



昆虫抑性欲素的化学结构和作用机制研究进展

汪洋¹, 陶舒楠¹, 洪然^{2*}, 黄莎华^{1,2*}

1. 上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418

2. 中国科学院上海有机化学研究所, 中国科学院天然产物有机合成化学重点实验室, 上海 200032

*通讯作者, E-mail: rhong@sioc.ac.cn; shahua@sit.edu.cn

收稿日期: 2022-11-03; 接受日期: 2023-01-17; 网络版发表日期: 2023-02-27

国家自然科学基金(编号: 22271194)和上海应用技术大学中青年教师科技人才发展基金(编号: ZQ2022-15)资助项目

摘要 昆虫的性信息素结构多样, 具有高度的专一性和强引诱力, 是昆虫种间生殖隔离的重要信使物质. 性信息素又可细分为吸引交配的性信息素与抑制交配的抑性欲素. 抑性欲素是某些昆虫的雄性在交配过程中传递给雌性的气味物质. 抑性欲素通过降低交配过的雌性对其他雄性的吸引力, 是其自然控制生殖和物种繁衍的重要手段. 本文综述了用于抑性欲素的一些化学分子结构类型, 简述了其作用机制的研究进展. 研究这些化学信号分子和它们的作用机制是理解昆虫生命史的重要一环, 也是通过生物防治构筑美好生态环境的科学基础.

关键词 性信息素, 抑性欲素, 化学防治, 生物防治, 作用机制

1 引言

昆虫作为自然界中数量最庞大的一类生物, 具有种类繁多、分布面广的特点^[1]. 直到21世纪初, 人类已了解到的昆虫有100余万种, 约占所有动物物种的69%^[2]. 因此昆虫对农业生产和人类生活有着重大影响, 是可充分利用的生物资源. 从人类发展的角度而言, 根据对人类的生产和生活是否有害, 可以将昆虫简单分为益虫和害虫, 害虫往往会对人类的生活、生产产生负面影响. 但这种分类往往比较片面, 从生态角度来看, 任何物种都有其食物链中的作用, 因此, 在防治过程中要注意适度.

目前, 害虫防治最常用的措施包括植物检疫、生物防治、化学防治、物理防治、农林技术防治等^[3,4]. 化学防治在过去大多指传统农药, 农民通过农药的广

泛使用能够更好地控制虫害^[5,6]. 然而, 农药的使用量增加对人类和动物的健康产生了不利影响, 包括环境污染以及对自然界中传粉者、分解者和天敌等有益生物的副作用. 其次, 化学杀虫剂的滥用往往促进了目标害虫抗药性的发展, 因为对害虫种群施加了很大的选择压力^[7]. 因此, 发展一种高效且环保的防治方法显得尤为必要. 昆虫信息素是一个很好的调控手段, 它是一种由昆虫自身分泌产生, 随后将其释放到体外, 用于调节种群行为和发育的化学物质, 其对昆虫觅食、寻找宿主和配偶以及产卵地点等起到至关重要的作用^[8-12].

关于昆虫信息素的报道最早可追溯至1932年. Bethe^[13]通过雄性舞毒蛾*Lymantria dispar* Linnaeus对雌性的趋向性试验, 首次证实信息化学物质的存在, 并称之为“Vernachssigte Hormone”, 意即被忽视的荷尔蒙. 但直到1959年, Butenandt^[14]才成功地在雌性家蚕

引用格式: Wang Y, Tao S, Hong R, Huang SH. Research advances on identification and mechanism of insect antiaphrodisiac pheromones. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 503-515, doi: 10.1360/SSC-2022-0216

蛾 *Bombyx mori* 中分离和鉴定出第一个信息素, 并将其命名为蚕蛾醇((10*E*,12*Z*)-10,12-十六碳二烯-1-醇). Karlson和Lüscher^[15]在*Nature*上评述, 将这种从昆虫自身分泌到体外、服务于个体之间交流的化学物质称为“pheromone”, 即信息素。

信息素主要包括性信息素、聚集信息素、示踪信息素、报警信息素、抑性欲素等^[16-18]。昆虫的性信息素, 又称性外激素, 大多挥发性强, 由于其化学结构的多样且特殊, 其具有高度的专一性和强引诱力, 保证了昆虫种间的生殖隔离。性信息素又可细分为吸引交配的性信息素(sex pheromone)与抑制交配的抑性欲素(antiaphrodisiac pheromone)。

目前, 对于性信息素的研究成果已较为成熟, 国内开展得也比较早。周维善和林国强等自20世纪70年代以来便开展了性信息素化学结构的研究, 在昆虫信息素的分离、鉴定和不对称合成领域做出了突出的贡献。例如, 世界性害虫之一——棉红铃虫, 其主要危害棉花的蕾、花、铃和种子, 对各国棉花产量都造成了极大的影响。1980年, 周维善和林国强等^[19]测定了棉红铃虫信息素中异构体的比例, 分析出其主要的物质组分比例为1a/1b = 55:45。还发现雌虫在交配后, 会释放出2a/2b = 55:45的物质, 作为抑制剂来防止再次交配, 其功效类似抑性欲素(示意图1a)。1982年, 他们成功合成了棉红铃虫性信息素^[20]。再如, 库蚊, 属于双翅目蚊科, 是一种完全变态昆虫, 其雌虫通过吸收人畜血液来补充繁殖期间所需的营养, 促进卵的成熟, 在此过程中会导致血丝虫病和流行性乙型脑炎等疾病的传播。1988年, 林国强等^[21]合成了其产卵信息素的四个可能的光学异构体, 并通过田间实验确定3a是天然产物(示意图1b)。

2 抑性欲素的定义、类型

2.1 抑性欲素的定义

抑性欲素是某些昆虫的雄性在交配过程中传递给雌性的气味物质, 可以降低交配过的雌性对其他雄性的吸引力^[22-24]。抑性欲素由一种或几种化合物组成, 对雄虫具有趋避作用^[25-27], 且具有特殊的挥发性, 主要分布在雄虫的生殖腺分泌物中, 通常在交配期间伴随精子一同传递给雌虫。抑性欲素的释放会向其他雄虫传递该雌虫交配状态的信号, 从而降低已交配过的

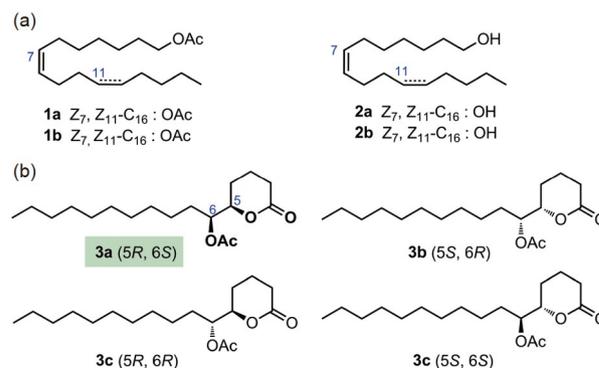


示意图 1 昆虫性信息素(网络版彩图)

Scheme 1 Insect pheromones (color online).

雌虫的性吸引力, 起到抑制雌虫再次交配的作用。此外, 抑性欲素还对雄虫具有一定的趋避效果^[28]。

开发利用抑性欲素可以在源头上解决昆虫的种族繁衍问题, 通过减少雌虫的交配率, 来降低昆虫繁育的数量, 是一种绿色、环保的生物防治方案。研究还表明, 这种信息素对雌虫性吸引力的抑制不是永久的, 在经过一段时间后, 雌虫会排出或降解这些抑性欲素, 从而恢复其交配能力。因此, 为了维持抑性欲素的长效作用, 可以通过人工合成抑性欲素的方法。2011年, 钱明惠等^[8]综述了关于抑性欲素研究的昆虫种类、抑性欲素对蝶类性行为的影响以及赤眼蜂对昆虫抑性欲素利用等方面, 侧重于昆虫生态学方面的讨论。本文将从化学结构的分类和作用机理方面展开, 为将来在化学生物学和生物方面研究提供有益的借鉴。

2.2 抑性欲素的类型

2.2.1 酯类化合物

1969年, Butterworth等^[29]根据对双翅目黑腹果蝇 *Drosophila melanogaster* 的薄层色谱分析, 发现一种脂质几乎只在成年雄性果蝇中存在, 且可能位于雄性的生殖系统中, 并在交配期间传递给雌性, 故推测该化合物可能具有一定的生殖调节功能。1970年, Butterworth等^[30]进一步分析该脂类物质, 通过一系列甲基化、还原和乙酰化步骤, 成功分离并鉴定出该物质的结构, 将其确定为 (Z)-11-十八烯-1-乙酸酯(11-*cis*-vacenyl acetate, cVA), 其是一种不饱和C18的乙酸酯(示意图2a)。2007年, Mehren^[31]研究表明, 雄性果蝇可以利用近距离的嗅觉线索来评估潜在交配对象的状态, 发

