

中国和美国红火蚁毒腺生物碱组分的比较分析

官迪^{1,2}, 廖晓兰¹, 陈立^{2,*}

(1. 湖南农业大学生物安全科学技术学院, 长沙 410128;

2. 中国科学院动物研究所, 农业虫害鼠害综合治理研究国家重点实验室, 北京 100101)

摘要: 【目的】比较两个入侵地红火蚁 *Solenopsis invicta* 毒腺生物碱成分及相对含量的地区间差异。【方法】以在中国广东省惠州、广州、深圳、东莞、珠海和美国阿拉巴马州采集的红火蚁工蚁为材料, 用正己烷溶剂浸提 48 h 获得浸提液, 将浸提液进行硅胶柱层析分离, 用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析其所含的生物碱成分及其相对含量。【结果】红火蚁毒腺生物碱含顺式生物碱组分和反式生物碱组分。通过总离子图对比, 得到了 7 种顺式生物碱、8 种四氢吡啶和 7 种反式生物碱, 并计算得到这些组分的相对百分含量。【结论】中国广东省 5 个地区红火蚁生物碱组成无差别, 相对含量略有差异, 惠州种群和深圳种群差别最大, 其他地区间没有差别。中美两国入侵地的红火蚁种群生物碱成分种类无差别, 其各个组分之间相对含量略有差异, 美国阿拉巴马州种群与中国深圳种群各组分相对含量差别最大, 与中国广州种群差别最小。另外, 在检测的中国广东样品中, 只确认了红火蚁的存在, 提示杂合蚁与黑火蚁还未传入中国。

关键词: 火蚁; 红火蚁; 毒腺; 生物碱; 吡啶; 气相色谱-质谱分析

中图分类号: Q968 文献标识码: A 文章编号: 0454-6296(2013)04-0365-07

Comparative analysis of venomous alkaloids in workers of the red imported fire ant, *Solenopsis invicta* (Hymenoptera: Formicidae), from China and the United States

GUAN Di^{1,2}, LIAO Xiao-Lan¹, CHEN Li^{2,*} (1. College of Bio-safety, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: 【Aim】 This study aims to determine the geographical differences in the components and relative contents of venomous alkaloids in the red imported fire ant, *Solenopsis invicta*, from two invaded areas. 【Methods】 Workers of *S. invicta* were collected from USA and South China, and then extracted with HPLC grade hexane followed by GC-MS analysis. The chemical identity of GC peaks was identified and their relative percentage content was obtained. 【Results】 The *cis* alkaloids and *trans* alkaloids from body extract of fire ant workers could be readily separated by silica gel column chromatography. By using GC-MS technique, 7 *cis* alkaloids, 8 piperidine, and 7 *trans* alkaloids were identified from alkaloid fractions of fire ant colonies collected in the invaded areas of USA and China. The relative percentage contents of these components were different in different degrees between the USA populations and the South China populations. 【Conclusion】 The chemistry of venom alkaloids of the red imported fire ant between USA and China is quite similar. Only *S. invicta* is found in China, suggesting that *S. richteri* and hybrid fire ants may have not invaded China yet.

Key words: Fire ants; *Solenopsis invicta*; poison gland; alkaloids; piperidine; GC-MS analysis

红火蚁 *Solenopsis invicta* Buren 属于膜翅目 (Hymenoptera), 蚁科 (Formicidae), 切叶蚁亚科 (Myrmicinae), 火蚁属 *Solenopsis*。红火蚁原产于南美洲巴拉纳河流域的巴西、巴拉圭、阿根廷等国

家, 在 20 世纪 30 年代初期传入美国。入侵红火蚁通过婚飞、随商品运输等方式传播到新的地区, 已经占据了美国南部 13 个州。并于 2004 年前后传入我国台湾、广东吴川, 随后在香港、澳门、福建、湖

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30970402)

