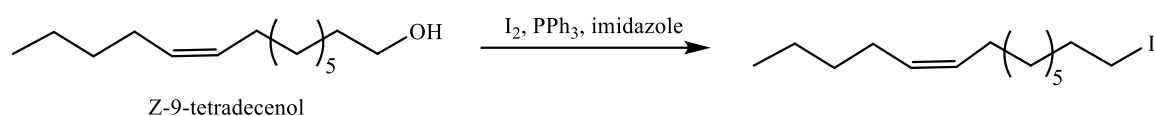
به محلول ۱۷/۸ گرم ۱-(تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۸-تترا دکین در ۱۰ میلی لیتر متانول، چند کریستال پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه شد. مخلوط ۴ ساعت در دمای محیط بهم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲) پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد سپس دی اتیل اتر افزوده، آن را به ترتیب با محلول بی کربنات سدیم اشباع و سپس آب نمک شستسو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آبگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن خام حاصله با ستون کروماتوگرافی (حلال نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۱) خالص سازی شد. راندمان ۹-تترا دکین-۱-اول ۶۹/۱۲٪ بود.

۵. احیای گرینشی پیوند سه گانه به پیوند دوگانه سیس



در یک رآکتور S. S. 316 با حجم ۲۰۰ میلی لیتر ۶/۹ گرم ۹-تترا دکین-۱-اول، ۶۰ قطره کینولین، ۰/۳ گرم کاتالیست Pd/BaSO_4 پنج درصد و ۵۰ میلی لیتر متانول ریخته، بعد از چند بار تزریق ازت، هیدروژن تزریق کرده فشار به ۲ اتمسفر رسانده شد. مخلوط نیم ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۳) پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد سپس دی اتیل اتر افزوده، آن را به ترتیب با محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪، آب و محلول آب نمک شست و شو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آبگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش سنتز (Z)-۹-تترا دکن-۱-اول، ۴/۸۸٪ بود.

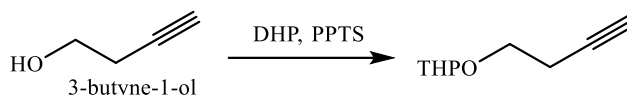
۶. جایگزینی استخلاف ید



۶/۱۵ گرم (Z)-۹-تترا دکن-۱-اول، ۶۰ میلی لیتر THF خشک و ۵/۹۴ گرم ایمیدازول تحت جو ازت در دمای صفر درجه تا حل شدن کامل هم زده شد. سپس ۱۱/۴۵ گرم تری فنیل فسفین اضافه شد. بعد از ۱۰ دقیقه ۸/۸۶ گرم ید طی ۵ دقیقه اضافه گردید. بعد از ۱۵ دقیقه روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۲) پیگیری شد که نشان از کامل شدن واکنش داشت. حلال را پرانده به باقی مانده اتیل استات اضافه شد. مخلوط را دو بار با محلول اشباع شده تیوسولفات سدیم و دو بار با محلول بی کربنات سدیم شست و شو داده بعد از خشک کردن با سدیم سولفات خشک، تحت خلاء نسبی پرانده شد. راندمان خام واکنش سنتز (Z)-۱۴-یدو تترا دکن-۵-ان، استوکیومتری بود. $^1\text{H NMR}$ محصول واکنش دارای تطابق کامل با ساختار مورد انتظار بود (پیوست).

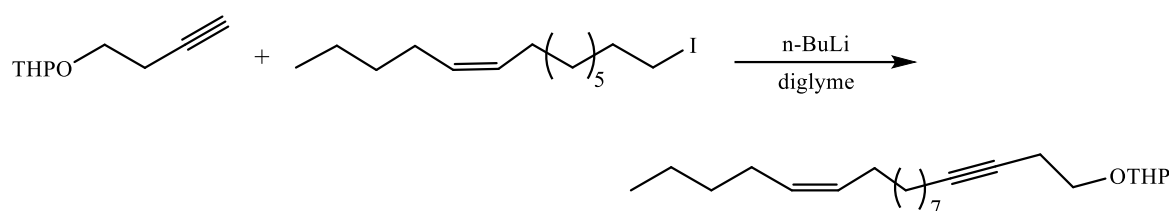
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.92 (3H, t, $J=6$ Hz), 1.32 (16H, br. s), 1.80-2.30 (4H, m), 3.17 (2H, t, $J=6$ Hz), 5.20-5.60 (2H, m).

۷. محافظت گروه هیدروکسیل ۳-بوتین-۱-اول



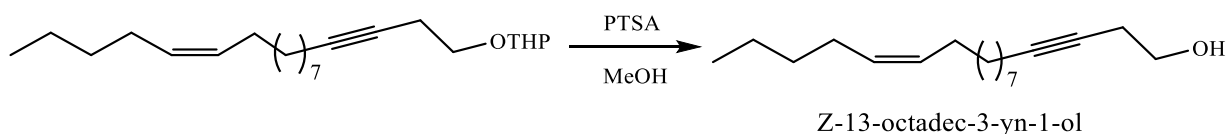
به محلول ۲ گرم ۳-بوتین-۱-اول در ۱۰ میلی لیتر THF خشک در حضور مقدار کاتالیستی پیریدینیوم پرا تولوئن سولفونات و در حمام آب و یخ قطره قطره ۴/۴ میلی لیتر دی هیدرو پیران اضافه شد. مخلوط ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲) پیگیری شد. سپس آن را به ترتیب با محلول بی کربنات سدیم اشباع، آب و سپس آب نمک شستسو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آبیگری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش ۹۲/۳٪ بود.

۸. واکنش با سدیم آمید



به مخلوط ۰/۸۲ گرم در ۱۰ میلی لیتر دایگلایم، محلول ۰/۲۲ گرم NaNH_2 در ۵ میلی لیتر دایگلایم قطره قطره با سرعتی اضافه شد که دمای واکنش از ۳۵ درجه سانتی گراد بالاتر نرود. مخلوط ۲۰ ساعت در دمای ۵۰ درجه هم زده شد. سپس به یکباره ۱/۲۲ گرم (Z)-۱۴-یدو تترا دکن-۵-ان به مخلوط اضافه گردید و دما تا ۱۱۴ درجه سانتی گراد بالا برده شد. مخلوط یک شب در همین دما هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۱۰:۲) پیگیری شد. سپس محتویات بالن به ۲۰۰ میلی لیتر آب افزوده شد و فاز آلی جدا و فاز آبی با نرمال هگزان استخراج گردید. مجموع فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آبیگری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان خام سنتز استکیومتری بود.