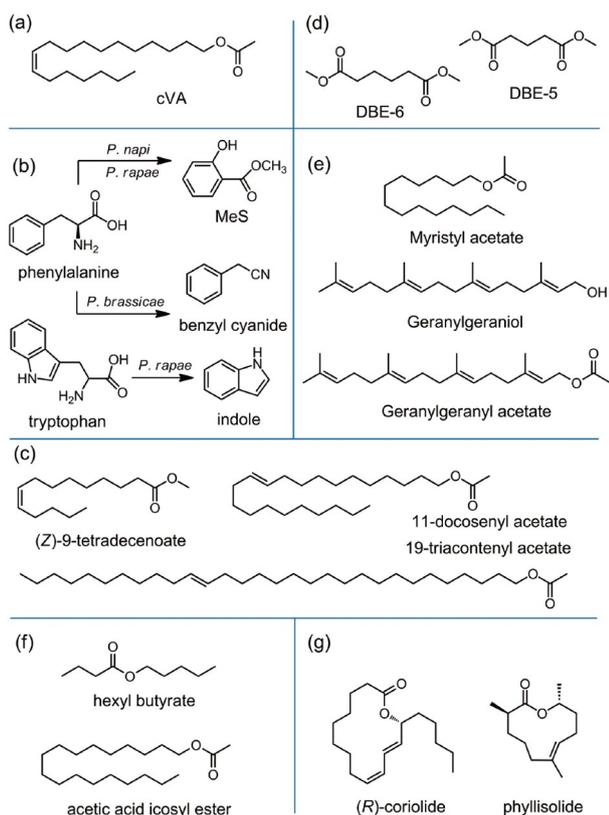


示意图 2 代表性酯类化合物(网络版彩图)

Scheme 2 Representative ester-derived compounds (color online).

现其中一种具有挥发性的雄性衍生信息素可以抑制雄性追求者的行为状态. cVA中不仅有吸引聚集效果, 也有抑制性. 已交配的雌性果蝇或已涂上cVA的处女雌性果蝇的性吸引力会大大降低. 该性信息素标志着雌性已受精, 不能再次交配. 如果检测到cVA和其他果蝇的气味, 其求偶行为就会被抑制. 无论是生理上还是神经解剖学上, 嗅觉神经元的下游存在某种性别二态现象.

2000年, Andersson等^[32]在研究暗脉菜粉蝶*Pieris napi*的过程中发现, 交配过的雌性对异性的吸引力明显低于未交配的雌性, 因此怀疑有抑性欲素作用的成分存在. 他们通过固相微萃取技术(SPME), 并在与质谱仪相连的气相色谱(GC-MS)上分析交配过的雌性释放出的挥发性物质, 确定其化学结构为水杨酸甲酯(methyl-salicylate, MeS, 示意图2b). 并且也在雄性的精原细胞中发现该物质, 推断是由雄性在交配过程中传递给雌性. ¹³C标记法证实了该推断, 抑性欲素只能

由雄性合成. 同时表明了L-苯丙氨酸(L-phenylalanine)可用作MeS的前体(L-phenylalanine是烟草中MeS的生物合成前体), 而不仅仅是在植物中.

2003年, Andersson等^[33]又发现, 在暗脉菜粉蝶*Pieris napi*的近缘种小菜粉蝶*Pieris rapae*和大菜粉蝶*Pieris brassicae*中也存在相似的抑性欲素通讯系统. 小菜粉蝶*Pieris rapae*以MeS和吲哚作为抑性欲素, 通过¹³C标记发现雄性利用苯丙氨酸和色氨酸分别作为MeS和吲哚的前体. 而大菜粉蝶*Pieris brassicae*的抑性欲素成分为苯乙腈(benzyl cyanide, BC, 示意图2b, 见2.2.2小节). 有意思的是, BC散发出的气味是雄性特有的, 雄蝶通过让交配后的雌蝶具有这种气味来驱赶其他雄性, 这与暗脉菜粉蝶*Pieris napi*和小菜粉蝶*Pieris rapae*的抑性欲素作用机制不同. 通过¹³C标记表明, 雄性以苯丙氨酸为前体合成BC.

泡桐果蝇*Drosophila paulistorum*是由6个半种组成的物种集合. 2001年, Chao等^[34]在研究泡桐果蝇*Drosophila paulistorum*的过程中注意到两种雄性特有的角质层化合物, 即(Z)-9-十四烯酸甲酯(C₁₅H₂₈O₂)和11-二十二碳烯基乙酸酯(C₂₄H₄₆O₂)的存在, 以及它们的抗壮阳特性. 2010年, Chao等^[35]确定了维持6个泡桐果蝇半种的完整性的角质信息素. 通过分离雄性和雌性角质层提取物, 发现雄性有额外的四种酯类化合物. 为了测定雄性角质层提取物是否对种内交配的选择性产生了影响, 他们进行了生物测定观察, 发现这种四组分酯类化合物对种内交配行为具有很强的抗雌雄作用, 从而证实了其抑性欲的效果. 其中三个主要的酯成分是(Z)-9-十四烯酸甲酯(C₁₅H₂₈O₂)、11-二十二碳烯基乙酸酯(C₂₄H₄₆O₂)和19-三十碳烯基乙酸酯(C₃₂H₆₂O₂) (示意图2c). 第四个酯是双不饱和酯, 分子式为C₃₂H₆₀O₂, 但不饱和的位置尚未确定. 生物测定表明, 这四种酯类成分组分对其他半种也具有抗雌雄作用.

2015年, Krueger等^[26]在雄性美洲棘球绦虫*Echinothrips americanus*的头胸提取液中发现了己二酸二甲酯(DBE-6)和戊二酸二甲酯(DBE-5)两种二元酯(示意图2d). 对未交配过的雌性用这两种二元酯标记, 发现其对雄性的吸引力降低且具有驱避雄性的作用. 基于此, 他们推测DBE-6和DBE-5能够帮助雄虫标记雌虫的交配状态, 从而避免其他雄虫与交配过的雌虫再次交配, 降低雄虫间的竞争. 再进一步的研究表明, 仅在交配过的雌性中发现了DBE-6的存在, 而并没有发现

DBE-5. 目前还不清楚为什么只有一种化学物质转移给了雌性. 可能是DBE-5的含量低于检测限值, 或者它们没有在同一部位释放. 这两种二元酯合成和分泌的器官目前也还未明确.

Brent课题组主要针对豆荚草盲蝽进行研究, 该物种的交配模式属于一妻多夫制, 在一生中会进行多次交配从而获得较高的产卵率. 2011年, 该课题组^[36]从中鉴定出了一种抑性欲素肉豆蔻醇乙酸酯(myristyl acetate). 来自雄虫的附属腺体, 在其交配期间, 同精子等其他成分一起转移到雌虫体内. 随后雌虫会将这些物质逐渐从阴道毛孔中释放, 并作用于其他潜在的配偶, 从而起到抑制交配的效果. 虽然这些物质会一直持续到交配后的4~5 h, 抑制再次交配, 但一次交配就能产生足够可育的卵, 故产卵率依旧较高^[37]. 由于肉豆蔻醇乙酸酯对交配后雌虫再次交配的抑制效果不是终身的, 故当雌虫体内的肉豆蔻醇乙酸酯含量逐渐降低或被降解时, 又会释放出抗抑性欲素香叶基香叶酰乙酸酯(geranylgeranyl acetate, GGA)和香叶基香叶醇(geranylgeraniol, GGOH) (示意图2c), 以再次恢复其性吸引力, 并向追求者传递出可以交配的信号, 从而调控自己的交配时期^[38].

绿盲蝽的交配过程与其他盲蝽科昆虫类似, 主要包括雌虫召唤、雄虫靠近、雄虫接触和交配四个阶段. 2020年, 王桂荣和刘杨等^[39]在未交配雌虫的腹部涂抹雄虫性腺提取物和精包提取物, 结果发现, 两种提取物均可以显著抑制绿盲蝽的交配. 因此推测在交配过程中, 雄虫通过精包向雌虫体内传递了某种抑性欲素, 从而抑制雌虫的再次交配. 随着时间的推移, 雌虫自身可能会排出或降解抑性欲素, 使其恢复交配能力. 不同的绿盲蝽再次交配的间隔时间差异较大, 原因可能取决于最初雌虫体内抑性欲素的含量, 以及排出或降解抑性欲素的速度. 实验发现, 乙醇正丁酯(hexyl butyrate, HB)是绿盲蝽的抑性欲素, 可以极显著地抑制绿盲蝽的交配行为(示意图2f). 但是在分析行为学实验时, 发现HB虽然可以极显著地抑制绿盲蝽的交配行为, 但并非能抑制雌虫的再次交配, 其作用机制与抑性欲素的作用机制明显不同. 故推测在绿盲蝽中可能存在另一种传递雌虫交配状态和抑制雌虫再次交配的物质, GC-MS结果显示, 该物质是正二十醋酸酯(icosyl acetate). 由于正二十醋酸酸是该课题组近期所获的结果, 因此其是否作为抑性欲素对绿盲蝽的再次

交配行为产生影响需进一步探究.

