

آفات و بیماری‌های گیاهی
ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

سنتز و بررسی کارایی فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما

(*Oryctes elegance*) و مقایسه آن با ترکیب خارجی

Synthesis and field evaluation of aggregation pheromone of

date palm fruit stalk borer, *Oryctes elegans*

مهرداد تبریزیان^{۱*}، کاظم محمدپور^۲ و سوسن نظری تابک^۱

۱- مؤسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور، تهران

۲- مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی خراسان جنوبی، بیرجند

(تاریخ دریافت: تیر ۱۳۸۶، تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۸۷)

چکیده

سوسک شاخدار خرما، (*Oryctes elegans* (Col.: Scarabaeidae)) یکی از مهم‌ترین آفات خرما بوده که در مناطق خرما خیز آسیا و از جمله در ایران انتشار دارد. آزمایش‌های مربوط به استخراج فرمون سوسک شاخدار که با همکاری مؤسسه INRA^۱ فرانسه انجام شد، نشان داد که ترکیب ۴- متیل اکتانوئیک اسید به عنوان عنصر اصلی و عمده فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما می‌باشد.

سنتز این ترکیب در چهار مرحله در آزمایشگاه شیمی مؤسسه تحقیقات گیاهپزشکی از واکنش لیولینیک اسید^۲ و برومو بوتان^۳ طی واکنش افزایشی گروه کربونیل گرینیارد تبدیل به ۴- هیدروکسی ۴- متیل اکتانوئیک اسید گردید. در واکنش بعد گروه هیدروکسی با کمک اتانول- اسید هیدروکلریک و تیونیل کلراید به گروه کلراید تبدیل و سبب تشکیل ۴- کلرو ۴-

* Corresponding author: m_tabrizian2003@yahoo.com

۱- Institute National de la Recherche Agronomique

۲- Levulinic acid

۳- Bromo butane

تبریزیان و همکاران: سنتز و بررسی کارایی فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما ...

هیدروکسی اکتانوئیک اسید شد. در مرحله سوم مولکول HCl با استفاده از حرارت بالا جدا و باعث تشکیل گروه غیر اشباع اکتین^۱ شد. در مرحله چهارم ۴-متیل ۳-اکتینوئیک اسید با کمک هیدروژن و کاتالیست اکسید پلاتینیوم به ۴-متیل اکتانوئیک اسید تبدیل گردید. در آخر با کمک تقطیر در خلاء و کروماتوگرافی ۶۹ گرم فرمون با درجه خلوص ۹۸٪ و راندمان کلی ۴۸٪ با تائید آنالیز HNMR و GC تهیه گردید.

با انجام روش‌های تله‌گذاری صحرایی مشخص گردید که پخش کننده‌های فرمون تولید داخل جهت شکار حشرات کامل سوسک شاخدار خرما از کارایی بالایی برخوردار است، بطوریکه از نظر تعداد حشرات شکار شده تفاوت معنی‌داری را با نمونه پخش کننده خارجی نشان نداد. فرمون سنتز شده در داخل بدلیل هزینه کم و کارایی خوب می‌تواند جایگزین مناسبی برای نمونه‌های وارداتی جهت انجام عملیات کاهش تراکم آفت باشد.

واژه‌های کلیدی: سوسک شاخدار خرما، فرمون تجمعی، سنتز، *Oryctes elegans* Prell.

Abstract

Date palm fruit stalk borer, *Oryctes elegans* prell. (Col.: Scarabaeidae) is one of the most important pests of palm trees in Iran and Asia. 4-methylOctanoic acid has been identified as the essential component of the male aggregation pheromone of *O. elegans*.

Synthesis of 4-methylOctanoic acid has been performed in 4 steps at chemical laboratory of Iranian research institute of plant protection. In the 1st step addition reaction of leuvinic acid and bromo butane afforded 4-Hydroxyoctanoic acid. In the 2nd step chloride is replaced with hydroxyl group by the addition of ethanol-chloride and thionyl chloride to give 4-chloro 4-methylOctanoic acid. In the next step by heating the resulting compound it produced unsaturated alkene bond of 4-methyl 3-Octenoic acid. To saturate alkene bond, hydrogenation with platinum oxide as catalyst has been done. Final compound resulted after vacuum distillation and column chromatography, 69 gram pure racemic mixture of 4-methyloctanoic acid in total efficiency of 48%. This method of synthesis is easy and reproducible in any chemical laboratory.

Field test in date palm groves of Saravan region established and concluded that there is no significance difference between synthesized pheromone and imported one. Hence this

۱- Octene

آفات و بیماری‌های گیاهی: ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

pheromone can be prepared in Iran because of low cost of preparation and enhance availability and use in mass trapping programs to reduce population.

Key words: Aggregation pheromone, *Oryctes elegans*, synthesis.

مقدمه

درخت خرما با نام علمی *Phoenix dactylifera* L. از خانواده Arecaceae از روزگاران پیش در مناطق گرم و نیمه گرم در جهان توسط مردم بومی کشت می‌شده و در طی قرون متمادی مهم‌ترین منبع غذایی انسان بوده است. بر طبق گزارشات سایت FAO (1995) کشور ایران با سطح کشتی معادل ۱۸۴۰۰۰ هکتار و تولید سالانه ۸۷۵۰۰۰ تن خرما دومین تولید کننده خرما در جهان می‌باشد.