作者简介: 官迪, 女, 1988 年生, 湖南岳阳人, 硕士研究生, 主要从事化学生态学研究, E-mail: banli_1988@126.com

* 通讯作者 Corresponding author, E-mail: chenli@ioz.ac.cn

收稿日期 Received: 2012-11-15; 接受日期 Accepted: 2013-03-29

南、广西等地区相继发现(曾玲等, 2005; 莫仁浩等, 2006; 高燕等, 2011)。红火蚁不仅蜇咬人群, 对建筑、电力设施、通讯系统都有相当大的威胁, 而且破坏生态物种多样性, 是一种非常危险的入侵生物。红火蚁具有很强的攻击性, 对人最直接的伤害就是它们的蜇咬行为会造成局部强烈的灼烧感(因此而得名为“火”蚂蚁), 后来会形成一个白色的小脓包, 被大量蚂蚁蜇咬的人可能昏迷甚至死亡。红火蚁的强大毒力与其毒腺分泌物密切相关。红火蚁的毒腺分泌的化合物主要是生物碱, 储藏在毒囊中, 通过尾部的螫针释放出来(MacConnell *et al.*, 1970, 1971), 这些生物碱具有灭菌、杀虫等功能(Blum *et al.*, 1958)。入侵红火蚁毒腺的主要成分是2-甲基-6-烷基哌啶生物碱混合物, 这些哌啶生物碱有两个手性中心, 存在立体异构现象。其中, 顺式生物碱构型为(2*R*, 6*S*), 反式构型为(2*R*, 6*R*)(Leclercq *et al.*, 1994)。火蚁毒腺生物碱的主要成分包括7种顺式生物碱和5种反式生物碱(Chen and Fadamiro, 2009a, 2009b)。本研究对来自中国红火蚁发生地广东省内5个不同地区和美国阿拉巴马州的红火蚁毒腺生物碱成分进行GC-MS

分析, 比较分析采自中国的红火蚁毒腺组分和组分含量的地区间差异, 以及中国和美国两地的红火蚁毒腺组分和组分含量的差异, 探讨新入侵地生存环境对红火蚁毒腺生物碱成分这一化学性状的影响。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 供试虫源: 实验所用红火蚁 *S. invicta* 中国种群采自广东省广州、东莞、深圳、惠州、珠海等地。美国种群采自美国阿拉巴马州(Alabama, USA)奥本大学校园。采集蚂蚁时, 选用25L的塑料储物盒, 在侧壁上涂上适量Fluon[®](ICI, Wilmington, DE), 防止蚂蚁逃跑。采集到的蚂蚁在室内搁置2 d后, 用“滴水法”将蚁群从土壤中逼出, 令其建造人工蚁巢。以“水试管”提供清水和10%的蜂蜜水, 每天每巢投放3~5头黄粉虫 *Tenebrio molitor*(吕利华等, 2006)。

1.1.2 主要仪器: 美国Agilent Technologies公司7890A气相色谱仪(GC)和7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

表1 红火蚁样品采集信息

Table 1 Sampling data of *Solenopsis invicta* colonies from Guangdong, southern China and USA

序号 No.	来源 Origin	经度/纬度 Longitude/Latitude	采集巢数 Number of nests	采集时间 Collecting date	采集人 Collectors
1	东莞 Dongguan	E113°39.687'/N22°59.497'	2	2011. 5	
2	东莞 Dongguan	E113°40.783'/N23°00.782'	1	2011. 5	
3	东莞 Dongguan	E113°40.877'/N23°00.872'	1	2011. 5	
4	深圳 Shenzhen	E113°40.926'/N23°00.946'	1	2011. 5	
5	深圳 Shenzhen	E113°40.926'/N23°00.946'	1	2011. 5	
6	深圳 Shenzhen	E113°40.926'/N23°00.946'	1	2011. 5	王磊,
7	深圳 Shenzhen	E113°40.926'/N23°00.946'	1	2011. 5	朱会艳,
9	惠州 Huizhou	E114°15.571'/N23°11.397'	1	2011.5	官迪,
10	惠州 Huizhou	E114°15.560'/N23°11.410'	1	2011. 5	陈立
11	惠州 Huizhou	E114°04.776'/N23°10.239'	1	2011. 5	Wang L,
12	惠州 Huizhou	E114°04.773'/N23°10.253'	1	2011. 5	Zhu HY,
13	珠海 Zhuhai	E113°32.819'/N22°22.192'	1	2011. 5	Guan D,
14	珠海 Zhuhai	E113°32.807'/N22°22.217'	1	2011. 5	Chen L
15	珠海 Zhuhai	E113°32.773'/N22°22.196'	1	2011. 5	
16	珠海 Zhuhai	E113°33.020'/N22°22.601'	1	2011. 5	
18	广州 Guangzhou	E113°21.652'/N23°9.751'	2	2011. 5	
19	广州 Guangzhou	E113°24.421'/N23°9.253'	1	2011. 5	
20	广州 Guangzhou	E113°21.481'/N23°9.531'	1	2011. 5	
21	美国阿拉巴马州 Alabama, USA	W85°29.280'/N23°35.400'	4	2011. 11	