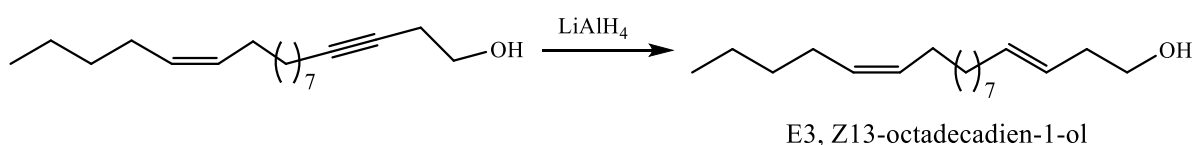
۹. محافظت زدایی



به محلول ۱/۲۷ گرم ماده اولیه در ۱۰ میلی لیتر متانول، چند کریستال پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه شد. مخلوط ۱/۵ ساعت در دمای رفلاکس و سپس ۱ شب در دمای محیط بهم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۲) پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد سپس دی اتیل اتر افزوده، آن را به ترتیب با محلول بی کربنات سدیم اشباع و سپس آب نمک شستسو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن خام حاصله با ستون کروماتوگرافی با استفاده از حلال نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۱ خالص سازی شد. راندمان دو مرحله، ۴۱/۱۲٪. از Z-۱۳-اکتادکن-۳-این-۱-اول بود. $^1\text{H NMR}$ محصول واکنش دارای تطابق کامل با ساختار مورد انتظار بود (پیوست).

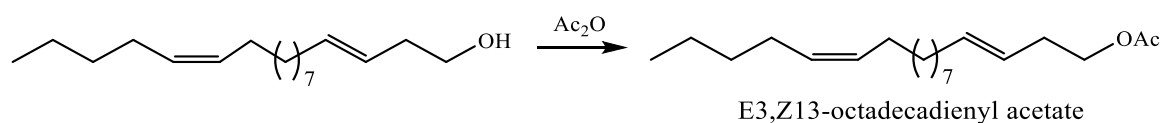
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz) δ 0.92 (3H, t, $J=6\text{Hz}$), 1.33 (16H, br. s), 1.80-2.60 (8H, m), 2.46 (1H, s), 3.63 (2H, t, $J=7\text{ Hz}$), 5.20-5.60 (2H, m).

۱۰. احیا با لیتیوم آلومینیوم هیدرید



به محلول ۰/۲۱ گرم لیتیوم آلومینیوم هیدرید و ۱۵ میلی لیتر دایگلایم خشک، مخلوط ۰/۴۱ گرم Z-۱۳-اکتادکن-۳-این-۱-اول در ۵ میلی لیتر دایگلایم در دمای محیط اضافه شد. مخلوط به مدت ۵۱ ساعت در دمای ۱۳۰-۱۴۰ درجه هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۲) پیگیری شد. به مخلوط ۱۰۰ میلی لیتر هگزان اضافه شد. فاز آلی با محلول بی کربنات سدیم و سپس آب نمک شست و شو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آگیری شد. حلال تحت خلا نسبی پرانده شد. راندمان خام E3, Z13-اکتادکا دی ان-۱-اول ۹۵٪ بود.

۱۱. استیله کردن



به ۰/۴۹ گرم E3, Z13-اکتادکا دی ان-۱-اول، ۵ میلی لیتر استیک انیدرید افزوده ۱ شب در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۴) پیگیری شد. بعد از پراندن حلال تحت خلاء نسبی، دی اتیل اتر افزوده، محلول حاصله به ترتیب با محلول سدیم بی کربنات، محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ و محلول آب نمک شست و شو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، آبگیری شد. با پراندن حلال، باقی مانده به صورت روغن زردی بدست آمد که به وسیله ستون کروماتوگرافی خالص سازی گردید. $^1\text{H NMR}$ محصول E3, Z13-اکتادکا دی انیل استات دارای تطابق کامل با ساختار مورد انتظار بود (پیوست).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz) δ 0.91 (3H, t, $J=6$ Hz), 1.30 (16H, hr. s), 1.97 (3H, s), 1.70 - 2.60 (8H, m), 4.03 (2H, t, $J=6$ Hz), 5.00-5.60 (4H, m).