1976年, Gilbert^[23]研究赫利柯斯蝴蝶*Heliconius erato*时, 发现其雄性在交配时会提供的一种抗性物质. 通过个体之间遗传杂交的方法, 得知交配后雌蝶腹部特殊腺体发出的物质是来源于雄蝶, 而且该物质是雄性在交配时传递给雌性的. 通过行为学实验证明, 这种物质有抑性欲素的作用. 但当时并没有鉴定出该物质的结构. 1989年, Meinwald等^[40]从一种与赫利柯斯蝴蝶*Heliconius erato*密切相关的物种*Heliconius pacheanus*的雌雄种中分离出一种不饱和脂肪酸衍生的大环内酯(*R*)-coriolide, 并推测这种化合物具有信息素作用(示意图2g). 2022年, Melo等^[41]对向日葵蝴蝶*Heliconius erato phyllis*香腺的物质进行了研究, 发现了一种新的活性化合物phyllisolide. 雄性在交配时将这种化合物转移给雌性. 通过红外光谱、质谱学等方法确定了香叶内酮的衍生物(2*R*,6*E*,10*R*)-2,6-二甲基-6-十一烯-10-内酯的结构, 并通过外消旋和立体选择性合成进行了确证. 用不对称合成的大环内酯进行的生物测试表明, 当将其应用于雌性的气味腺体时, 它具有驱避性, 因此确定它是一种抗壮阳的信息素.

2.2.2 腈类化合物

2003年, Ferenz等^[42]发现, 在繁衍后代的环境下, 雄性沙漠蝗虫*Schistocerca gregaria*面临的主要问题不是寻找配偶, 而是精子竞争. 在产卵前最后与雌性交配的雄性将成为大多数后代的父亲. 因此, 雄性沙漠蝗虫必须保护它们的受精伴侣, 一直守护伴侣到完成受精和产卵, 避开竞争对手, 从而避免精子竞争. 此外, 在一个对雌性竞争激烈的群体中, 雄性通过隐藏配偶来加强守卫是非常有效的. 群居的雄性蝗虫在性成熟后, 只有当周围有其他成熟雄性蝗虫时, 才会释放大量的苯乙腈, 而且其释放的数量取决于竞争对手的数量. 故他们推测苯乙腈是一种隐藏或抑制求偶的信息素^[43], 可以隐藏发情期的雌性, 保护它不受竞争雄性的伤害, 从而对同性起着抑性欲素的作用, 阻止它们试图向雌性求爱. 起初, 苯乙腈被认为是沙漠蝗成虫聚集信息素的主要成分^[44]. 后来通过使用不同的嗅觉仪生物测定系统监测实验, 得出结论, 该物质是一种很强的驱避剂^[45].

前文提到大菜粉蝶*Pieris brassicae*的抑性欲素成分为苯乙腈^[33]. 2005年, Fatouros等^[46]研究发现, 苯乙

腈会影响寄生黄蜂甘蓝赤眼蜂 *Trichogramma brassicae* 的选择性. 寄生黄蜂甘蓝赤眼蜂是一种寄生物种, 其寄主为大菜粉蝶, 当检测到交配的雌性蝴蝶的气味时便会寄生在其身上并产卵. 在双选择嗅觉生物测定中, 寄生黄蜂 *T. brassicae* 的雌性显示出明显的偏好, 来自雄性或交配后的雌性蝴蝶的气味显著吸引黄蜂, 但来自处女雌性蝴蝶的气味则未表现出明显的吸引作用(图1). 苯乙腈也可以将其他寄生种甘蓝赤眼蜂 *Trichogramma brassicae* Bezdenko 和伊氏赤眼蜂 *Trichogramma evanescens* Westwood 吸引到交配的大菜粉蝶雌虫上而起到利他素的作用, 从而作为一种线索促进寄生种向雌性蝴蝶的便乘行为^[47]. 因此, 为了降低寄生黄蜂对雌性粉蝶的影响, 雌蝶会频繁采用拒绝交配的姿势, 使交配雌蜂的抗雄药效价降低, 随之抗性欲素的含量也会逐渐耗尽.

2010年, Huigens等^[48]研究了抑性欲激素苯乙腈的耗尽是否会对雄性和雌性蝴蝶产生生态影响, 结果表明, 寄生黄蜂直到交配后第5天才能区分成群的雌性蝴蝶和干净的空气气味. 在自然界中, 最近交配的雌性 *Pieris brassicae* 蝴蝶吸引搭便车的卵寄生蜂 *Trichogramma brassicae* Bezdenko 的风险可能比经常采取拒绝交配姿势的交配年长雌性蝴蝶的风险更高, 因此会释放更少的苯乙腈从而保护后代.

2.2.3 烯烃类化合物

1986年, Scott^[49]在对黑腹果蝇 *Drosophila melanogaster* 研究的过程中发现, 雄性果蝇在交配时会将体内一些烃类物质^[50]传递给雌性果蝇, 并且这些物质会持续存在一段时间. 在此期间, 观察到雌性果蝇的吸引力显著降低, 故该课题组推测这些烃类物质可能起到抑性欲素的作用, 由此展开实验. 对实验结果进行分析, 提出了雄性果蝇导致雌性果蝇吸引力下降的两个阶段, 类似于Manning^[51]提出的接受能力下降的阶段. 第一阶段与交配行为本身有关, 可以解释为雄虫转移给雌虫的7-二十三碳烯(7-tricosene) (示意图3a). 第二阶段发生在交配后4~6 h, 这段时间内雌虫合成7-二十三碳烯并释放给雄虫. 因此, 第二阶段可能依赖于雌虫合成的7-二十三碳烯.

1988年, Scott等^[52,53]根据该分析进一步深入探究, 采用两种不同品系的黑腹果蝇菌株Canton-S和Tai-Y实验. 结果表明, 在Canton-S菌株中主要的雄性碳氢化

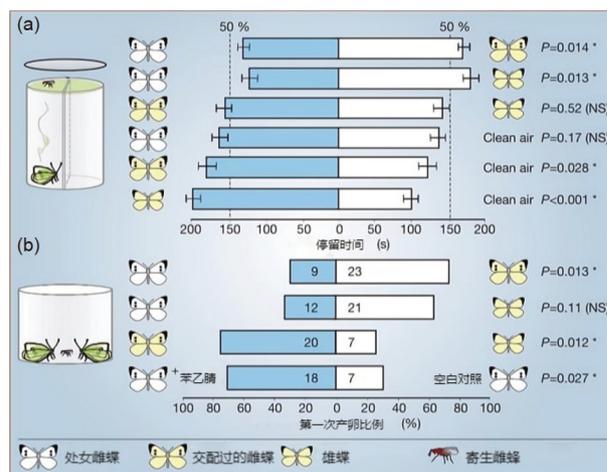


图1 甘蓝赤眼蜂寄生蜂对其寄主大菜粉蝶信号的反应^[46]. (a) 在静态嗅觉仪中, 黄蜂在两个气味区域花费的时间, 每个组合测试50只; (b) 寄生蜂在成年蝴蝶上的第一次产卵比例(%), 每种组合测试40只黄蜂黄蜂. *表示选择测试中的显著差异; NS表示不显著(网络版彩图)

Figure 1 Response of *Trichogramma brassicae* parasitic wasps to signals of its host, the large cabbage-white butterfly *Pieris brassicae* [46]. (a) Time spent by wasps in two odour fields in a static olfactometer, 50 wasps tested per combination; (b) proportion (%) of first mounts by *T. brassicae* wasps on adult butterflies. 40 wasps tested per combination. * indicates significant differences within the choice test; NS indicates not significant (color online).