1.2 红火蚁毒腺生物碱样品制备与分离

称取 1 g 供试工蚁置于 -20°C 的冰箱中 1 h, 取出后用 3.5 mL 色谱纯级正己烷浸提 48 h, 取出浸提液, 加入少量无水硫酸钠处理 12 h 后, 用高纯氮气吹至 1 mL, 置于 4°C 冰箱冷藏备用。取 1.0 mL 工蚁浸提液, 用硅胶柱层析法(20.0 g 300 ~ 400 目硅胶载入直径 17 mm 玻璃柱)分离生物碱。用正己烷与丙酮按比例冲洗硅胶柱, 每管收集 2 mL 为一个流分, 然后用 GC 测定每个流分的化学成分(Chen and Fadamiro, 2009a, 2009b)。柱层析分离所收集的流分样品用 Agilent 7890A 气相色谱仪进行分析, 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm film thickness, Agilent Technologies), 进样量 2 μL , 无分流进样。进样口温度 270°C , 程序升温为起始温度 90°C , 以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 270°C , 保持 16 min。检测器为火焰离子检测器(FID)。将 GC 色谱图相同或相近的收集流分合并成一个流分, 一共得到 3 个不同的流分。

1.3 红火蚁毒腺生物碱组分鉴定

经过 GC 分析合并得到的流分再用 GC-MS 进行鉴定。GC-MS 的色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm film thickness, Agilent Technologies), 进样量 1 μL , 无分流进样。进样口温度 250°C , 程序升温为起始温度 90°C , 保持 1 min。以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 160°C , 再由 160°C 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250°C , 保持 2 min。电离方式为 EI, 电离能量为 70 eV, 离子源温度为 230°C , 质量扫描范围 50 ~ 500 amu。载气为氦气, 流速为 1 mL/min。火蚁浸提物的第一个流分是表皮碳氢化合物, 剩下的两个流分通过对比已经发表的毒腺生物碱数据, 确定为生物碱类化合物。与发表的火蚁毒腺生物碱质谱离子碎片对比, 可以鉴定出相应的生物碱组分的结构。

红火蚁毒腺生物碱各个组分的相对百分含量测定: 将从美国阿拉巴马州及中国广东省惠州、广州、深圳、东莞、珠海采集的工蚁(每个地点采集 4 巢)每巢各取 1.0 g, 通过柱层析分离及 GC-MS 检测得到相应的生物碱流分。各生物碱组分色谱峰积分面积的相对百分比就是其相对百分含量。

1.4 数据统计与分析

红火蚁中国种群 5 个地区毒腺生物碱各个组分的具体百分含量差异采用 Tukey-HSD 多重比较检测差异显著性($P < 0.05$); 红火蚁美国种群分别与中国各个地区之间的比较采用 Dunnett (E) 检测比

较差异显著性($P < 0.05$); 采用统计软件 SPSS 进行分析(SPSS 17.0, SPSS Inc., USA)。

2 结果与分析

2.1 国内 5 个地区红火蚁生物碱组成的比较

对广东省 5 个不同地区的红火蚁种群直接用正己烷浸提 48 h 得到生物碱提取物, 通过正己烷与丙酮混合溶剂洗脱硅胶柱后得到 3 类重要的红火蚁浸提物成分, 分别是表皮碳氢化合物、顺式生物碱流分和反式生物碱流分。其中, 顺式生物碱流分中还含有在哌啶环上有一个双键的四氢吡啶类生物碱成分。