۱۲. راندمان کلی واکنش

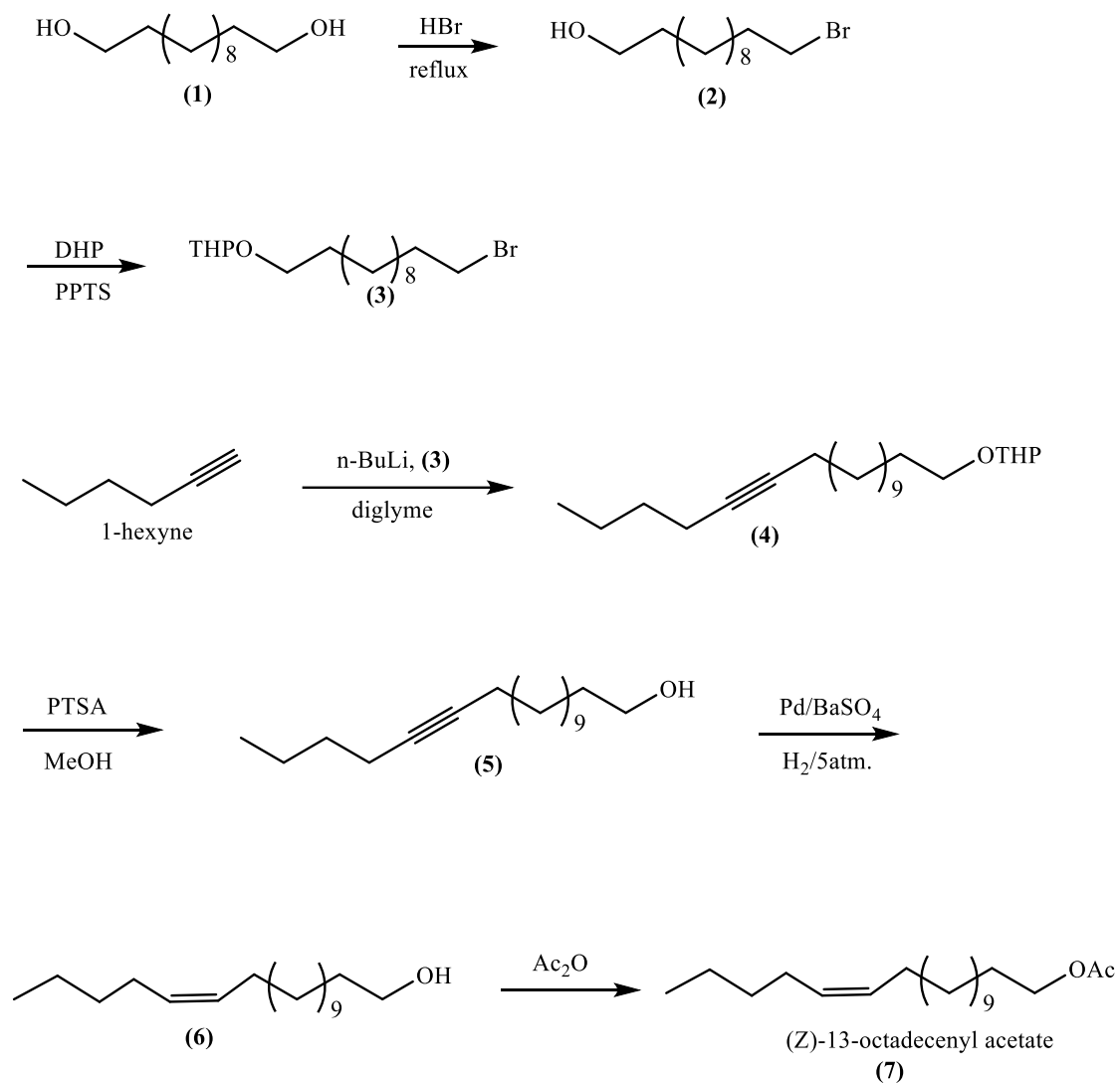
راندمان کلی یازده مرحله واکنش با توجه به این که برای سنتز ۱ گرم از محصول E3, Z13-octadecadienyl acetate از ۵ گرم ماده اولیه ۱،۸-اکتان دی اول استفاده می شود، مطابق زیر محاسبه می گردد:

جدول ۲-۲- راندمان کلی واکنش جزء دوم

ماده	وزن (گرم)	Mw
1,8-octanediol	۵	۱۴۶/۲۳
E3, Z13-octadecadienyl acetate	۱	۳۰۸

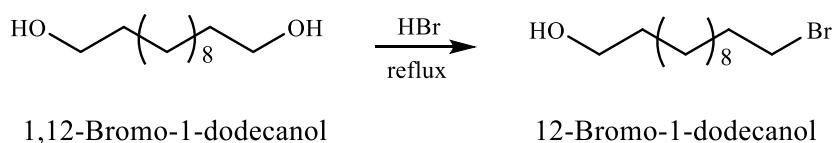
Overall Yield: $(1 \times 146/23) / (5 \times 308) \times 100 = 10\%$

۳-۵ سنتز جزء ۳ ماده موثره فرومون کرم خراط (Z13-octadecadienyl acetate)



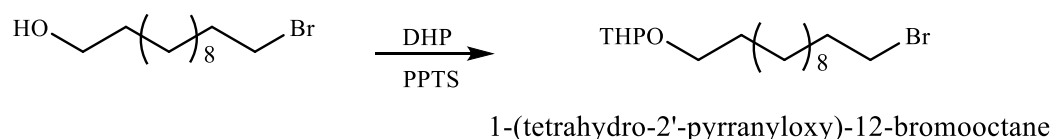
شکل ۳-۶ مراحل کلی در سنتز جزء ۳ ماده موثره فرومون کرم خراط

۱. بروم دار کردن ۱۲،۱-دودکان دی اول



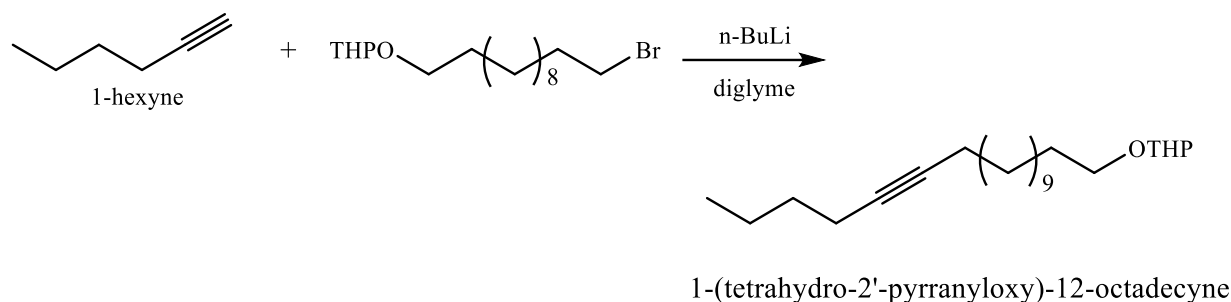
به محلول ۱۰ گرم ۱۲،۱-دودکان دی اول در ۱۰۰ میلی لیتر تولوئن، قطره قطره ۱۱/۶ میلی لیتر محلول HBr به محلول ۱۰ گرم ۴۸٪ در دمای محیط اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲) پیگیری شد. مخلوط حاصله به ترتیب با محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید، محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ و محلول آب نمک شست و شو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آبیگری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش ۹۸/۶٪ از ۱۲-برومودودکان-۱-اول بود.

۲. محافظت گروه عاملی الکلی



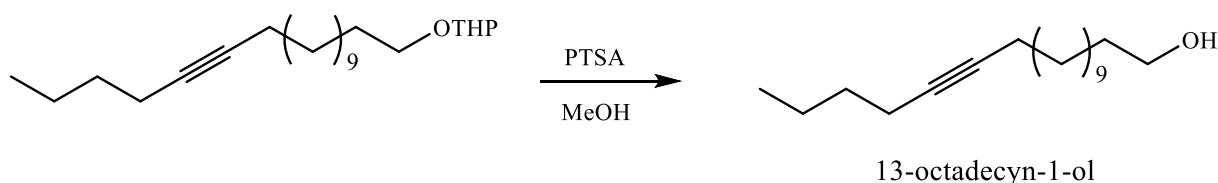
به محلول ۱۴/۱ گرم ۱۲-برومودودکان-۱-اول در ۵۰ میلی لیتر THF خشک در حضور مقدار کاتالیستی پیریدینیوم پاراتولوئن سولفونات و در حمام آب و یخ قطره قطره ۱۰ میلی لیتر دی هیدرو پیران اضافه شد. مخلوط ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۲) پیگیری شد. سپس آن را به ترتیب با محلول بی کربنات سدیم اشباع، آب و سپس آب نمک شست و شو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آبیگری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش ۹۹/۶٪ از ۱- (تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۲-برومو اکتان بود.