合物7-tricosene在交配过程中转移给雌性并起到抑性欲素的作用. 而在Tai-Y菌株中, 雄性主要的碳氢化合物是7-二十五碳烯(7-pentacosene), 交配过程中雌性获得7-二十五碳烯对Tai-Y雄性具有抑性欲素的作用(示意图3a, c). 两种品系的雄性对它们自己品系未交配的雌性和以自己雄性为主的碳氢化合物反应强烈, 但它们对交配后的雌性和另一品系的雄性碳氢化合物反应不太强烈或根本没有反应. 这一证据支持该作者提出的关于在黑腹果蝇中雄性的表皮碳氢化合物起到抑性欲素作用的假设, 并表明雄性的碳氢化合物表达的变化伴随着对这些化合物的感知的变化. 与此同时, 他们还提出了关于黑腹果蝇交配行为的几个现象来说明抑性欲素作用的特点. 首先, 雄性的碳氢化合物起到抑性欲素的作用, 并且可能在交配后导致雌性吸引力下降中起核心作用. 且成熟雄性体内才存在足量的碳氢化合物. 第二, 当周围有雄性存在时, 交配的雌性表现不太活跃, 这将增强碳氢化合物的抑性欲素特性. 第三, 当雌性体内存在7,11-二十七碳二烯(7,11-heptacosadiene)时(示意图3a), 处女雌性不太可能与它们交

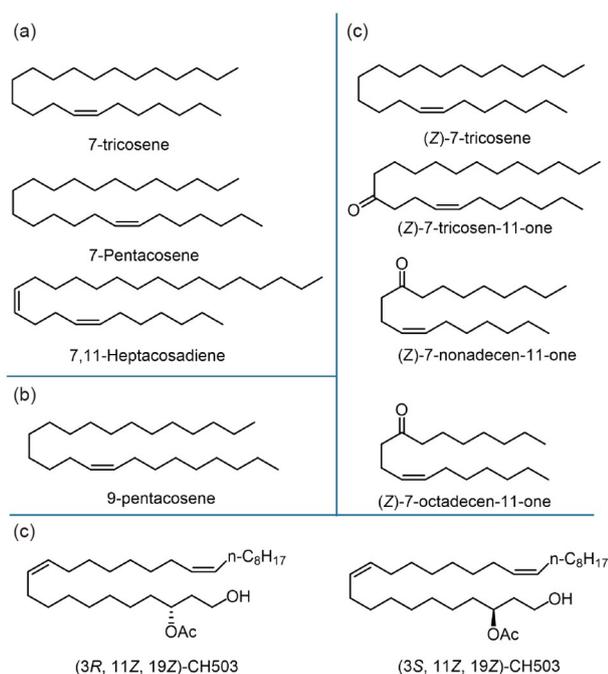


示意图 3 代表性烯烃类化合物(网络版彩图)

Scheme 3 Representative alkene-derived compounds (color online).

配^[54]. 该现象类似于处女雌性交配后体内有雄性的碳氢化合物, 从而降低性吸引力所发生的那样.

1990年, Scott和Jackson^[55]通过比较是否可以正常释放气味信号的交配后雌性黑腹果蝇的性吸引力, 发现雄性黑腹果蝇对于可以正常释放气味的雌蝇的求偶时间显著少于不能正常释放气味的雌蝇, 证实了交配后的雌性黑腹果蝇也会释放抑性欲素. 与此同时还检测出在黑腹果蝇*Drosophila melanogaster*中, 有几种化合物, 包括雄性性信息素cVA, 7-tricosene和雌性性信息素7,11-heptacosadiene, 其均会影响求偶行为, 且可能存在其他不明的化学交流线索.

2005年, Siwicki等^[56]在研究黑腹果蝇*Drosophila melanogaster*时发现, 雄性黑腹果蝇的求偶条件刺激是由雌性果蝇提供的化学线索. 结果表明, 雌性角质层碳氢化合物的成分在求偶条件刺激中起重要作用. 特别相关刺激的化合物是9-二十五碳烯(9-pentacosene), 这是一种在雄性和雌性角质层上均检测到的不饱和碳氢化合物(示意图3b). 对实验采用的目标蝇, 受过训练的雄蝇对9-二十五碳烯的抑性欲素作用的反应不如未受过训练的雄蝇, 这是因为未受过训练的雄蝇对性信息素和抑性欲素会协同反应.

2006年, Gibb等^[57]报道了澳大利亚番石榴蛾*C. improbana*四种可能的信息素成分的鉴定. 对其信息素腺提取物进行气相色谱检测分析, (Z)-7-十八碳烯-11-酮((Z)-7-octadecen-11-one)可以作为单一活性组分, (Z)-7-二十三碳烯-11-酮((Z)-7-tricosen-11-one)和(Z)-7-二十三碳烯((Z)-7-tricosene)在适当比例下协同作用(示意图3c). (Z)-7-二十三碳烯的加入可以进一步增加其吸引力^[58], 而(Z)-7-二十三碳烯-11-酮不是单独起作用的. 对于(Z)-7-十九碳烯-11-酮((Z)-7-nonadecen-11-one), 虽然存在于信息素腺提取物中, 但没有表现出明显的协同作用. (Z)-7-二十三碳烯、(Z)-7-十八碳烯-11-酮、(Z)-7-十九碳烯-11-酮和(Z)-7-二十三碳烯-11-酮按比例配制的第四系诱集剂是一种有效的诱集剂, 可用于监测凤头小蜂.

为了更全面地表征黑腹果蝇角质层的烯烃类化合物分布, 2009年, Yew等^[59]通过直接紫外激光解吸/电离正交飞行时间质谱仪(UV-LDI o-TOF MS)分析了完整果蝇的角质层表面, 分离出了一类新的主要含氧化合物. 在雄性果蝇中, cVA与另一种名为CH503的乙酰化烃共存于射精球的顶端(示意图3d). CH503的化学结构为3-乙酰氧基-11,19-二十八碳二烯-1-醇, 并证明了该化合物作为一种长寿雄性的求偶抑制物. 与cVA一样, CH503在交配过程中从雄性转移到雌性, 但是也存在差异, CH503至少会在雌性蚊子的体表上停留10天, 比起cVA残留的时间会更长, 作为一种更长效的抗雌雄激素来抑制交配. 2010年, Shikichi等^[60]便合成了(11Z, 19Z)-CH503, 发现(3S,11Z,19Z)-CH503具有生物活性, 而(3R,11Z,19Z)-CH503在等量的剂量下只有轻微的生物活性. 随后, 他们^[61]在2012年合成了CH503的其余6个立体异构体, 并确定了天然的CH503是(3R,11Z,19Z)-CH503. 2013年, Shikichi等^[62]又确定了CH503上的烯烃几何构型和绝对构型, 确定了C-11和C-19上的两个双键是其生物活性所必需的.

2.2.4 单萜化合物

2008年, Schulz等^[63]通过采用化学分析、行为实验以及标记生物合成信息素前体实验来研究红带袖蝶的信息素系统. 雄性的腹部气味腺含有复杂的气味花束, 主要是挥发性化合物罗勒烯((E)- β -ocimene)和一些微量成分以及常见的C-16和C-18脂肪酸酯组成的挥发性较低的基质组成(示意图4a). 这些物质是在雄性

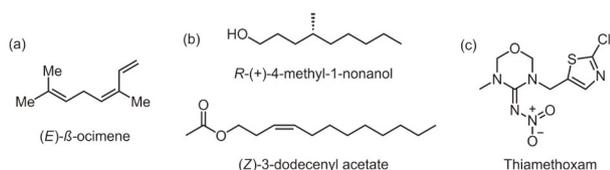


示意图 4 (a) 单萜类化合物; (b) 其他化合物; (c) 杀虫剂
Scheme 4 (a) Monoterpenoid compound; (b) other compounds; (c) insecticide.