کاشت خرما در ایران بدلیل اهمیت آن در ارتباط با تأمین مواد غذایی و نقش آن در صنعت و همچنین به جهت داشتن ویژگی‌های صادراتی جزء با ارزش‌ترین محصولات باغی مهم، پرسود و استراتژیک محسوب می‌گردد. از این‌رو حفظ محصول خرما از هر نوع آلودگی و مبارزه با آفات آن در زمان معین و به موقع امری ضروری است. درخت خرما، مانند دیگر محصولات کشاورزی دارای آفات و بیماری‌های متعددی است که بعضی از آن‌ها بسیار زیان‌آور بوده، رشد و باردهی درختان خرما را متوقف ساخته و یا حتی باعث خشکیدن درخت می‌شوند. طبق آمار موجود، در مناطقی که روش‌های مبارزه زراعی و شیمیایی صورت می‌گیرد، بیش از ۴۰٪ به محصول خرما افزوده می‌شود (Gharib, 1992).

سوسک شاخدار خرما (*Oryctes elegans* Prell. (Col.: Scarabaeidae) که به آن سوسک کرگدنی و سوسک کره نیز گفته می‌شود، یکی از مهم‌ترین آفات خرما بوده که در مناطق خرما خیز آسیا و از جمله در ایران انتشار دارد و بطور متوسط موجب ۲۰-۵٪ خسارت می‌شود (Gharib, 1969). گونه *O. elegans* از استان‌های فارس (جهرم، فیروزآباد، فسا، شیراز)، بوشهر، خوزستان (اهواز)، ایلام (مهران)، کرمان (جیرفت، ده بکری، بزم)، هرمزگان (میناب، بندرعباس)، سیستان و بلوچستان (سراوان، ایرانشهر، قصر قند، بمپور، سرباز، دامن، زابل)، اصفهان (خور و بیابانک)، یزد (بافق) و کرمانشاه (قصر شیرین) گزارش گردیده است. مناطق انتشار این گونه در خاورمیانه شامل کشورهای عراق، اردن، قطر، امارت متحده عربی، لیبی،

عربستان سعودی و موریتانی می‌باشد. حشرات بالغ با تغذیه از ساقه گل، خوشه و رگبرگ‌های اصلی در تاج درختان موجب خسارت می‌شوند. تغذیه حشرات کامل از قاعده خوشه‌های گل موجب عدم تشکیل میوه و یا چروکیدگی و کاهش ارزش اقتصادی میوه بر روی آن‌ها می‌گردد. لاروها نیز از دمبرگ‌های پایین تاج و گاهی جوانه انتهایی درختان خرما تغذیه کرده و به درختان خرما صدمه وارد می‌کنند (Mohammad poor, 2006). جهت کنترل، استفاده از سموم در تاج درخت همزمان با خروج لارو در بهار و تابستان بطور معمول همه ساله انجام می‌گردد. هرس زمستانه و سوزاندن ساقه‌های خشک و مرده زیر تاج درخت از توصیه‌های فنی به کشاورزان می‌باشد. هر دو روش مبارزه مستلزم کار زیاد کارگران می‌باشد و اثرات مثبت آن نیز ثابت نگردیده است (Mohammad poor, 2002). با وجود آنکه روش‌هایی برای مبارزه با سوسک شاخدار خرما توصیه گردیده، لازم است تا درباره سایر روش‌های کنترل نیز بررسی‌هایی انجام شود. در این خصوص، استفاده از مواد شیمیایی جلب‌کننده^۱ بخصوص فرمون‌ها و کایرومون‌ها یکی از بهترین روش‌هایی است که برای ارزیابی نوسانات جمعیت، تعیین مناسب‌ترین زمان مبارزه و همچنین کنترل آفت در قالب یک برنامه مدیریت کنترل تلفیقی قرار می‌گیرد. اکثر برنامه‌های تحقیقاتی انجام شده در زمینه ارتباط شیمیایی در سوسک‌های *Rutelinae* و *Dynastinae* که به عنوان آفات محصولات کشاورزی می‌باشند، متمرکز شده است. بر اساس بررسی‌های به عمل آمده در طی سال‌های ۸۰-۱۳۷۷ در سراوان، حشرات نر سوسک شاخدار تولید یک نوع فرمون تجمعی می‌نمایند که سبب جلب حشرات نر و ماده این گونه می‌شود (Mohammad poor, 2003). آزمایش‌های مربوط به استخراج فرمون سوسک شاخدار که با همکاری موسسه INRA فرانسه انجام شد، نشان داد که ترکیب ۴-متیل اکتانویک اسید به عنوان عنصر اصلی و عمده فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما می‌باشد (Mohammad poor, 2006). در این طرح نشان داده شد که میزان جلب حشره به طرف تله حاوی قطعات خورد شده نخل خرما به تنهایی کم بوده است در حالی که وقتی این قطعات با ماده فرمون ۴-متیل اکتانویک اسید همراه شده است میزان جلب بشدت افزایش یافته است. یافته‌ها نشان داده است در حالی که حشره ماده ترکیب فرار مشخصی از خود منتشر ننموده