۳. واکنش با لیتیوم استیلید



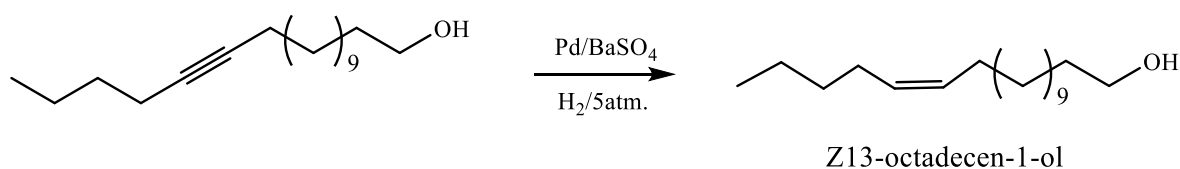
به مخلوط ۷/۹ میلی‌لیتر ۱-هگزاین در ۸۰ میلی‌لیتر دایگلایم، ۴۲ میلی‌لیتر n-بوتیل لیتیوم قطره قطره با سرعتی اضافه شد که دمای واکنش از ۱۰ درجه سانتی گراد بالاتر نرود. مخلوط ۳۰ دقیقه در همان دما هم زده شد. سپس به یکباره ۱۷/۸۱ گرم ۱-(تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۲-برومو اکتان (۳) به مخلوط اضافه گردید. مخلوط ۳/۵ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۱۰:۲) پیگیری شد. سپس محتویات بالن به ۲۰۰ میلی‌لیتر آب افزوده شد و فاز آلی جدا و فاز آبی با نرمال هگزان استخراج گردید. مجموع فاز آلی با سدیم سولفات خشک، آبگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص‌سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان خام سنتز ۱-(تتراهیدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۲-اکتا دکین استکیومتری بود.

۴. محافظت‌زدایی گروه عاملی پیرانی



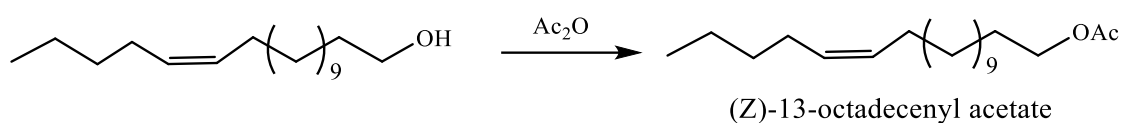
به محلول ۱۷/۸ گرم ۱-(تراهایدرو-۲'-پیرانیل اکسی)-۱۲-اکتا دکین در ۱۰ میلی‌لیتر متانول، چند کریستال پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه شد. مخلوط ۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۲) پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد سپس دی اتیل اتر افزوده، آن را به ترتیب با محلول بی‌کربنات سدیم اشباع و سپس آب نمک شست‌وشو داده، فاز آلی با سدیم سولفات خشک آبگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن خام حاصله با ستون کروماتوگرافی با استفاده از حلال نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۱ خالص‌سازی شد. راندمان ۱۳-اکتا دکین-۱-اول ۶۵٪ بود.

۵. احیای گزینشی پیوند سه گانه به پیوند دوگانه سیس



در یک رآکتور S. S. 316 با حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر ۶/۹ گرم ۱۳-اکتا دکین-۱-اول، ۶۰ قطره کینولین، ۰/۳ گرم کاتالیست Pd/BaSO_4 پنج درصد و ۵۰ میلی‌لیتر متانول ریخته، بعد از چند بار تزریق ازت، هیدروژن تزریق کرده فشار به ۲ اتمسفر رسانده شد. مخلوط نیم ساعت در دمای محیط بهم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹: ۳) پیگیری شد. حلال واکنش تحت خلاء نسبی پرانده شد سپس دی اتیل اتر افزوده، آن را به ترتیب با محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪، آب و محلول آب نمک شست‌وشو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، به مدت ۱ شب آبگیری شد. محلول حاصل را تحت خلاء نسبی پرانده، روغن بدست آمده بدون خالص‌سازی بیشتر در مرحله بعد بکار برده شد. راندمان واکنش سنتز (Z)-۱۳-اکتا دکین-۱-اول، ۲/۹۰٪ بود.

۶. استیله کردن



به ۰/۴۹ گرم (Z)-۱۳-اکتا دکن-۱-اول، ۵ میلی لیتر استیک انیدرید افزوده ۱ شب در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد بهم زده شد. روند پیشرفت واکنش با TLC (نرمال هگزان: اتیل استات ۹:۴) پیگیری شد. بعد از پراندن حلال تحت خلاء نسبی، دی اتیل اتر افزوده، محلول حاصله به ترتیب با محلول سدیم بی کربنات، محلول هیدروکلریک اسید ۱۰٪ و محلول آب نمک شست و شو شد. فاز آلی جدا شد و با سدیم سولفات خشک، آبگیری شد. با پراندن حلال، باقی مانده به صورت روغن زردی بدست آمد که به وسیله ستون کروماتوگرافی خالص سازی گردید. $^1\text{H NMR}$ محصول (Z)-۱۳-اکتا دکنیل استات دارای تطابق کامل با ساختار مورد انتظار بود و در ضمیمه شماره ۱ آمده است.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz) δ 0.89 (3H, t, $J=6$ Hz), 1.26-1.32 (24H, m), 2.04 (3H, s), 1.95 - 2.04 (4H, m), 4.05 (2H, t, $J=6$ Hz), 5.43 (2H, m).