成年蝴蝶羽化的最初几天产生的,并在交配过程中转移给雌性。实验结果显示,当雄性接近已交配的雌性时,雌性会采取拒绝交配的姿态,暴露它们的气味腺,释放之前转移的化合物(*E*-β-ocimene),雄性识别出该物质会马上离开,从而推测化合物(*E*-β-ocimene)是一种抑性欲素。而且在红带袖蝶中,雌性和雄性的外形一致,故雄性在视觉上均会被两性吸引,无法识别,故雄性会从生殖器释放(*E*-β-ocimene),以终止雄性间相遇。

2021年, Schulz等^[64]进一步深入研究红带袖蝶和青衫黄袖蝶,发现(*E*-β-ocimene)是一种常见的花香味成分,并且在(*E*-β-ocimene)存在下的两种蝴蝶会进行分化,红带袖蝶将其作为抑性欲素。结合连锁图谱、基因表达和功能分析,鉴定出两个新的萜烯合成酶。此外,还证明了红带袖蝶在体外也能够合成(*E*-β-ocimene)。

2.2.5 未知化合物

1969年, Happ^[22]在研究黄粉虫 *Tenebrio molitor* L. 时,推测雌性黄粉虫会释放出两种相反效果的性信息素,其中化合物A是一种吸引雌性的刺激物,而化合物B则是一种由交配后雄性产生的抗性欲素,它抑制其他雄性对雌性气味的反应,从而减弱雌性对同种雄性的吸引力。1986年, Tanaka等^[65]将黄粉虫 *Tenebrio molitor* L. 雌性的性引诱剂A确定为4-甲基-1-壬醇(4-methyl-1-nonanol) (示意图4b)。1989年, Tanaka等^[66]确定了天然引诱剂4-甲基-1-壬醇的立体构型为4*R*。2005年, Chambers等^[67]分离和鉴定出了雄性释放的信息素及其立体构型。将黄粉虫未交配过的处女、成年雄性和成年雌性的排放物收集在滤纸上,并用戊烷提取,再采用GC-MS进行分析。检测到一种雄性特有的化合物,鉴定为(*Z*)-3-二烯基乙酸酯((*Z*)-3-dodecenyl acetate, DAc) (示意图4b)。雄性和雌性信息素的存在都吸引了

异性且有协同作用。但是目前为止,还没有分离鉴定出黄粉虫抗性欲素的化学结构。

1985年, Kukuk^[24]通过野外观察膜翅目隧蜂 *Lasio-glossum zephyrum* 发现了一个现象:未交配的雌性会吸引更多的雄性来交配,但是一旦交配后,吸引雄性的数量明显减少,因此初步推测交配时雄性会传递给雌性类似抑性欲素作用的物质来维持一夫一妻制。接着在行为学试验中进一步证实了这个推测,但是目前还未能分离鉴定出该抑性欲素的结构。King等^[68]通过行为学的方法研究了卵寄生蜂蝇蛹小蜂 *Spalangia endius*, 并提出交配后的雌性没有吸引力是由于雄性在接触或接近接触时释放了抗雌雄信息素的推测,但目前其作用机制和抗性欲素的结构都还未揭示。

2010年, Harraca等^[69]在研究半翅目温带臭虫 *Cimex lectularius* 时也发现其雄性若虫会产生抑性欲素来干扰同种雄性,用于尽量维持一夫一妻制度。同样,该抑性欲素还没有确定结构。

2.2.6 外源性化学物质

有一些外源性物质也可以做到调整昆虫交配的目的。新烟碱类杀虫剂作为烟碱型乙酰胆碱受体的杀虫剂,即使在低浓度时也被认为对昆虫具有高毒性。新烟碱类杀虫剂可以通过降低卵巢发育和精子能力而损害雌性和雄性的生殖能力。2022年, Straub等^[70]报道了一种新烟碱类杀虫剂——噻虫嗪(thiamethoxam), 其会损害蜜蜂的交配行为, 阻碍其繁殖成功(示意图4c)。通过野外实验发现,暴露在噻虫嗪下的蜜蜂不仅导致交配活动减少三分之一,而且还减少了它们的活跃精子总数,起到了抗性欲素的作用。在农业上,以前新烟碱类杀虫剂广泛预防性的使用,可能忽视了对非目标动物的无意中的抗壮阳作用,从而影响了生态平衡。

3 抑性欲素受体的作用机制研究

昆虫的性信息素对昆虫的繁育起着重要的调控作用,但是它们的分子机制是什么,一直以来困扰着生物学家。近20年来,关于性信息素的作用机制有很大的进展,我们逐渐知道,挥发性的性信息素是由嗅觉受体神经元(orn)中表达的气味受体检测到的。第一个有关性信息素机制的结构生物学基础研究发表于2000年^[71]。蚕蛾醇(bombykol)是雌性释放出来的性信息素,用来

吸引异性交配。雄性会通过触角感知化学信号, 触角上覆盖有感受器, 特殊的嗅觉神经元(OSN)和相关的支持细胞表达出的不同蛋白质进行相互作用。这些细胞聚集在一起, 被称为感受器, 一只蚕蛾的触角含有15000~20000个感受器, 其中一半专门用于检测蚕蛾醇^[72]。感受器含有树突状受体细胞的延伸, 受体将细胞外的化学信号转化为细胞内的第二信使^[73]。蚕蛾醇通过其周围蜡质角质层中的微小开口进入感受器, 减少了受体细胞周围的水溶液的蒸发。信息素必须通过感受器淋巴才能与膜结合, 这一途径需要信息素结合蛋白(PBPs)的参与^[74]。信息素结合蛋白是一种小的(一般<20 kDa)水溶性蛋白质。PBPs是气味结合蛋白(OBP)家族的一个亚家族, PBP家族主要在雄性触角上表达, 定位于信息素敏感的感受器。

Sandler等^[71]研究了蚕蛾醇作用机制(图2)。他们用单晶X射线衍射分析出了PBPs的三维结构^[71]。PBPs由六个 α 螺旋排列而成(图2a)。PBP的表面覆盖着带电残基, 分别是21个谷氨酸或天冬氨酸残基和14个赖氨酸或精氨酸残基。桑蚕醇的羟基与Ser56的侧链形成氢键, O—O键距离为2.8 Å。蚕豆酚的共轭双键被Phe12和Phe118夹在中间, 芳环平行于蚕豆酚分子平面, 距离约4.8 Å(图2b)。其具体的特写视图如图2c所示, 蚕蛾醇结合在一个由四个反平行螺旋组成的完全封闭的疏水空腔中(图2c), 蚕蛾醇的羟基末端没有被 α 螺旋包围, 它被从残基60~69运行的环覆盖。此外还发现pH会影响蚕蛾醇与PBP的结合^[75]。通过圆二色谱和荧光光谱的观察发现, 感受器淋巴在中性pH时是刚性构象, 而在靠近膜表面的较低pH时是部分展开的构象。因此猜测信息素的释放可能与pH有关, 当pH降低时, 侧链的质子化可能导致螺旋不稳定和PBP构象的普遍解体。由此导致的二级结构的丧失将打开结合口袋以释放信息素。

信息素分子是通过角质层中的孔进入嗅觉感受器^[76], 由非神经元细胞表达和分泌。嗅觉神经元中的气味结合蛋白OBP吸收并溶解信息素分子, 膜上的感觉神经元膜蛋白(SNMP)作为一种辅助受体, 介导信息素从OBP中释放, 通过它的电离状态和局部pH变化来诱导OBP中的构象变化, 或者直接通过蛋白质-蛋白质相互作用^[77-79](图3)。随后, 通过受体SNMP1的隧道将信息素传递到嗅觉受体(Or/Orco)结合位点上。Orco参与Ors到orn树突的定位, 在与Ors共表达时不改变配体特

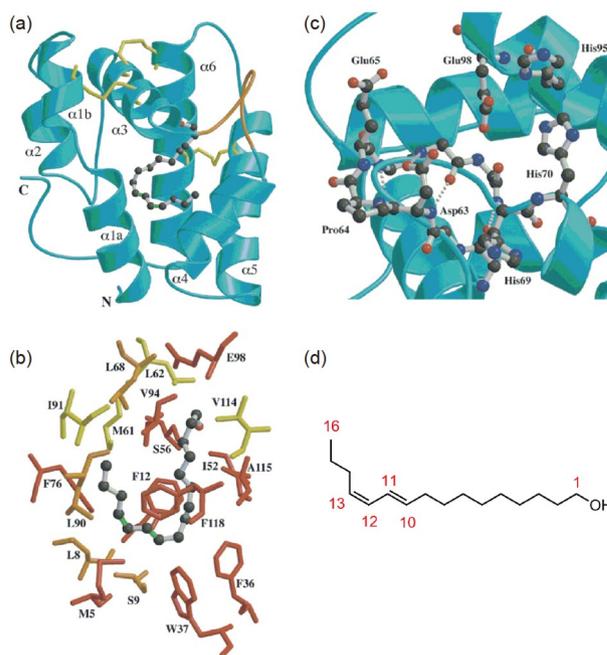


图2 (a) 信息素结合蛋白(PBPs)的三维视图; (b) 球棍模型中蚕蛾醇与结合蛋白中氨基酸残基的结合位置; (c) 蚕蛾醇与PBP蛋白结合的特写视图; (d) 蚕蛾醇的化学结构^[71] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Three-dimensional view of pheromone binding protein (PBPs); (b) the binding position of silkmoth moth alcohol (bombykol) to amino acid residues in the binding protein in the bat model; (c) a close-up view of the binding of bombykol to PBP protein; (d) the chemical structure of bombykol ^[71] (color online).