۱- Semiochemicals

آفات و بیماری‌های گیاهی: ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

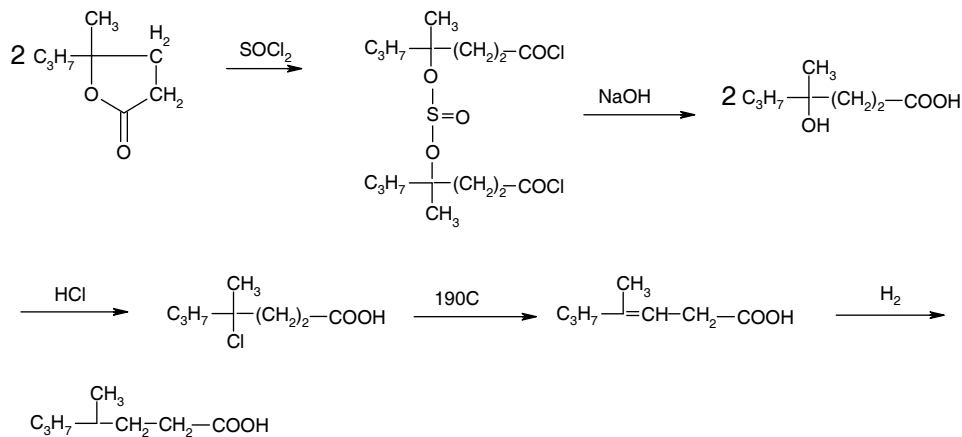
است، گونه نر مخلوطی از اکتان‌های مختلف که شامل:

4-methyloctanoic acid (Major component), ethyl 4-methyloctanoate, nonanyl acetate, methyl octanyl acetate, methyl 4-methyloctanoate & 4-methyloctanol

می‌باشد را منتشر می‌نماید. آزمایش‌های الکترو آنتنوگرافی و تله گذاری مزرعه ثابت نمودند که وجود 4-methyloctanoic acid لازمه جلب نرها در فرمون تجمعی می‌باشد و اضافه نمودن یک یا چند ماده مورد اشاره به هیچ وجه قدرت جلب کنندگی را افزایش نمی‌دهد (Mohammad poor, 2006; Rochat, 2004).

در منابع روش‌های معدودی جهت سنتز ۴- متیل اکتانوئیک اسید موجود می‌باشند که عبارتند از:

Cason *et al.* (1944) توانست با استفاده از lactone و کلریناسیون آن با تیونیل کلراید و واکنش محصول با اتانول و متعاقباً حرارت 190°C و هیدروژناسیون، ترکیبات مختلفی از اکتانوئیک اسید را تهیه نماید. تعدد مراحل و تهیه مواد اولیه از مشکلات این روش تهیه می‌باشد (شکل ۱).

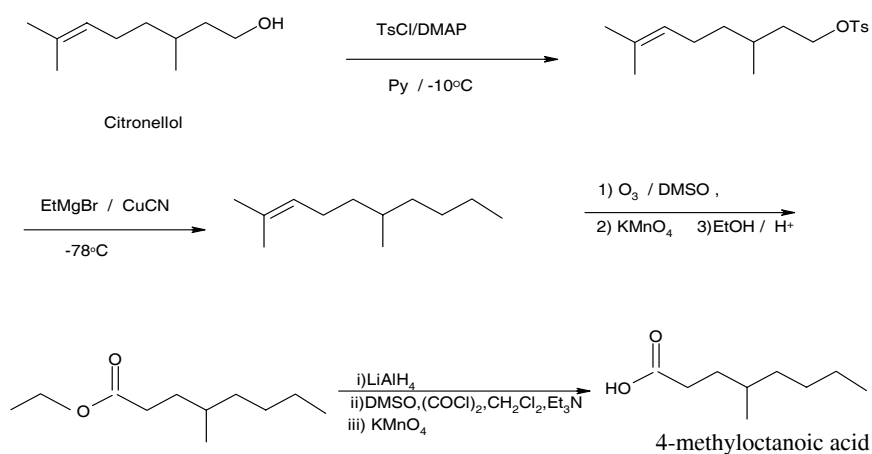


شکل ۱- روش سنتز ۴- متیل اکتانوئیک اسید

Fig. 1- Synthesis method of 4-methyl Octanoic acid

تبریزیان و همکاران: سنتز و بررسی کارایی فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما ...

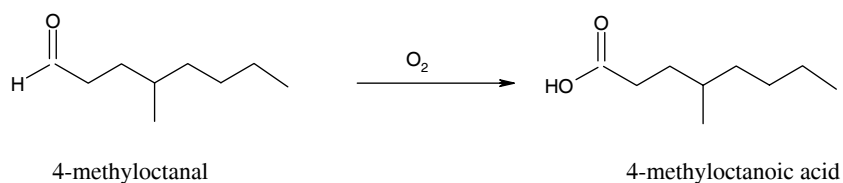
۴- متیل اکتانوئیک اسید بوسیله یک سری واکنش‌های متوالی از Citronellol تهیه شده است (Hallet *et al.*, 1995) (شکل ۲).



شکل ۲- روش سنتز ۴- متیل اکتانوئیک اسید

Fig. 2- Synthesis method of 4-methyl Octanoic acid

بوسیله اکسیداسیون ۴- متیل اکتانال (Furniss *et al.*, 1989) (شکل ۳).

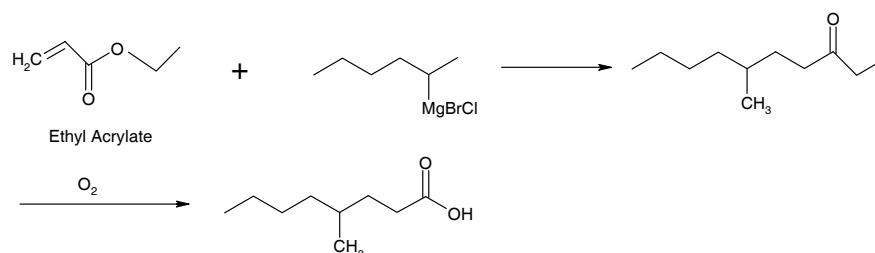


شکل ۳- روش سنتز ۴- متیل اکتانوئیک اسید

Fig. 3- Synthesis method of 4-methyl Octanoic acid

آفات و بیماری‌های گیاهی: ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

تهیه ۴-متیل اکتانوئیک اسید با استفاده از 2-Hexyl bromide و Ethyl acrylate از واکنش افزایشی^۱ گرینیارد تهیه گردید (Gries et al, 1994) (شکل ۴).