۷. راندمان کلی واکنش

راندمان کلی یازده مرحله واکنش با توجه به این که برای سنتز ۱ گرم از محصول Z13-اکتا دکنیل استات از ۵ گرم ماده اولیه ۱،۱۲-دودکان دی اول استفاده می شود، مطابق زیر محاسبه می گردد:

جدول ۲-۳- راندمان کلی واکنش جزء سوم

ماده	وزن (گرم)	Mw
1,12-dodecanediol	۵	۲۰۲/۳۳
Z13-octadecenyl acetate	۱	۳۱۰/۵

Overall Yield: $0.995 \times 0.953 \times 0.996 \times 0.650 \times 0.902 \times 0.75 \times 100 = 41.5\%$

۳-۶ بهینه‌سازی فرمولاسیون جهت انتشار فرومون منطبق با شرایط بومی

نمونه‌های تجاری و نمونه‌های تولیدشده در جهاد دانشگاهی با تکنیک GC آنالیز و مقایسه شدند (پیوست). سپس بررسی‌های فنی فرمولاسیون دقیق فرومون‌ها با توجه به نوع گونه، اقلیم و مناطق جغرافیایی، نوع دیسپنسر و نوع تله انجام شد. پایداری فرومون در شرایط مزرعه، نحوه انتشار مناسب اجزای فرومونی، اقتصادی و در دسترس بودن دیسپنسر، مواردی هستند که در فعالیت‌های عملیاتی مد نظر قرار گرفت.

۳-۶-۱ انتخاب جنس مناسب دیسپنسر

سپتوم لاستیک طبیعی که به طور معمول در فعالیت‌ها استفاده می‌شوند، وارداتی هستند (شکل ۳-۷) و دارای قیمت تمام‌شده بالایی می‌باشند (هر عدد ۱ دلار) و لذا توجیه اقتصادی مناسبی ندارند. پس از بررسی‌ها در داخل کشور، سازنده‌هایی برای نمونه‌های مورد نظر در مقیاس تجاری پیشنهاد گردید. این نمونه‌ها بنا به سفارش باید قابلیت تولید انبوه داشته باشند. برای تست مزرعه از نمونه‌های تولیدی این شرکت‌ها نیز به منظور مقایسه استفاده شد. قیمت هر عدد دیسپنسر داخلی کمتر از پانصد تومان می‌باشد.



شکل ۳-۷ سپتوم‌های لاستیک طبیعی به عنوان دیسپنسر

۳-۶-۲ آماده‌سازی دیسپنسر

قبل از فرایند آغشته‌سازی با فرومون، دیسپنسرهای طی دو مرحله یک بار با آب گرم و بار دیگر با حلال آلی مانند الکل و یا هگزان شست‌وشو داده و سپس در آون خشک می‌گردند.

۳-۶-۳ آماده سازی محلول فرمولاسیون

حلال هگزان مورد نظر برای استفاده در فرمولاسیون با تقطیر خالص سازی گردید و به منظور جلوگیری از اکسیداسیون سریع در زمان نگهداری سپتوم آغشته تا قبل از تست مزرعه، از ماده BHT تجاری به عنوان پایدارکننده به نسبت پنج در هزار استفاده شد (شکل ۳-۸) [۴۵]. تعدادی از دیسپنسرها با مواد موثر دوجزئی و تعدادی دیگر با مواد موثر سه جزئی پوشش داده شد. دو فرمولاسیون Z1 و Z2 برای تست ها انتخاب شدند. فرمولاسیون Z1 با ترکیب درصد دوجزئی از ترکیبات E2Z13:E3Z13 - ۵ : ۹۵، و فرمولاسیون Z2 با ترکیب درصد سه جزئی از ترکیبات E2Z13:E3Z13:Z13 - ۱۸ : ۴ : ۷۸، تهیه شدند.

فرمولاسیون	Z13	E3Z13	E2Z13
Z1	-	۵	۹۵
Z2	۱۸	۴	۷۸

۳-۶-۴ آغشته سازی دیسپنسر به مواد موثر

برای آغشته سازی دیسپنسرها، محلول بالا با توجه به تعداد دیسپنسرها از ماده موثره فرومونی سنتز شده غنی می گردد. برای آغشته سازی ده دیسپنسر، بیست میلی گرم ماده سنتزی به محلول فوق افزوده شد و دیسپنسرها توسط آن آغشته سازی گردید. پس از تبخیر حلال و تثبیت مواد موثر جهت حفاظت از آنها در فویل هایی که بدین منظور تهیه شده اند، سیل گردید و در جای خنک برای تست مزرعه نگهداری گردید (شکل ۳-۹).



شکل ۳-۸ آماده سازی محلول دیسپنسر



شکل ۳-۹ فعالیت‌های مربوط به آماده‌سازی دیسپنسرهای حاوی تثبیت‌کننده

۳-۶-۵ آنالیز مواد سنتزی

تمام مراحل ده گانه سنتز توسط TLC دنبال شد. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ محصولات نهایی نیز گرفته شد. طیف GC-MASS ترکیبات نهایی هم به جهت انطباق با داده‌های مرجع گرفته شد [۴۶]. خلوص جزء اصلی ۹۴/۶۲ درصد گزارش گردید. نتایج در ضمایم آورده شده است.

۳-۷ راه‌اندازی تونل باد

در طول رشد چشمگیر تحقیقات بر روی فرومون‌های جنسی حشرات در ۱۰ سال گذشته، نشان داده شده است که سیگنال‌های شیمیایی و رفتارهای نشان داده‌شده توسط نرها و ماده‌ها بسیار پیچیده‌تر از آن چیزی است که در ابتدا تصور می‌شد. مطالعات شیمیایی روی فرومون‌های جنسی نشان داده است که به استثنای چند مورد، ماده‌ها ترکیبی از چندین جزء شیمیایی را با نسبت و سرعت آزادسازی مشخصی آزاد می‌کنند. این ویژگی سیگنال شیمیایی تا حدی نتیجه واکنش‌های رفتاری نرها در شرایط "طبیعی" است: پرواز در فضا از فاصله چند متری یا بیشتر در میدان‌های باد در حال تغییر. هم‌چنین میزان تبخیر و نرخ رهایش مولکول‌های فرومونی از عوامل بسیار مهم در چرخه فناوری فرومونی است. برای کنترل نرخ رهایش فرومون‌ها از راه‌برد تثبیت فرومون در بستر مناسب استفاده می‌شود. لذا با در نظر گرفتن بسترهای مناسب اعم از پلیمرها و جامدات متخلخل، فرایند تثبیت مولکول‌های فرومونی در حال انجام است. به منظور بررسی میزان رهایش فرومون‌های سنتز شده در آزمایشگاه شیمی کاربردی، مقادیر دقیق فرومون به نسبت وزنی مورد انتظار در لوورها تهیه شد و در زمان‌های تعیین‌شده با ترازوی با دقت ۴ رقم اعشار توزین گردید و در معرض هوا با سرعت کنترل‌شده قرار گرفت. در فواصل زمانی معین نسبت به توزین نمونه‌ها و هم‌چنین آنالیز GC اقدام می‌گردد تا میزان رهایش مولکول‌ها (تحت شرایط معین دما، رطوبت و سرعت جریان باد) و تغییرات در ترکیب درصد فرمولاسیون مورد بررسی قرار گیرد.