通过对 20 巢火蚁浸提物柱层析分析, 得到生物碱 GC 图谱, 各个地区的毒腺生物碱成分没有差异, 主要的 7 种顺式生物碱成分、8 种四氢吡啶类生物碱和 7 种反式生物碱成分列于表 2。从图 1 和表 2 可以看出, 组分 2, 4, 8, 9 和 11 在顺式生物碱流分中占主要部分, 相对百分含量和约为 70%; 组分 2', 4' 和 8' 在 7 种反式生物碱组分中占主要部分, 相对百分含量和约为 85% (表 3)。

2.2 国内 5 个地区红火蚁毒腺生物碱组分的含量比较

对广东省 5 个地区红火蚁种群的两类生物碱含量的测定结果表明(表 2 和 3), 组分 3, 5, 6, 7, 13 和 15 哌啶环中含有双键, 含量较低, 而且在反式生物碱流分中没有明显可见的对应峰(图 1)。顺式生物碱流分中, 主要组分 2, 8, 9 和 11 的含量范围分别为 19.25% ~ 22.83%, 9.48% ~ 16.71%, 14.50% ~ 17.76% 和 11.20% ~ 19.49%; 反式生物碱流分中, 主要组分 2', 4', 8' 和 10' 的含量范围分别为 29.67% ~ 51.34%, 13.50% ~ 19.71% 和 28.12% ~ 36.15%。通过 Tukey-HSD 多重检测比较分析, 5 个地区工蚁毒腺生物碱组分含量存在差异; 其中, 顺式生物碱流分中, 组分 8 在惠州采集的红火蚁工蚁毒腺生物碱中相对百分含量最高, 为 16.17%; 深圳红火蚁含量最低, 只有 9.48%, 在其他地区的相对百分含量介于两者之间。组分 1 (即 2-甲基-6-十一烷基哌啶) 的含量在 5 个地区平行样品间浮动比较大, 可能与蚁巢的类型(即单蚁后型和多蚁后型)及蚂蚁的个头大小有关, 没有明显的比较特征, 还有待进一步的研究。反式生物碱流分中, 组分 2', 4', 8' 和 10' 的含量在区域之间有所差异, 组分 2' 在深圳采集的蚁巢中含量要高于其他地区, 组分 4', 8' 和 10' 在惠州、广州的含量要高于深

圳、东莞及珠海。其他生物碱各组分的百分含量在不同地区间均无显著差异($P > 0.05$) (表 3)。

2.3 中美两个入侵地红火蚁的生物碱组成和含量的比较

从图 1(A)可以看出,红火蚁美国种群的顺式生物碱和四氢吡啶类生物碱成分在种类上和中国种群 5 个地区样品的相同,含量较高的 13 个组分分别为 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 和 15。通过 Dunnett(E) 检测,发现美国种群中组分 2, 8, 10, 13 和 14 的百分含量与中国种群差异显著($P < 0.05$),除了组分 2 低于中国种群之外,其他几个组分的百分含量均高于后者(表 3)。美国种群中组分 2 含量为 12.94%;与惠州、东莞、深圳种群比较为差异显著($P < 0.05$),与其他两个地区的差异为不显著($P > 0.05$);组分 8 含量为 18.92%,与深圳、东莞种群差异显著($P < 0.05$),与其他 3 个地区的种群差异不显著($P > 0.05$);组分 10 含量为

5.49%,与深圳、东莞和珠海种群差异显著($P < 0.05$),与其他两个地区的种群差异不显著;组分 13 含量为 2.78%,与东莞、珠海、惠州和深圳种群差异显著($P < 0.05$),与广州地区的种群差异不显著($P > 0.05$)。