شکل ۴- روش سنتز ۴-متیل اکتانوئیک اسید

Fig. 4- Synthesis method of 4-methyl Octanoic acid

با استفاده از روش Lipolysis و استفاده از قارچ *Casndida rugosa* و *Aspergillus niger* با ماده 2-mercaptoethanol thiolesters ترکیبات راسمیک^۲ 2-,3-& 4-methyloctanoic acid را با اسپکترو فوتومتر و واکنشگر Ellmans تهیه نمود (Sonnet & Baillargeon, 1989). البته این روش تهیه معمول آزمایشگاه‌های سنتز شیمی آلی نمی‌باشد.

جهت سنتز راسمیک ۴-متیل اکتانوئیک اسید با تغییراتی در روش مورد اشاره (Gries et al., 1994) سنتز گردید که در بخش بعد اشاره می‌گردد.

هدف از اجرای این تحقیق، سنتز فرمون سوسک شاخدار خرما در داخل کشور و بررسی کارایی آن در نخلستان‌ها برای ارزیابی عملی فرمون مذکور در روش شکار انبوه می‌باشد.

روش بررسی

- وسایل و روش سنتز شیمیایی فرمون: آنالیز TLC بر روی ورقه آلومینیوم که با سیلیکاژل 60F-254 پوشانده شده بود و از حلال هگزان: اتر و به نسبت (۱:۴) به عنوان حلال شوینده و تانک ید جهت ظهور نقاط استفاده گردید. گاز کروماتوگرافی با استفاده از دستگاه

۱- Conjugate addition

۲- Rasemic

تبریزیان و همکاران: سنتز و بررسی کارایی فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما ...

طیف گستر مدل سال ۱۳۸۰ با دکتور یونی و ستون موئین ۲۰ متری و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر DB-1 و گاز حامل نیتروژن استفاده شد. اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ با دستگاه Varian-90 انجام گردید و جابجایی شیمیایی ^1H نسبت به TMS گزارش شد. ۴- متیل اکتانوئیک اسید بر طبق طرح ۱ در ۳ مرحله بصورت ذیل سنتز گردید:

مرحله اول: ۴- هیدروکسی ۴- متیل اکتانوئیک اسید (4-hydroxy 4-methyloctenoic acid):
برای تهیه واکنشگر گرینارد ۲۰/۶ گرم منیزیم (۰/۸۵ مول) و یک دانه ید را در فلاسک ۵۰۰ میلی‌لیتری ته صاف ۴ دهانه مجهز به همزن مکانیکی، لوله ورود نیتروژن و دهانه ورود و خروج مواد و دهانه قیف اضافه کننده قرار داده و ۶۰۰ میلی‌لیتر دی اتیل اتر خشک (بوسیله نوار سدیم خشک و تقطیر گردید) به آن اضافه شد. جهت شروع واکنش ۱ گرم برموبوتان اضافه می‌نمائیم. اگر واکنش شروع شد (بیرنگ شدن رنگ زرد ید)، مقدار ۱۰۳/۵ گرم دیگر برموبوتان (جمعاً ۰/۸۵ مول، شرکت مرک شماره ۸۰۱۶۶۷،۰۲۵۰) در قیف اضافه کننده قطره قطره طی مدت ۲۰ دقیقه در فضای نیتروژن بطوری که شدت واکنش کم نشود اضافه می‌گردد. در صورتی که واکنش شروع نشد می‌توان بوسیله سشوار جدار بالن را گرم نمود. به همین جهت گرمای واکنش از 50°C تجاوز نکنند. در صورتی که واکنش بخوبی بهم زده شود تمام منیزیم میبایستی ناپدید گردد. بعد از اتمام واکنش حجم اتر بوسیله حرارت به ۲۰۰ میلی‌لیتر کاهش داده می‌شود. جهت افزایش حلالیت مقدار ۲۰۰ میلی‌بنزن بدون آب به واکنشگر گرینارد اضافه می‌گردد. محلول در حالی که گرم است به قیف اضافه کننده اضافه می‌گردد. تمام عملیات میبایستی دور از اکسیژن هوا و با نیتروژن دهی مداوم صورت گیرد در غیر اینصورت گرینارد غیر فعال می‌گردد. محلول گرینارد در حالی که گرم است باید به بالن واکنش دیگر اضافه گردد زیرا در اثر سرد شدن آن نوک لوله قیف اضافه کننده بسته می‌شود.
در بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری ته صاف دیگر مانند قبل مقدار ۹۸/۹ گرم لولینیک اسید^۱ (۰/۸ مول، شرکت مرک شماره ۸۱۴۲۵۴،۰۱۰۰) و ۷۰۰ میلی‌لیتر بنزن خشک قرار داده است. دمای محلول بوسیله سرد نمودن جداره فلاسک با مخلوط پودر یخ، نمک و کلرید آمونیم به 5°C - کاهش می‌یابد. بتدریج محلول گرینارد در قیف اضافه کننده به فلاسک به همراه بهم زدن به