هم‌اکنون این تست‌ها در حال انجام است و نتایج این فعالیت‌ها در گزارش پایانی ارائه می‌گردد.



شکل ۳-۱۰ فعالیتهای مربوط به تستهای تونل باد



شکل ۳-۱۱ دستگاه تعیین سرعت باد و رطوبت سنج در تستهای تونل باد

1. Mander, L. N. The chemistry of gibberellins: an overview. *Chemical reviews*, Vol. 92, 1992, No. 4, pp. 573-612.
2. Nagaoka, H. & Shimano, M. and Yamada, Y. Total synthesis of (±)-gibberellic acid. *Tetrahedron letters*, Vol. 30, 1989, No. 8, pp. 971-974.
3. Toyota, M. & Yokota, M. and Ihara, M. Remarkable Control of Radical Cyclization Processes of Cyclic Enyne: Total Syntheses of (±)-Methyl Gummiferolate, (±)-Methyl 7 β-Hydroxykaurenoate, and (±)-Methyl 7-Oxokaurenoate and Formal Synthesis of (±)-Gibberellin A12 from a Common Synthetic Precursor. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, 2001, No. 9, pp. 1856-1861.
4. Butenandt, A. & Beckmann, R. and Hecker, E. On the sexattractant of silk-moths. I. The biological test and the isolation of the pure sex-attractant bombykol. *Hoppe-Seyler's Zeitschrift fur physiologische Chemie*, Vol. 324, 1961, pp. 71-83.
5. Hecker, E. and Butenandt, A. Bombykol revisited—reflections on a pioneering period and on some of its consequences. In *Techniques in pheromone research*, Springer, New York, NY. 1984, pp. 1-44.
6. Persoons, C. J. & Verwiel, P. E. J. & Ritter, F. J. & Talman, E. & Nooijen, P. J. F. and Nooijen, W. J. Sex pheromones of the American cockroach, *Periplaneta americana*: a tentative structure of periplanone-B. *Tetrahedron Letters*, Vol. 17, 1976, No. 24, pp. 2055-2058.
7. Oliver, J. E. & Aldrich, J. R. & Lusby, W. R. & Waters, R. M., and James, D. G. A male-produced pheromone of the spined citrus bug. *Tetrahedron letters*, Vol. 33, 1992, No. 7, pp. 891-894.
8. Kurosawa, E. Experimental studies on the nature of the substance secreted by the "bakanae" fungus. *Nat. Hist. Soc. Formosa*, Vol. 16, 1926, pp. 213-227.
9. Yabuta, T. On the crystal of gibberellin, a substance to promote plant growth. *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, Vol. 14, 1938, pp. 1526- 1529.
10. Bestmann, H. J. & Vostrowsky, O. & Koschatzky, K. H. & Platz, H. & Brosche, T. & Kantardjiew, I. and Knauf, W. (Z)-5-Decenyl Acetate, a Sex Attractant for the Male Turnip Moth *Agrotis segetum* (Lepidoptera). *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol. 17, 1978, No. 10, pp. 768-768.
11. Wakamura, S. & Arakaki, N. & Yamamoto, M. & Hiradate, S. & Yasui, H. & Yasuda, T. and Ando, T. Posticure: a novel trans-epoxide as a sex pheromone component of the tussock moth, *Orgyia postica* (Walker). *Tetrahedron Letters*, Vol. 42, 2001, No. 4, pp. 687-689.
12. Monteys, V. S. & Quero, C. & Santa-Cruz, M. C. & Rosell, G. and Guerrero, A. Sexual communication in day-flying Lepidoptera with special reference to castniids or 'butterfly-moths'. *Bulletin of entomological research*, Vol. 106, 2016, No. 4, pp. 421-431.
13. Röder, E. & Bartkowski, J. P. B. and Bourauel, T. Synthesis of 2, 3-Dihydro-7-hydroxymethyl-1H-pyrrolizin-1-one, the Alkaloid Loroquine. *Liebigs Annalen der Chemie*, Vol. 1993, No. 7, pp. 711-713.
14. Seybold, S. J. and Tittiger, C. Biochemistry and molecular biology of de novo isoprenoid pheromone production in the Scolytidae. *Annual review of entomology*, Vol. 48, 2003, No. 1, pp. 425-453.
15. Offenberg, J. & Nielsen, M. G. & MacIntosh, D. J. & Havanon, S. and Aksornkoae, S. Evidence that insect herbivores are deterred by ant pheromones. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, Vol. 271(suppl_6), 2004, pp. S433-S435.
16. Cornforth, J. and Ming-Hui, D. Syntheses of 3-methylpyrrole via methyl 4-methylpyrrole-2-carboxylate. A thermal oxazolone-pyrone rearrangement. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, Vol. 5, 1990, pp. 1459-1462.
17. Zhou, J. & Li, J. & Du, X. and Xu, B. Supramolecular biofunctional materials. *Biomaterials*, Vol. 129, 2017, pp. 1-27.
18. Seybold, S.J.; Bentz, B.J.; Fettig, C.J.; Lundquist, J.E.; Progar, R.A.; Gillette, N.E. Management of western North American bark beetles with semiochemicals. *Annu. Rev. Entomol.* **2018**, 63, 407–432.
19. Petkevicius, K.; Löfstedt, C.; Borodina, I. Insect sex pheromone production in yeasts and plants. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2020**, 65, 259–267.
20. Tewari, S.; Leskey, T.C.; Nielsen, A.L.; Piñero, J.C.; Rodriguez-Saona, C.R. Use of pheromones in insect pest management, with special attention to weevil pheromones. In *Integrated Pest Management*; Abrol, D.P., Ed.; Academic Press: Amsterdam, The Netherlands, 2014; pp. 141–168.
21. Rizvi, S. A. H., George, J., Reddy, G. V., Zeng, X., & Guerrero, A. (2021). Latest developments in insect sex pheromone research and its application in agricultural pest management. *Insects*, 12(6), 484.