图 1(B)显示,红火蚁美国种群的反式生物碱化学成分在种类上与中国种群的相同,以 1', 2', 4', 8' 和 10' 为主要成分;反式生物碱中,通过 Dunnett(E) 检测,发现美国种群中组分 1', 4', 8' 和 10' 的含量要略高于中国种群,组分 2' 偏低,其他各组分的百分含量均无显著差异($P \geq 0.05$)。美国种群中组分 1' 的含量为 1.83%,与惠州、深圳地区种群差异显著($P < 0.05$);组分 2' 和 8' 的含量分别为 27.98% 和 37.19%,均与深圳种群差异显著($P < 0.05$);组分 4' 和 10' 的含量分别为 19.55% 和 12.85%,都与深圳、东莞地区种群差异显著($P < 0.05$) (图 1: B; 表 3)。

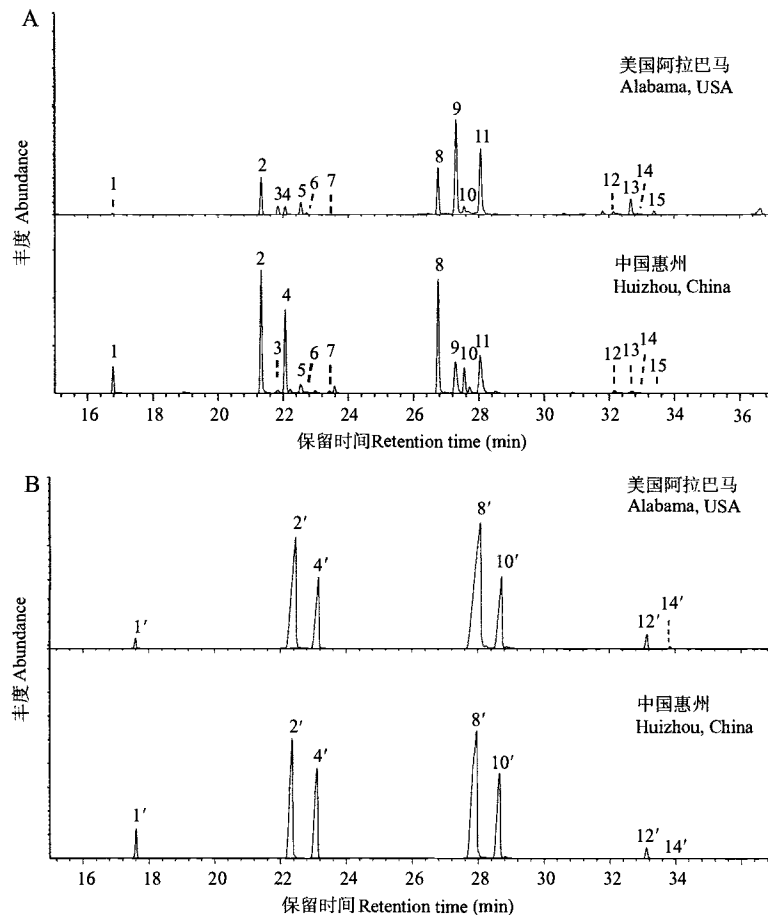


图 1 红火蚁工蚁顺式(A)和反式生物碱(B)流分总离子色谱图

Fig. 1 Total ion chromatograms of the *cis* (A) and *trans* (B) alkaloid fractions of the body extract from workers of the red imported fire ant, *Solenopsis invicta* from different areas
编号对应的化合物组列于表 2。The peak numbers correspond to those listed in Table 2.

表 2 红火蚁毒腺生物碱化学结构
Table 2 Chemical identity of alkaloids from the red imported fire ant, *Solenopsis invicta*