۱- Levulinic acid

آفات و بیماری‌های گیاهی: ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

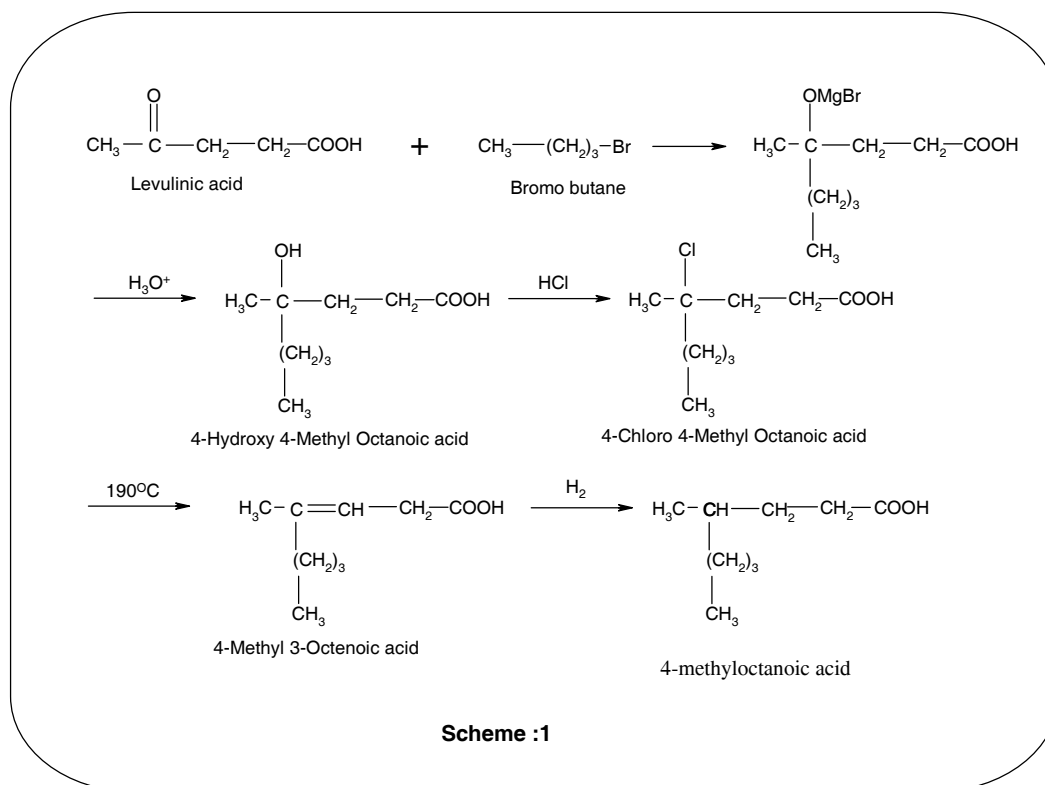
مدت ۲۰ دقیقه اضافه گردید. واکنش بمدت ۱ ساعت خوب بهم زده می‌شود. عمل هم زدن نیم ساعت دیگر در دمای اطاق ادامه می‌یابد. سپس محصول واکنش جهت خنثی سازی، کم کم به محلول آب یخ حاوی اسید سولفوریک رقیق اضافه می‌گردد. لایه آلی جدا و لایه مایبی در ۳ مرتبه ۲۰ میلی لیتر اتر استخراج می‌گردد. مجموع لایه‌های آلی بوسیله شستشو با آب و محلول سدیم بی‌کربنات خنثی گردیده و بعد از جدا کردن لایه آلی آن را بوسیله سولفات سدیم، خشک نموده. روز بعد حلال را بوسیله دستگاه تبخیر کننده دوار جدا و ماده خالص را بوسیله تقطیر خلأ در ۳ میلی متر جیوه بعد از جدا کردن ۳ میلی لیتر اولیه (First fraction) جمع آوری گردید. ۹۹ گرم محصول (۰/۵۷ مول، راندمان ۷۱٪) حاصل شد.

مرحله دوم: ۴- متیل ۳- اکتینوئیک اسید (4-methyl 3-octenoic acid): مقدار ۹۹ گرم ۴- متیل ۴- هیدروکسی اکتانویک اسید (۰/۵۷ مول) و ۵۰ گرم (۱/۵ مول) تیونیل کلراید را در ۵۰ میلی لیتر بنزن خشک درون بالن ۳ دهانه ته صاف مجهز به همزن مکانیکی و کندانسور بر روی حمام بخار (بن ماری) قرار داده و بمدت ۳ ساعت حرارت می‌دهیم. محلول را سرد کرده و بتدریج ظرف مدت ۱۵ دقیقه به همراه بهم زدن به فلاسک محتوی ۲۰۰ میلی لیتر الکل مطلق با دمای صفر درجه که با گاز HCl اشباع شده اضافه می‌کنیم.

دمای واکنش از ۱۲°C به ۲۴°C درجه افزایش پیدا می‌کند (واکنش گرمازا). بهم زدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه پیدا نمود. حلال بوسیله حرارت بن ماری تبخیر و باقیمانده حلال بوسیله روتاری خلأ جدا می‌گردد. باقیمانده واکنش در دمای ۹۵-۱۸۵°C به مدت ۱/۵ ساعت دیگر رفلاکس می‌گردد به نحوی که تمام HCl به آرامی خارج گردد. باقیمانده واکنش در ۳ میلی متر جیوه تقطیر گردید. ۴ میلی لیتر فراکشن ابتدایی جدا و مقدار ۷۶/۵ گرم (۰/۴۹ مول، راندمان ۸۶/۵٪) ۴- متیل ۳- اکتینوئیک اسید (آنالیز Gc خلوص ۹۷٪) بدست آمد.