22. Hostachy, C.; Couzi, P.; Portemer, G.; Hanafi-Portier, M.; Murmu, M.; Deisig, N.; Dacher, M. Exposure to conspecific and heterospecific sex-pheromones modulates gustatory habituation in the moth *Agrotis ipsilon*. *Front. Physiol.* **2019**, *10*, 1518.
23. Millar, J.G.; McElfresh, J.S.; Romero, C.; Vila, M.; Mari-Mena, N.; Lopez-Vaamonde, C. Identification of the sex pheromone of a protected species, the Spanish moon moth *Graellsia isabellae*. *J. Chem. Ecol.* **2010**, *36*, 923–932.
24. Löfstedt, C.; Wahlberg, N.; Millar, J.M. Evolutionary patterns of pheromone diversity in Lepidoptera. In *Pheromone Communication in Moths: Evolution, Behavior and Application*; Allison, J.D., Cardé, R.T., Eds.; University of California Press: Berkeley, CA, USA, 2016; pp. 43–78.
25. Naka, H.; Fujii, T. Chemical divergences in the sex pheromone communication systems in moths. In *Insect Sex Pheromone Research and Beyond*; Ishikawa, Y., Ed.; Springer: Singapore, 2020; pp. 3–17.
26. Jurenka, R. Regulation of pheromone biosynthesis in moths. *Curr. Opin. Insect Sci.* **2017**, *24*, 29–35.
27. Blomquist, G.J.; Jurenka, R.; Schal, C.; Tittiger, C. Pheromone production: Biochemistry and molecular biology. In *Insect Endocrinology*; Gilbert, L., Ed.; Academic London: London, UK, 2012.
28. Haynes, K.; Gaston, L.; Pope, M.M.; Baker, T.C. Potential for evolution of resistance to pheromones: Interindividual and interpopulational variation in chemical communication system of pink bollworm moth. *J. Chem. Ecol.* **1984**, *10*, 1551–1565.
29. Haynes, K.F.; Baker, T.C. Potential for evolution of resistance to pheromones. *J. Chem. Ecol.* **1988**, *14*, 1547–1560.
30. Collins, R.; Cardé, R. Variation in and heritability of aspects of pheromone production in the pink bollworm moth, *Pectinophora gossypiella* (Lepidoptera: Gelechiidae). *Ann. Entomol. Soc. Am.* **1985**, *78*, 229–234.
31. Mochizuki, F.; Fukumoto, T.; Noguchi, H.; Sugie, H.; Morimoto, T.; Ohtani, K. Resistance to a mating disruptant composed of (Z)-11-tetradecenyl acetate in the smaller tea tortrix, *Adoxophyes honmai* (Yasuda) (Lepidoptera: Tortricidae). *Appl. Entomol. Zool.* **2002**, *37*, 299–304.
32. Tabata, J.; Noguchi, H.; Kainoh, Y.; Mochizuki, F.; Sugie, H. Behavioral response to sex pheromone-component blends in the mating disruption-resistant strain of the smaller tea tortrix, *Adoxophyes honmai* Yasuda (Lepidoptera: Tortricidae), and its mode of inheritance. *Appl. Entomol. Zool.* **2007**, *42*, 675–683.
33. Tabata, J.; Noguchi, H.; Kainoh, Y.; Mochizuki, F.; Sugie, H. Sex pheromone production and perception in the mating disruption-resistant strain of the smaller tea leafroller moth, *Adoxophyes honmai*. *Entomol. Exp. Appl.* **2007**, *122*, 145–153.
34. Sarles, L.; Verhaeghe, A.; Francis, F.; Verheggen, F.J. Semiochemicals of *Rhagoletis* fruit flies: Potential for integrated pest management. *Crop Prot.* **2015**, *78*, 114–118.
35. Sammani, A.M.; Dissanayaka, D.M.; Wijayarathne, L.K.; Bamunuarachchige, T.C.; Morrison, W.R. Effect of pheromones, plant volatiles and spinosad on mating, male attraction and burrowing of *Cadra cautella* (Walk.) (Lepidoptera: Pyralidae). *Insects* **2020**, *11*, 845.
36. Ren, L.; Yingao, M.; Xie, M.; Lu, Y.; Cheng, D. Rectal bacteria produce sex pheromones in the male oriental fruit fly. *bioRxiv* **2020**.
37. Mori, B.A.; Evenden, M.L. Factors affecting pheromone-baited trap capture of male *Coleophora deauratella*, an invasive pest of clover in Canada. *J. Econ. Entomol.* **2013**, *106*, 844–854.
38. Reddy, G.V.; Cruz, Z.T.; Guerrero, A. Development of an efficient pheromone-based trapping method for the banana root borer *Cosmopolites sordidus*. *J. Chem. Ecol.* **2009**, *35*, 111–117.
39. Reddy, G.V.; Shrestha, G.; Miller, D.A.; Oehlschlager, A.C. Pheromone-trap monitoring system for pea leaf weevil, *Sitona lineatus*: Effects of trap type, lure type and trap placement within fields. *Insects* **2018**, *9*, 75.
40. Jones, O.T. Practical applications of pheromones and other semiochemicals. In *Insect Pheromones and Their Use in Pest Management*; Howse, P., Stevens, I., Jones, O., Eds.; Chapman and Hall: London, UK, 1998; pp. 261–355.
41. Byers, J.A. Modelling female mating success during mass trapping and natural competitive attraction of searching males or females. *Entomol. Exp. Appl.* **2012**, *145*, 228–237.
42. El-Sayed, A.M.; Suckling, D.M.; Wearing, C.H.; Byers, J.A. Potential of mass trapping for long-term pest management and eradication of invasive species. *J. Econ. Entomol.* **2006**, *99*, 1550–1564.
43. Williams, L.; Serrano, J.M.; Johnson, P.J.; Millar, J.G. 13-Tetradecenyl acetate, a female-produced sex pheromone component of the economically important click beetle *Melanotus communis* (Gyllenhal) (Coleoptera: Elateridae). *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 16197.
44. Hegazi, E.; Khafagi, W.E.; Konstantopoulou, M.; Raptopoulos, D.; Tawfik, H.; El-Aziz, G.M.A.; El-Rahman, S.M.A.; Atwa, A.; Aggamy, E.; Showeil, S. Efficient Mass-trapping method as an alternative tactic for suppressing populations of leopard moth (Lepidoptera: Cossidae). *Ann. Entomol. Soc. Am.* **2009**, *102*, 809–818.
45. Abbes, K.; Chermiti, B. Comparison of two marks of sex pheromone dispensers commercialized in Tunisia for their efficiency to monitor and to control by mass-trapping *Tuta absoluta* under greenhouses. *Tunis. J. Plant Prot.* **2011**, *6*, 133–148.
46. Alpizar, D.; Fallas, M.; Oehlschlager, A.C.; Gonzalez, L.M. Management of *Cosmopolites sordidus* and *Metamasius hemipterus* in banana by pheromone-based mass trapping. *J. Chem. Ecol.* **2012**, *38*, 245–252.
47. Martin, J.C. Development of environment-friendly strategies in the management of processionary moths. In *Processionary Moths and Climate Change: An Update*; Roques, A., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2015.