顺式生物碱 Cis alkaloids				四氢吡啶类生物碱 Piperidines				反式生物碱 Trans alkaloids			
峰 Peak	名称 Name	构型 Configuration	结构 Structure	峰 Peak	名称 Name	构型 Configuration	结构 Structure	峰 Peak	名称 Name	构型 Configuration	结构 Structure
1	2-甲基-6-十一烷基哌啶 2-Methyl-6-undecyl piperidine	2R, 6S		3	2-甲基-6-(4'-十三烯)- $\Delta^{1,6}$ 哌啶 2-Methyl-6-(4'-trideceny)- $\Delta^{1,6}$ piperidine	2R		1'	2-甲基-6-十一烷基哌啶 2-Methyl-6-undecyl piperidine	2R, 6R	
2	2-甲基-6-(4'-十三烯)哌啶 2-Methyl-6-(4'-trideceny) piperidine	2R, 6S		5	2-甲基-6-十三烷基- $\Delta^{1,6}$ 哌啶 2-Methyl-6-tridecyl- $\Delta^{1,6}$ piperidine	2R		2'	2-甲基-6-(4'-十三烯)哌啶 2-Methyl-6-(4'-trideceny) piperidine	2R, 6R	
4	2-甲基-6-十三烷基哌啶 2-Methyl-6-tridecyl piperidine	2R, 6S		6	2-甲基-6-(4'-十三烯)- $\Delta^{1,2}$ 哌啶 2-Methyl-6-(4'-trideceny)- $\Delta^{1,2}$ piperidine	6R		4'	2-甲基-6-十三烷基哌啶 2-Methyl-6-tridecyl piperidine	2R, 6R	
8	2-甲基-6-(6'-十五烯)哌啶 2-Methyl-6-(6'-pentadeceny) piperidine	2R, 6S		7	2-甲基-6-十三烷基- $\Delta^{1,2}$ 哌啶 2-Methyl-6-tridecyl- $\Delta^{1,2}$ piperidine	6R		8'	2-甲基-6-(6'-十五烯)哌啶 2-Methyl-6-(6'-pentadeceny) piperidine	2R, 6R	
10	2-甲基-6-十五烷基哌啶 2-Methyl-6-pentadecyl piperidine	2R, 6S		9	2-甲基-6-(6'-十四烯)- $\Delta^{1,6}$ 哌啶 2-Methyl-6-(6'-tetradeceny)- $\Delta^{1,6}$ piperidine	2R		10'	2-甲基-6-十五烷基哌啶 2-Methyl-6-pentadecyl piperidine	2R, 6R	
12	2-甲基-6-(8'-十七烯)哌啶 2-Methyl-6-(8'-heptadeceny) piperidine	2R, 6S		11	2-甲基-6-十五烷基- $\Delta^{1,6}$ 哌啶 2-Methyl-6-pentadecyl- $\Delta^{1,6}$ piperidine	2R		12'	2-甲基-6-(8'-十七烯)哌啶 2-Methyl-6-(8'-heptadeceny) piperidine	2R, 6R	
14	2-甲基-6-十七烷基哌啶 2-Methyl-6-heptadecyl piperidine	2R, 6S		13	2-甲基-6-(8'-十七烯)- $\Delta^{1,6}$ 哌啶 2-Methyl-6-(8'-heptadeceny)- $\Delta^{1,6}$ piperidine	2R		14'	2-甲基-6-十七烷基哌啶 2-Methyl-6-heptadecyl piperidine	2R, 6R	
				15	2-甲基-6-十七烷基- $\Delta^{1,6}$ 哌啶 2-Methyl-6-heptadecyl- $\Delta^{1,6}$ piperidine	2R					

表 3 中国广东和美国阿拉巴马红火蚁毒腺生物碱各组分的相对百分含量
 Table 3 The relative percentage of venom alkaloids in the red imported fire ant, *Solenopsis invicta* from Guangdong, China and Alabama, USA