طرح ۱- مراحل مختلف سنتز ۴-متیل اکتانوئیک اسید

Scheme 1- Different steps for synthesis of 4-methyloctanoic acid



مرحله سوم: ۴-متیل اکتانوئیک اسید (4-methyloctanoic acid): به ۷۶/۵ گرم (۰/۴۹ مول) اسید غیر اشباع ۴-متیل ۳-اکتینوئیک اسید در بالن ۳ دهانه مجهز به لوله ورود هیدروژن و مگنت مقدار ۲۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۵٪ در حضور ۰/۴ گرم کاتالیست اکسید پلاتینیوم^۱ اضافه می‌گردد. هیدروژن دهی در فشار معمولی در مدت ۴۰ دقیقه انجام گردید. اشباع کامل بوسیله آنالیز TLC و GC انجام گرفت. در صورت کامل شدن واکنش هیدروژن دهی قطع و محصول بوسیله ستون حاوی اکسید آلومینیوم فیلتر می‌گردد. اتانول بوسیله روتاری خلأ جدا و تقطیر

۱- Platinum oxide

آفات و بیماری‌های گیاهی: ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

خلاً محصول در ۳ میلی‌متر جیوه انجام گردید. برای بدست آوردن خلوص بیشتر محصول کروماتوگرافی بوسیله سیلیکا ژل ۶۰ و حلال هگزان و اتر انجام گردید. محصول نهایی ۶۹ گرم (۰/۴۴ مول، راندمان ۸۹٪، خلوص آنالیز ۹۸٪).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.90 (6H, m); 1.12 (1H, m); 1.14 (5H, m); 1.60 (2H, m); 1.80 (1H, m) 2.35 (2H, m), 11.30 (1H, br.s).

جهت فرموله نمودن فرمون تهیه شده مقدار ۰/۷ میلی‌لیتر از محلول فرمون را در هر یک از پخش کننده‌های مخصوص فرمون که از پلاستیک‌های مخصوص با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر ساخت Alplast فرانسه تهیه شده و سطح مشخصی از آن (۳۰×۲۰ میلی‌متر دور) برش داده شده پس از تزریق فرمون توسط دستگاه پرس گردید. تعداد ۲۰ پخش کننده فرمون جهت انجام آزمایش تهیه گردید.

آزمایشات مزرعه: این آزمایش با ۳ تیمار در ۵ تکرار در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی در تیر ماه ۱۳۸۵ در روستاهای تابعه شهرستان سراوان انجام شد. تیمارهای آزمایش عبارت بودند از:

A- فرمون ساخت خارج + مغز درخت خرما

B- فرمون ساخت داخل + مغز درخت خرما

C- دو عدد حشره زنده نر بالغ جفتگیری نکرده سوسک شاخدار خرما+ مغز درخت خرما در این آزمایش از مغز درخت خرمای مضافتی به عنوان مواد گیاهی استفاده گردید. پخش کننده‌های مذکور به همراه مغز درخت خرما به درب سطل‌های پلاستیکی ۲۴ لیتری نصب شده و داخل سطل‌های پلاستیکی به منظور حفظ حشرات شکار شده، محلول ۲ درصد ماده‌ی شوینده تا ارتفاع ۵ سانتی‌متری سطل ریخته شد. همچنین حشرات زنده سوسک شاخدار خرما (تیمار C) به همراه مغز درخت خرما در ظروف پلاستیکی ۲ لیتری که در دو طرف آن سوراخ‌هایی برای جریان هوا تعبیه شده بود، قرار داده شدند. سپس این ظروف از درب سطل‌های ۲۴ لیتری آویزان شد. در طی زمان آزمایش، حشرات زنده پس از مرگ، با افراد زنده جدید جایگزین شد. فاصله تله‌ها در هر بلوک ۵۰ متر و فاصله بلوک‌ها از یکدیگر ۵۰۰ متر بود. هر ۹ روز یکبار بافت خرمای تله‌ها تعویض و نسبت به تصادفی نمودن مجدد تله‌ها اقدام شد. توزین پخش کننده‌ها نیز هر ۹ روز یکبار با ترازوی یک هزارم انجام و میزان رهاسازی هر

تبریزیان و همکاران: سنتز و بررسی کارایی فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما ...

نوع پخش کننده بر اساس واحد میلی گرم در روز تعیین گردید. بازدید تله‌ها هر ۳ روز یکبار به عمل آمده و تعداد حشرات شکار شده به تفکیک جنس در جداول مخصوص ثبت و در خاتمه با استفاده از تجزیه واریانس، اختلاف تیمارها مشخص گردید.

نتیجه و بحث

برای تهیه راسمیک ۴- متیل اکتانوئیک اسید از روش واکنش افزایشی گرینیار در مورد گروه‌های کربونیل استفاده گردید. جهت انجام این واکنش از لولینیک اسید و برمو پروپان و فلز منیزیم استفاده گردید. به این ترتیب مقدار ۹۹ گرم ۴- هیدروکسی ۴- متیل اکتانوئیک اسید با راندمان ۷۱٪ و خلوص ۹۸٪ تهیه گردید (Furniss et al., 1989).