48. Lance, D.R.; Leonard, D.S.; Mastro, V.C.; Walters, M.L. Mating disruption as a suppression tactic in programs targeting regulated lepidopteran pests in US. *J. Chem. Ecol.* **2016**, *42*, 590–605.
49. Hummel, H.E.; Langner, S.S.; Eisinger, M.T. Pheromone dispensers, including organic polymer fibers, described in the crop protection literature: Comparison of their innovation potential. *Commun. Agric. Appl. Biol. Sci.* **2013**, *78*, 233–252.
50. Ioriatti, C.; Lucchi, A. Semiochemical strategies for tortricid moth control in apple orchards and vineyards in Italy. *J. Chem. Ecol.* **2016**, *42*, 571–583.
51. Cocco, A.; Deliperi, S.; Delrio, G. Control of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae) in greenhouse tomato crops using the mating disruption technique. *J. Appl. Entomol.* **2013**, *137*, 16–28.
52. Hummel, H.E.; Langner, S.S.; Breuer, M. Electrospun mesofibers, a novel biodegradable pheromone dispenser technology, are combined with mechanical deployment for efficient IPM of *Lobesia botrana* in vineyards. *Commun. Agric. Appl. Biol. Sci.* **2015**, *80*, 331–341.
53. Lucchi, A.; Ladurner, E.; Iodice, A.; Savino, F.; Ricciardi, R.; Cosci, F.; Conte, G.; Benelli, G. Eco-friendly pheromone dispensers-a green route to manage the European grapevine moth? *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2018**, *25*, 9426–9442.
54. Mori, B.A.; Evenden, M.L. Challenges of mating disruption using aerosol-emitting pheromone puffers in red clover seed production fields to control *Coleophora deauratella* (Lepidoptera: Coleophoridae). *Environ. Entomol.* **2015**, *44*, 34–43.
55. Cook, S.M.; Khan, Z.R.; Pickett, J.A. The use of push-pull strategies in integrated pest management. *Annu. Rev. Entomol.* **2007**, *52*, 375–400.
56. Dickens, J. Plant volatiles moderate response to aggregation pheromone in Colorado potato beetle. *J. Appl. Entomol.* **2006**, *130*, 26–31.
57. Powell, W.; Pickett, J.A. Manipulation of parasitoids for aphid pest management: Progress and prospects. *Pest Manag. Sci.* **2003**, *59*, 149–155.
58. Nakashima, Y.; Birkett, M.A.; Pye, B.J.; Pickett, J.A.; Powell, W. The role of semiochemicals in the avoidance of the seven-spot ladybird, *Coccinella septempunctata*, by the aphid parasitoid, *Aphidius ervi*. *J. Chem. Ecol.* **2004**, *30*, 1103–1116.
59. Miller, J.R.; Gut, L.J.; de Lame, F.M.; Stelinski, L.L. Differentiation of competitive vs. non-competitive mechanisms mediating disruption of moth sexual communication by point sources of sex pheromone (part I): Theory. *J. Chem. Ecol.* **2006**, *10*, 2089–2114.
60. Chong JM, Heuft MA, Rabbat P (2000) *J Org Chem* 65:5837
61. Buck M, Chong JM (2001) *Tetrahedron Lett* 42:5825
62. Daeuble JF, McGettigan C, Stryker JM (1990) *Tetrahedron Lett* 31:2397
63. Choi J, Yoon NM (1996) *Tetrahedron Lett* 37:1057
64. Harada K, Urabe H, Sato F (1995) *Tetrahedron Lett* 36:3203
65. Mori K (2000) Chemoenzymatic synthesis of pheromones, terpenes, and other bioregulators. In: Patel RN (ed) *Stereoselective biocatalysis*. Marcel Dekker, New York, p 59
66. Hutzing MW, Oehlschlager AC (1995) *J Org Chem* 60:4595

Abstract

Recent strategies in integrated pest management (IPM), uses chemicals to manipulate and control the behavior of insects. This group of compounds includes many insect repellants and attractants. Insect pheromones are special natural compounds that meet modern pest control requirements. Therefore, the practical application of insect pheromones, especially sex pheromones, has been extremely successful in controlling low pest populations and reducing long-term pest populations. Mass trapping and mating disruption strategies using sex pheromones have significantly reduced the use of conventional insecticides, thereby providing sustainable and environmentally friendly pest management in agricultural crops. The use of insecticides, which are an important part of agricultural and livestock production, may cause adverse consequences such as higher production costs, environmental pollution, and effects on non-target organisms. New strategies can reduce the use of insecticides.

In this project, we first synthesized and analyzed the constituents of the sex pheromone of the *Zeuzera pyrina*. Then the appropriate formulation was prepared in the required number of plastic lures. In order to carry out field tests, lures were sent to different provinces in correspondence with the Plant Protection Organization. In order to check the pheromone traps and monitoring, periodic visits were made to the covered areas in the provinces. Also, according to the synthesis of the pheromone components of the *Chilo suppressalis* Walker, a rice worm, as part of the results of the lab phase of this project, all the above activities were also carried out regarding this pheromone.

Keywords

sex pheromones, integrated pest management, synthesis, *Zeuzera pyrina*, *Chilo suppressalis* Walker



Islamic Republic of Iran

Jahad-e-Daneshgahi

Applied Chemistry Research Group – Tehran Organization

**Localization and completion of the technical know-how to
produce *Zeuzera pyrina* pheromone to combat walnut worm**

Project manager

Mohammad Hadi Ghasemi

Main partners

Elaheh Bahlulbandi, Mehdi Naseri

Winter 1401