异性的情况下增强气味反应性, 并与其他Ors形成异质复合物。

气味结合蛋白(LUSH)是T1神经元的cVA敏感性所特有的, 具有特定的乙醇结合功能^[79,80]。该蛋白具有作为T1神经元细胞外信号转导成分的作用。cVA诱导LUSH蛋白的特定构象变化, 从而刺激T1神经元, 激活其表面受体, 产生动作电位^[81,82](图4)。乙醇与LUSH结合会使构象稳定性发生显著变化, 这种改变可能会被感觉器淋巴中的气味受体或其他蛋白质所识别。

2007年, Benton课题组^[83]实验发现, 在没有SNMP1的情况下, 会导致果蝇Or67d orn的两种损伤。第一个是对cVA不敏感, 第二个是在cVA刺激的情况下, Or67d orn自发活动增加。随后, Jin等^[84]通过对cVA不敏感突变体的基因筛选, 也得出该结论, 并进一步证实受体的表达是激活神经元的必要和充分条件, 辅助受体SNMP1在感受器的树突表面是必需的, 且直接参

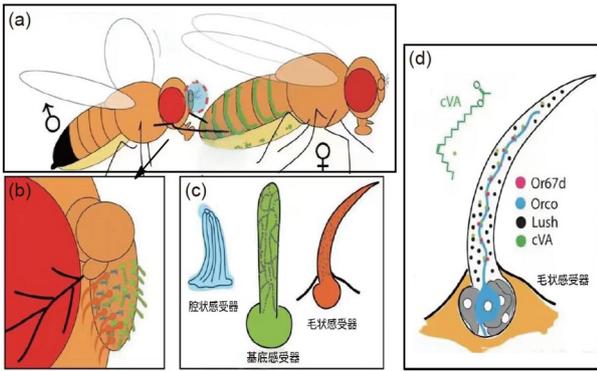


图3 黑腹果蝇的信息素系统^[79]. (a) 一只正在向雌性求爱的雄性; (b) 嗅觉系统位于第三触角段; (c) 由三种形态不同的感觉器类型组成; (d) 毛状感受器是信息素的检测部位(网络版彩图)

Figure 3 The pheromone system of *Drosophila melanogaster* [79]. (a) A male who is courting a female; (b) the olfactory system is located in the third antennal segment; (c) it is composed of three different types of sensory organs; (d) hairy receptors are the detection site of pheromones (color online).

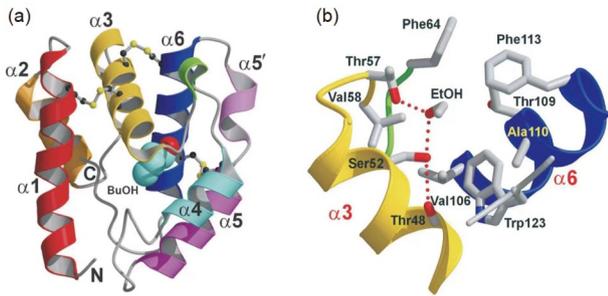


图4 (a) LUSH带状图; (b) LUSH-乙醇结合袋的结构^[82] (网络版彩图)

Figure 4 (a) LUSH banded chart; (b) the structure of LUSH-ethanol binding bag [82] (color online).

与cVA信号转导. 2014年, Li等^[85]对该结论展开实验, 发现缺失SNMP1受体并没有消除cVA反应性或引起高自发活性. SNMP1通过促进淋巴中感受器的游离信息素和受体之间的联系和分离来促进配体和受体之间的结合和解离, 从而加速Or67d受体的激活和失活(图5). 对于在触角各种感受器类型的支持细胞中广泛表达的SNMP2, 位于与感受器淋巴接触的细胞膜上, 该蛋白可能具有作为脂质或脂质-蛋白转运体参与维持细胞外液的作用^[86,87]. 推断SNMP2可以直接去除相关信息素和气味的可溶性分解产物, 从感受器淋巴吸收“废物”进入支持细胞或OBP结合“废物”并将传递到SNMP2, 后介导OBP配体或配体与OBP复合体进入支

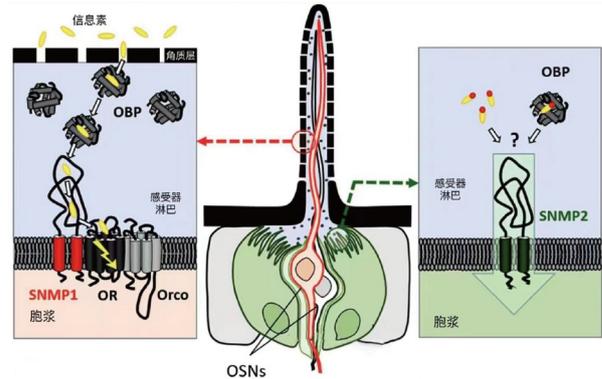


图5 果蝇与飞蛾的昆虫信息素感觉器神经元SNMP1和非神经元SNMP2活性模型^[90] (网络版彩图)

Figure 5 Models of SNMP1 and non-neuronal SNMP2 activity of insect pheromone sensory neurons in *Drosophila* and moth [90] (color online).

持细胞^[88,89].

Carlson等^[91]证实cVA是一种抑性欲素. 通过对果蝇触角上毛状感受器进行了系统的分析, 证明这些感受器专门用于感知果蝇的气味, 而不是食物的气味. 毛状感受器中orn活性的差异为雄性辨别合适配偶的能力提供了嗅觉基础. 与此同时, 他们还确定了四种介导对果蝇气味反应的受体. Or47b和Or88a介导的神经活动报告了果蝇的接近性, 无论是雄性还是雌性. 而对共性的认识是成功求偶的先决条件. Or65a和Or67d介导了其对cVA的反应. Or65a、Or67d或两者的活动都可以表明伴侣是雄性或最近交配的雌性.

Kurtovic等^[92]和Ejima等^[93]进一步研究了两种受体的具体作用机制. 实验表明, Or67d对cVA比Or65a更敏感; Or67d在T1中表达, 是单神经支配的感受器; Or65a表达于T3毛状感受器的三个神经元之一(图6). Or65a嗅觉感觉神经元将轴突投射到大脑中触角叶的DL3肾小球, 而Or67d嗅觉感觉神经元投射到大脑连接的区域DA1. 有趣的是, 不同课题组之间的结论有所差异, Kurtovic等^[92]通过实验发现, cVA对于体内含有Or67d时, cVA抑制雄性果蝇的求偶行为, 而对含有等位基因Or67dGAL4的果蝇没有影响. 加上采用借助其他雌性动物的性信息素的异源配体-受体法, 如家蚕性信息素蚕蛾醇和烟草芽虫性信息素(Z)-11-十六烯醛, 证明cVA通过Or67d作用来抑制雄性的求偶行为, 而单独激活Or67d orn就足以抑制雄性求偶行为.

Ejima等^[93]却发现, 果蝇在等位基因Or65aGAL4控制下, 失去了对cVA抑制求爱的能力. 故推测cVA对最

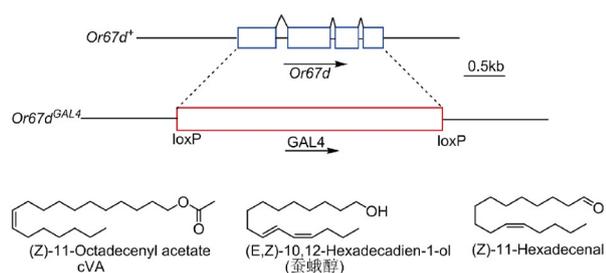


图6 野生型(Or67d)和GAL4插入(Or67dGAL4)等位基因中Or67d位点的结构示意图^[92] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagram of the structure of the Or67d locus in the wild-type (Or67d) and GAL4 insertion (Or67dGAL4) alleles ^[92] (color online).