در واکنش بعدی با استفاده از روش (Cason et al., 1944) که در مقدمه آمد محصول قبل را به ۴-کلرو ۴- متیل اکتانوئیک اسید با کمک تیونیل کلراید و الکل اشباع شده با HCl تبدیل کرده. بوسیله حرارت بالا 190°C HCl جدا گردید. راندمان محصول اسید غیر اشباع ۸۶/۵٪ بود. در آخر اضافه نمودن هیدروژن به باند غیر اشباع بوسیله کاتالیست اکسید پلاتینیوم و هیدروژن در اتانول ۹۵٪ با راندمان ۸۹٪ و محصول ۶۹ گرم ۴- متیل اکتانوئیک اسید بعد از کروماتوگرافی ستون بدست آمد. به این ترتیب روش قابل انجامی جهت ساخت این فرمون بدست آمده و می‌تواند جهت تولید انبوه آن مورد استفاده قرار گیرد.

در طی آزمایش، ۲۲۴ حشره کامل سوسک شاخدار خرما (۸۹ حشره ماده و ۱۳۵ حشره نر) شکار گردید که از نسبت جنسی ۱/۵ نر: ۱ ماده برخوردار بود. میزان شکار توسط تله‌های فرمونی حاوی فرمون ساخت داخل ۱۰۰، فرمون ساخت خارج ۱۱۳ و حشره نر زنده ۱۱ سوسک شاخدار خرما بود (نمودار ۱). میزان رهاسازی فرمون ساخت داخل از پخش کننده‌ها $1/36 \pm 0/22$ میلی گرم در روز و میزان رهاسازی فرمون ساخت خارج از پخش کننده‌ها $1/37 \pm 0/17$ میلی گرم در روز بود. نتایج تجزیه واریانس نشان دهنده تفاوت معنی دار در سطح ۱٪ بین تیمارهای آزمایش بود (جداول ۱ و ۲).

آفات و بیماری‌های گیاهی: ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

جدول ۱- تعداد شکار سوسک شاخدار خرما از ۱۳۸۵/۴/۵ الی ۱۳۸۵/۵/۱

(۲۷ روز) در تیمارهای مختلف فرمون تجمعی

Table 1- Captures *Oryctes elegans* from 25.6.2006 to 22.7.2006 (27 days) in different treatments

| میانگین شکار در تله در ۳ روز Mean of captures in traps during 3 days | میانگین تیمارها Mean of treatment | تکرار Replicates | | | | | تیمار Treatments |
|---|---|---------------------|----|-----|----|----|--|
| | | V | IV | III | II | I | |
| 2.51 | 22.6 | 5 | 18 | 31 | 20 | 39 | فرمون وارداتی (INRA) Imported pheromone |
| 2.22 | 20 | 2 | 10 | 24 | 25 | 39 | فرمون سنتز داخلی Pheromone synthesized |
| 0.22 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 5 | سوسک زنده Live beetle in Iran |

جدول ۲- تجزیه واریانس میزان شکار سوسک شاخدار خرما در

فرمون تجمعی ساخت داخلی و خارج

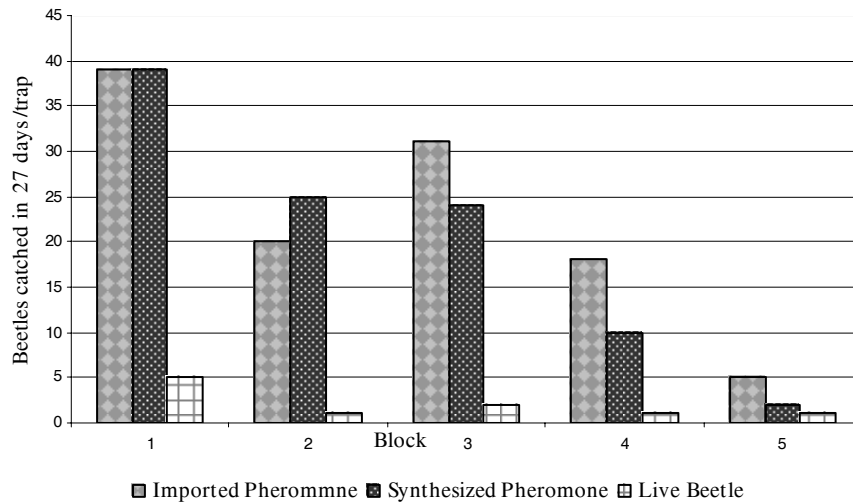
Table 2- Anova of evaluation of *Oryctes elegans* captured in imported & synthesized pheromone

| مقدار P | مقدار F | میانگین مربعات MS | مجموع مربعات SS | درجه آزادی DF | منابع تغییرات |
|---------|---------|----------------------|--------------------|------------------|--------------------------|
| 0.028 | 4.82 | 267 | 1071 | 2 | تیمار Treat |
| 0.004 | 11.32 | 629 | 1258 | 4 | تکرار یا بلوک Replicates |
| | | 55 | 444 | 8 | خطا Error |
| | | | 2773 | 14 | جمع کل Corrected total |

گروه‌بندی تیمارهای آزمایش در سطح ۱٪ نشان می‌دهد که تیمارهای حاوی فرمون ساخت داخلی و فرمون ساخت خارج با شکار بیشتر در گروه A و تیمار حاوی حشره زنده سوسک شاخدار خرما در گروه B قرار دارد (جدول ۳). بدلیل بافت سنتی نخلستان‌های مورد آزمایش و همگن نبودن مزرعه بلوک‌ها دارای اختلاف معنی‌دار شده‌اند.

نمودار ۱- مقایسه میزان شکار سوسک شاخدار خرما در تکرارهای مختلف توسط تله‌های فرمون تجمعی

Fig. 1- Comparison of beetles captured in different blocks by aggregation pheromone traps



جدول ۳- متوسط شکار سوسک شاخدار خرما در تیمارهای مختلف

Table 3- Means of *Oryctes elegans* catches in different treatments

| گروه | (شکار در تله در ۲۷ روز) MEAN ± SE | تیمار Treat |
|------|--------------------------------------|---|
| A | 22.6 ± 0.6 | فرمون ساخت خارج Imported pheromone |
| A | 20 ± 0.7 | فرمون ساخت داخل Pheromone synthesized |
| B | 2 ± 0.7 | حشره زنده Live beetle in Iran |

میانگین داخل ستون‌ها با حروف مشابه اختلاف معنی‌دار ندارند (DMRT, P>0.01)

Means followed by the same letter in each column are not significantly different (DMRT, P > 0.01)

روش ارایه شده جهت سنتز ۴- متیل اکتانویک اسید قابل انجام در شرایط آزمایشگاهی و مواد لازم جهت سنتز نیز قابل تهیه می‌باشند. راندمان کلی واکنش (۴۸٪) نیز نسبت به راندمان‌های روش‌های دیگر مورد اشاره در منابع مورد قبول می‌باشد. لذا روش ارایه شده حاضر می‌تواند جهت سنتز این فرمون مورد استفاده قرار گیرد.

آفات و بیماری‌های گیاهی: ویژه‌نامه‌ی آفت‌کش‌ها، بهار ۱۳۸۸

با انجام روش‌های تله‌گذاری صحرایی مشخص گردید که فرمون تولید داخل جهت شکار حشرات کامل سوسک شاخدار خرما از کارایی بالایی برخوردار است، بطوریکه از نظر تعداد حشرات شکار شده تفاوت معنی‌داری را با نمونه پخش‌کننده خارجی نشان نداد. همچنین فرمون سنتتیک داخلی در مقایسه با حشرات زنده نر سوسک شاخدار خرما، تعداد حشرات بیشتری را جلب نمود. فرمون سنتز داخلی بدلیل هزینه کم و کارایی خوب می‌تواند جایگزین مناسبی برای نمونه‌های وارداتی باشد*.

منابع

- CASON, J., C. E. ADAMS, L. L. BENNET and U. D. REGISTER, 1944. Branched-chain fatty acid. Journal of American Chemical Society. 65: 1764-67.
- FAO, 1995. Report of the expert consultation on date palm pest problems and their control in the Near East. 22-26 April 1995. Al-Ain. United Arab Emirates: 58 pp.
- FURNISS, B. S., A. J. HANNAFORD, V. ROGERS, P. W. G. SMITH and A. R. TATCHEL, 1989. Vogels text book of practical organic chemistry. 5th edition, Longman Ecex: 370.
- GHARIB, A. 1969. *Oryctes elegans* Prell, Applied entomology and Phytopathology, 29: 20-29 (In Persian).
- GHARIB, A. 1992. Date Palm tree of hope and life, Sonbole, 47: 6-20 (In Persian).
- GRIES, G., R. GRIES, A. L. OEHLISCHLAGER, L. M. GONZALES, H. D. PIERCE, and B. KOUAMF, 1994. Aggregation pheromone of the African rhinoceros beetle. Z.Naturforsch. 49c: 363-66.
- HALLET, R. H., A. H. PEREZ, G. GRIES, R. GRIES, H. D. PIERCE, J. YUE, C. OEHLISCHLAGER, L. M. GONZALES and J. H. BORDEN, 1995. Aggregation pheromone of coconut rhinoceros beetle *Oryctes rhinoceros*. Journal of Chemical Ecology. 21(10): 1549-69.
- MOHAMMAD POOR, K. 2002. Investigation of *Oryctes elegans* volatiles to increase effect of traps catches, M.Sc. thesis, Ahvaz agricultural university: 81 pp. (In Persian).

*نشانی نگارندگان: دکتر مهرداد تبریزیان و سوسن نظری تابک، بخش تحقیقات آفت‌کش‌ها، مؤسسه تحقیقات گیاهپزشکی کشور، صندوق پستی ۱۴۵۴، تهران ۱۹۳۹۵، ایران؛ مهندس کاظم محمد پور، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی خراسان جنوبی، صندوق پستی ۴۱۳، بیرجند، ایران.

تبریزیان و همکاران: سنتز و بررسی کارایی فرمون تجمعی سوسک شاخدار خرما ...

- MOHAMMAD POOR, K. 2003. Research report additional report of pheromone volatiles *Oryctes elegans*, Publication of Agriculture Research and Education: 22 pp. (In Persian).
- MOHAMMAD POOR, K. 2006. Research report estimation of pheromone volatile release of *Oryctes elegans*, Publication of Agriculture Research and Education: 20 pp. (In Persian).
- ROCHT, D., K. MOHAMMADPOOR, C. MALOSSE, A. AVAND-FAGHIH, M. LETTER, J. BEAUHAIRE, J. MORIN, A. PEZIER, M. RENOUE and Gh. ABDOLAHI. 2004. Male aggregation pheromone of date palm fruit stalk borer *Oryctes elegans*, Journal of chemical ecology. 30(2): 387-97.
- SONNET, P. and M. W. BAILLARGEON, 1989. Synthesis and lipase catalyzed hydrolysis of thiol esters of -2,-3 and 4- methyl Octanoic acid. Lipids. 24(5): 434-7.
-

Address of the authors: Dr. M. TABRIZIAN and S. NAZARI, Pesticide Department, Iranian Research Institute of Plant Protection, Tehran, Iran. P. O. Box 1454, Tehran 19395, Iran; Eng. K. MOHAMMADPOOR, Agricultural and Natural Resources Research Center of Southern Khorasan, P. O. Box 413, Birjand, Iran.