初求爱期的厌恶效应很可能是由表达Or65a *orn*介导的。2015年,他们进一步研究了雄性在多变的嗅觉环境中对cVA做的反应,以及导致求爱的决定因素^[94,95]。证实cVA是一个独特的例子,在雄性攻击行为中具有两种不同的作用,不仅时间不同,而且功能相反:急性cVA通过Or67d *orn*诱发攻击性,但慢性暴露于cVA可通过Or65a *orn*降低攻击性(图7)。cVA作用于Or67d *orn*以发出竞争对手存在的信号,并引发雄蝇的攻击行为。而Or65a *orn*发出一种在触角叶中传递的调节信号,以抑制Or67d *orn*发出的信号。当Or67d和Or65a的*orn*被同时激活时,它们之间具有拮抗作用。总之,这两种受体都对行为起着重要的调控作用^[31,96]。

4 总结与展望

昆虫个体之间的化学交流对其生存和繁殖行为至关重要,如在性别识别、求爱、攻击、回避等方面,而繁殖也决定了该物种未来的发展趋势。自然界中昆虫种类繁多且数量惊人,形态各异,分布广泛,故研究昆虫个体或者种群之间的交流具有重要的生态学意义。对于那些对人类的生存生产造成不利影响的害虫,需要我们寻找适当的方法来对其种群数量进行一定的限制。以往的化学防治方法,如使用强效杀虫剂等,不能从根本上解决昆虫大量繁殖的问题,不仅昆虫在进化过程中产生耐药性,且杀虫剂会对环境造成污染,也会殃及其他昆虫的生态水平。因此,从利用特定昆虫的化学性信息素,从它们交配的源头上进行生物防治是有效的途径。

在过去的半个多世纪里,科学家们发展了有效的微量昆虫信息素的检测方法,使我们能够深入了解昆

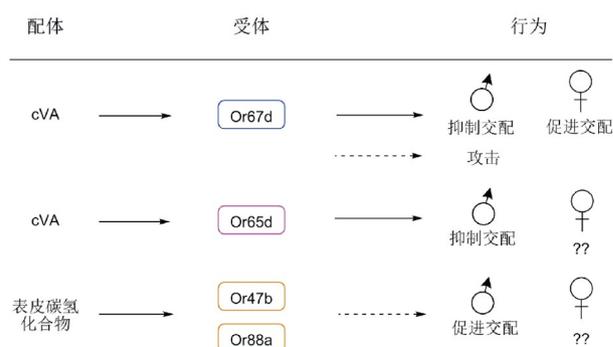


图7 cVA在雄蝇中诱导两种独立的行为,聚集和抑制求爱^[31] (网络版彩图)

Figure 7 cVA induces two independent behaviors, aggregation and inhibition of courtship in male flies ^[31] (color online).

虫个体之间的联系,从而更好地理解昆虫的行为。目前鉴定的信息素类型有聚集信息素、报警信息素、接触信息素、性信息素和抑性欲素五种。本文中主要概括的抑性欲素,早期主要集中在信息素的分离和结构鉴定,最近20年利用分子生物学手段在作用机制方面取得了长足的进展。通过对昆虫交配行为和交配后抑制现象及机制进行研究,有利于了解昆虫的交配特点,从中得出其交配的内外影响因素,并将其应用于干扰昆虫的交配过程。目前主要集中在鞘翅目、膜翅目和鳞翅目昆虫。同时,对于抑性欲素的释放部位、合成途径、组分功能、作用机理等方面尚未开展系统研究。另外,抑性欲素在抑制生育率应用方面已经取得一定进展。这种防治虫害的策略,与使用传统的杀虫剂相比,往往更经济,且对环境友好,是直接降低种群数量和密度的一种有效方法。一些植物作为信息素成分的天然来源被用于诱捕器的例子已经被提及,其他应用潜能如交配干扰等目前大多处在实验室研究阶段,尚未正式投入生产应用。

通过总结抑性欲素的化学结构,表明在不同昆虫体内各种信息素的成分中,存在很多类似的结构,也具有类似的生物学功能。因此,进一步加强已鉴定抑性欲素的基础研究,特别是小分子调控的作用机制,明确抑性欲素的行为机理,探索抑性欲素在昆虫之间的相互作用,有助于将来开发可以影响多种昆虫行为的通用抑性欲素,在田间实践应用可行的生物防治新方法,对害虫预防具有重要的生态学意义。相信随着绿色农业的大力发展,昆虫抑性欲素的应用前景必将更加广阔。

参考文献

- 1 Cai WZ, Pang XF, Hua BZ, Liang GW, Song DL. *General Entomology* (in Chinese). Beijing: China Agricultural University Press, 2011 [彩万志, 庞雄飞, 花保祯, 梁广文, 宋敦伦. 普通昆虫学, 北京: 中国农业大学出版社, 2011]
- 2 Chen Y, Ma CS. *Acta Ecol Sin*, 2010, 30: 2159–2172 (in Chinese) [陈瑜, 马春森. 生态学报, 2010, 30: 2159–2172]
- 3 Azevedo JL, Maccheroni Jr. W, Pereira JO, de Araújo WL. *Electro J Biotechn*, 2000, 3: 15–16
- 4 Howarth FG. *Annu Rev Entomol*, 1991, 36: 485–509
- 5 Newsom LD. *Bull Entomol Soc Am*, 1980, 26: 369–374
- 6 Kogan M. *Annu Rev Entomol*, 1998, 43: 243–270
- 7 Metcalf RL. The ecology of insecticides and the chemical control of insects. In: Kogan M, Ed. *Ecological Theory and Integrated Pest Management Practices*. New York: Wiley, 1986. 251–297
- 8 Rao L, Qian MH, Xia B, Qin CS, Xu JZ. *Chin J Entomol*, 2011, 48: 1843–1849 (in Chinese) [饶龙, 钱明惠, 夏斌, 秦长生, 徐金柱. 应用昆虫学报, 2011, 48: 1843–1849]
- 9 Krebs JR, Davies NB. *Aust J Ecol*, 1979, 4: 441–444
- 10 Everaerts C, Cazalé-Debat L, Louis A, Pereira E, Farine JP, Cobb M, Ferveur JF. *PeerJ*, 2018, 6: e5585
- 11 Deisig N, Dupuy F, Anton S, Renou M. *Insects*, 2014, 5: 399–422
- 12 Ando T, Yamamoto M. *J Pestic Sci*, 2020, 45: 191–205
- 13 Bethe A. *Naturwissenschaften*, 1932, 20: 177–181
- 14 Butenandt A. *Z Naturforsch*, 1959, 14: 283
- 15 Karlson P, Lüscher M. *Nature*, 1959, 183: 55–56
- 16 Schlyter F, Jakuš R, Han FZ, Ma JH, Kalinová B, Mezei P, Sun JH, Ujhelyiová L, Zhang QH. *J Chem Ecol*, 2015, 41: 678–688
- 17 Yew JY, Chung H. *Prog Lipid Res*, 2015, 59: 88–105
- 18 Wyatt TD. *Curr Biol*, 2017, 27: R739–R743
- 19 Zhu YX, Wu YW, Guo GZ, Tan ZX, Lin GQ, Zhou WS. *Sci Bull*, 1981, 26: 1073–1077 (in Chinese) [朱育新, 吴元伟, 郭广忠, 谈忠兴, 林国强, 周维善. 科学通报, 1981, 26: 1073–1077]
- 20 Zhong TS, Wang XQ, Lin GQ. *Acta Chim Sinica*, 1982, 9: 856–860 (in Chinese) [仲同生, 王咸庆, 林国强. 化学学报, 1982, 9: 856–860]
- 21 Zhou WS, Cheng JF, Lin GQ. *Acta Chim Sinica*, 1988, 46: 274–280 (in Chinese) [周维善, 程杰飞, 林国强. 化学学报, 1988, 46: 274–280]
- 22 Happ GM. *Nature*, 1969, 222: 180–181
- 23 Gilbert LE. *Science*, 1976, 193: 419–420
- 24 Kukuk P. *Science*, 1985, 227: 656–657
- 25 Jallon JM, Antony C, Benamar O. *C R Acad Sci Paris*, 1981, 292: 1147–1149
- 26 Krueger S, Moritz G, Lindemann P, Radisch D, Tschuch G. *J Chem Ecol*, 2016, 42: 294–299
- 27 Zawistowski S, Richmond RC. *J Insect Physiol*, 1986, 32: 189–192
- 28 Malouines C. *Biol Rev*, 2016, 92: 1570–1581
- 29 Butterworth FM. *Science*, 1969, 163: 1356–1357
- 30 Brieger G, Butterworth FM. *Science*, 1970, 167: 1262
- 31 Mehren JE. *Curr Biol*, 2007, 17: R240–R242
- 32 Andersson J, Borg-Karlson AK, Wiklund C. *Proc R Soc Lond B*, 2000, 267: 1271–1275
- 33 Andersson J, Borg-Karlson AK, Wiklund C. *J Chem Ecol*, 2003, 29: 1489–1499
- 34 Chao TH, Gheeta A, Ehrman L. *Inf Serv*, 2001, 84: 50–54
- 35 Chao TH, Ehrman L, Permaul A, Vincent R, Sattaur L, Brandt D. *J Chem Ecol*, 2010, 36: 933–942
- 36 Brent CS, Byers JA. *Anim Behav*, 2011, 82: 937–943
- 37 Brent CS. *Ann Entomol Soc Am*, 2010, 103: 300–306
- 38 Brent CS, Byers JA, Levi-Zada A. *eLife*, 2017, 6: e24063

- 39 Li B, Zhang S, Wang CR, Wang GR, Liu Y. *Chin J Biol Control*, 2020, 5: 637–645 (in Chinese) [李彬, 张赛, 王晨蕊, 王桂荣, 刘杨. 中国生物防治学报, 2020, 5: 637–645]
- 40 Miyakado M, Meinwald J, Gilbert LE. *Experientia*, 1989, 45: 1006–1008
- 41 Melo DJ, Borges EO, Szczerbowski D, Vidal DM, Schulz S, Zarbin PHG. *Org Lett*, 2022, 24: 3772–3775
- 42 Ferenz HJ, Seidelmann K. *Physiol Entomol*, 2003, 28: 11–18
- 43 Seidelmann K, Ferenz HJ. *J Insect Physiol*, 2002, 48: 991–996
- 44 Torto B, Obeng-Ofori D, Njagi PGN, Hassanali A, Amiani H. *J Chem Ecol*, 1994, 20: 1749–1762
- 45 Seidelmann K, Lubner K, Ferenz HJ. *J Chem Ecol*, 2000, 26: 1897–1910
- 46 Fatouros NE, Huigens ME, van Loon JJA, Dicke M, Hilker M. *Nature*, 2005, 433: 704
- 47 Huigens ME, Pashalidou FG, Qian MH, Bukovinszky T, Smid HM, van Loon JJA, Dicke M, Fatouros NE. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 820–825
- 48 Huigens ME, de Swart E, Mumm R. *J Chem Ecol*, 2011, 37: 364–367
- 49 Scott D. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1986, 83: 8429–8433
- 50 Bartelt RJ, Schaner AM, Jackson LL. *J Chem Ecol*, 1985, 11: 1747–1756
- 51 Manning A. *Anim Behav*, 1962, 10: 384–385
- 52 Scott D, Jackson LL. *J Insect Physiol*, 1988, 34: 863–871
- 53 Scott D, Richmond RC, Carlson DA. *Anim Behav*, 1988, 36: 1164–1173
- 54 Antony C, Jallon JM. *J Insect Physiol*, 1982, 28: 873–880
- 55 Scott D, Jackson LL. *Anim Behav*, 1990, 40: 891–900
- 56 Siwicki KK, Riccio P, Ladewski L, Marcillac F, Darteville L, Cross SA, Ferveur JF. *Learn Mem*, 2005, 12: 636–645
- 57 Gibb AR, Suckling DM, Morris BD, Dawson TE, Bunn B, Comeskey D, Dymock JJ. *J Chem Ecol*, 2006, 32: 221–237
- 58 Peschke K, Metzler M. *J Chem Ecol*, 1982, 8: 773–783
- 59 Yew JY, Dreisewerd K, Luftmann H, Muthing J, Pohlentz G, Kravitz EA. *Curr Biol*, 2009, 19: 1245–1254
- 60 Mori K, Shikichi Y, Shankar S, Yew JY. *Tetrahedron*, 2010, 66: 7161–7168
- 61 Shikichi Y, Akasaka K, Tamogami S, Shankar S, Yew JY, Mori K. *Tetrahedron*, 2012, 68: 3750–3760
- 62 Shikichi Y, Shankar S, Yew JY, Mori K. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2013, 77: 1931–1938
- 63 Schulz S, Estrada C, Yildizhan S, Boppré M, Gilbert LE. *J Chem Ecol*, 2007, 34: 82–93
- 64 Darragh K, Orteu A, Black D, Byers KJRP, Szczerbowski D, Warren IA, Rastas P, Pinharanda A, Davey JW, Garza SF, Almeida DA, Merrill RM, Mcmillan WO, Schulz S, Jiggins CD. *PLoS Biol*, 2021, 19: e3001022
- 65 Tanaka Y, Honda H, Ohsawa K, Yamamoto I. *J Pestic Sci*, 1986, 11: 49–55
- 66 Tanaka Y, Honda H, Ohsawa K, Yamamoto I. *J Pestic Sci*, 1989, 14: 197–202
- 67 Bryning GP, Chambers J, Wakefield ME. *J Chem Ecol*, 2005, 31: 2721–2730
- 68 King BH, Dickenson RM. *Ann Entomol Soc Am*, 2008, 101: 229–234
- 69 Harraca V, Ryne C, Ignell R. *BMC Biol*, 2010, 8: 1–7
- 70 Straub L, Minnameyer A, Camenzind D, Kalbermatten I, Tosi S, Van Oystaeyen A, Wäckers F, Neumann P, Strobl V. *Toxicol Rep*, 2022, 9: 36–45
- 71 Sandler BH, Nikonova L, Leal WS, Clardy J. *Chem Biol*, 2000, 7: 143–151
- 72 Agosta WC. *Chemical Communication: The Language of Pheromones*. New York: Scientific American Library, 1992
- 73 Krieger J, Breer H. *Science*, 1999, 286: 720–723
- 74 Pelosi P, Maida R. *Comp Biochem Physiol Part B-Biochem Mol Biol*, 1995, 111: 503–514
- 75 Wojtasek H, Leal WS. *J Biol Chem*, 1999, 274: 30950–30956
- 76 Steinbrecht RA. *CIBA Found Symp*, 1996, 200: 158–174
- 77 Vogt RG, Riddiford LM. *Nature*, 1981, 293: 161–163
- 78 Brito NF, Moreira MF, Melo ACA. *J Insect Physiol*, 2016, 95: 51–65
- 79 Billeter, JC, Levine JD. *Front Ecol Evol*, 2015, 3: 75
- 80 Xu PX, Atkinson R, Jones DNM, Smith DP. *Neuron*, 2005, 45: 193–200

- 81 Zhou JJ, Zhang GA, Huang W, Birkett MA, Field LM, Pickett JA, Pelosi P. *FEBS Lett*, 2004, 558: 23–26
- 82 Kruse SW, Zhao R, Smith DP, Jones DNM. *Nat Struct Mol Biol*, 2003, 10: 694–700
- 83 Benton R, Vannice KS, Vosshall LB. *Nature*, 2007, 450: 289–293
- 84 Jin X, Ha TS, Smith DP. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 10996–11001
- 85 Li Z, Ni JD, Huang J, Montell C. *PLoS Genet*, 2014, 10: e1004600
- 86 Blankenburg S, Cassau S, Krieger J. *Cell Tissue Res*, 2019, 378: 485–497
- 87 Forstner M, Gohl T, Gondesens I, Raming K, Breer H, Krieger J. *Chem Senses*, 2008, 33: 291–299
- 88 Gu SH, Yang RN, Guo MB, Wang GR, Wu KM, Guo YY, Zhou JJ, Zhang YJ. *J Insect Physiol*, 2013, 59: 430–443
- 89 Leal WS. *Annu Rev Entomol*, 2013, 58: 373–391
- 90 Cassau S, Krieger J. *Cell Tissue Res*, 2020, 383: 21–33
- 91 van der Goes van Naters W, Carlson JR. *Curr Biol*, 2007, 17: 606–612
- 92 Kurtovic A, Widmer A, Dickson BJ. *Nature*, 2007, 446: 542–546
- 93 Ejima A, Smith BPC, Lucas C, van der Goes van Naters W, Miller CJ, Carlson JR, Levine JD, Griffith LC. *Curr Biol*, 2007, 17: 599–605
- 94 Tachibana SI, Touhara K, Ejima A. *PLoS ONE*, 2015, 10: e0135186
- 95 Ejima A. *J Comp Physiol A*, 2015, 201: 927–932
- 96 Liu W, Liang X, Gong J, Yang Z, Zhang YH, Zhang JX, Rao Y. *Nat Neurosci*, 2011, 14: 896–902

Research advances on identification and mechanism of insect antiaphrodisiac pheromones

Yang Wang¹, Shunan Tao¹, Ran Hong^{2*}, Sha-Hua Huang^{1*}

¹ School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China

² CAS Key Laboratory of Synthetic Chemistry of Natural Substances, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

*Corresponding authors (email: rhong@sioc.ac.cn; shahua@sit.edu.cn)

Abstract: Chemical communication in sexual phenomenon of insects through the diverse chemical structures has a high degree of specificity and attractive induction. As an important messenger for insect reproduction, sex pheromones can be divided into sex pheromone to attract mating and antiaphrodisiac pheromone to inhibit mating. Antiaphrodisiac pheromone is a class of volatile substance transferred to the female insects from the male during the mating. The attractiveness of sexual desire by reducing mating females to other male is an important approach to naturally control reproduction and species propagation. This article summarized several types of chemicals for the insect sexual behavior and briefly discussed the recent advances on the mechanism of action. The mechanism of chemical communication is an essential step of understanding the life cycle of insects, providing the scientific foundation of building a better ecological environment through biological control.

Keywords: sex pheromone, antiaphrodisiac pheromone, chemical control, biological control, mode of action

doi: 10.1360/SSC-2022-0216