峰 Peak	顺式生物碱流分 Cis alkaloids fraction					反式生物碱流分 Trans alkaloids fraction							
	惠州 Huizhou	广州 Guangzhou	东莞 Dongguan	深圳 Shenzhen	珠海 Zhuhai	美国阿拉巴马州 Alabama, USA	峰 Peak	惠州 Huizhou	广州 Guangzhou	东莞 Dongguan	深圳 Shenzhen	珠海 Zhuhai	美国阿拉巴马州 Alabama, USA
1	0.61 ± 9.10	3.50 ± 14.44	0.82 ± 25.90	0.75 ± 41.41	0.50 ± 31.38	0.46 ± 1.68	1'	0.59 ± 0.04 *	1.30 ± 0.28	0.79 ± 0.09	0.65 ± 0.11 *	1.34 ± 0.25	1.83 ± 0.46
2	21.96 ± 1.70 *	19.25 ± 2.03	22.80 ± 1.18 *	22.83 ± 1.88 *	19.91 ± 1.20	12.94 ± 1.36	2'	30.75 ± 2.03 b	29.67 ± 3.44 b	45.07 ± 8.55 ab *	51.34 ± 3.42 a *	33.95 ± 3.30 b	27.98 ± 2.02
3	1.59 ± 0.20	2.51 ± 1.22	4.50 ± 1.41	4.27 ± 0.58	2.13 ± 0.65	2.83 ± 0.83							
4	9.10 ± 0.58	11.94 ± 3.14	7.32 ± 1.75	4.61 ± 0.21	9.29 ± 2.19	7.58 ± 0.98	4'	19.71 ± 0.28 a	19.95 ± 1.57 a	14.57 ± 2.14 bc *	13.50 ± 0.87 c **	18.78 ± 0.89 ab	19.55 ± 1.06
5	3.04 ± 0.28	3.70 ± 0.69	3.49 ± 0.67	3.28 ± 0.69	3.72 ± 0.51	4.72 ± 0.98							
6	0.49 ± 0.08	0.48 ± 0.13	0.51 ± 0.14	0.60 ± 0.06	0.44 ± 0.06	0.36 ± 0.03							
7	0.23 ± 0.05	0.33 ± 0.12	0.22 ± 0.08	0.23 ± 0.05	0.15 ± 0.02	0.16 ± 0.02							
8	16.71 ± 1.62 a	14.34 ± 2.02 ab	11.89 ± 0.64 ab *	9.48 ± 1.65 b *	12.73 ± 0.57 ab	18.92 ± 1.88	8'	36.15 ± 1.23 a	35.67 ± 0.88 a	32.77 ± 4.85 ab	28.12 ± 1.88 b **	34.50 ± 1.27 ab	37.19 ± 0.62
9	14.66 ± 1.48	14.50 ± 2.94	17.26 ± 2.71	15.97 ± 1.96	17.76 ± 3.32	17.64 ± 1.61							
10	4.06 ± 0.38	4.05 ± 0.69	2.70 ± 0.24 *	2.16 ± 0.42 *	3.01 ± 0.18 *	5.49 ± 0.72	10'	12.29 ± 0.76 a	12.41 ± 1.70 a	6.12 ± 1.30 b *	5.67 ± 0.78 b *	11.05 ± 1.14 abc	12.85 ± 1.20 a
11	19.49 ± 2.63	16.96 ± 3.14	11.91 ± 1.64	11.20 ± 2.24	17.76 ± 2.68	19.84 ± 0.63							
12	1.41 ± 0.27	0.96 ± 0.20	1.24 ± 0.35	1.22 ± 0.40	2.05 ± 1.30	2.67 ± 0.76	12'	0.32 ± 0.02	0.56 ± 0.18	0.31 ± 2.18	0.31 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.42 ± 0.10
13	1.46 ± 0.18 *	1.64 ± 0.26	1.20 ± 0.17 *	1.27 ± 0.44 *	0.94 ± 0.15 *	2.78 ± 0.31							
14	0.97 ± 0.35	0.78 ± 0.12	1.10 ± 0.25	1.41 ± 0.43 *	0.54 ± 0.06	2.43 ± 0.74	14'	0.20 ± 0.03	0.45 ± 0.19	0.37 ± 2.54	0.41 ± 0.07	0.15 ± 0.02	0.17 ± 0.002
15	1.06 ± 0.12	1.09 ± 0.27	0.90 ± 0.18	1.19 ± 0.50	0.54 ± 0.09	0.76 ± 0.15							

表中数据为平均值 ± 标准误; 同一行不同字母表示红火蚁中国种群 5 个地区差异达到显著水平 ($P < 0.05$, Tukey-HSD 检验); 星号表示该生物碱在红火蚁中国种群和美国种群中含量差异显著 [$P < 0.05$, Dunnett (E) 检测]。Data in the table are represented as mean ± SE. Different letters in the same row indicate significant difference among 5 populations from China ($P < 0.05$, Tukey-HSD test). Means in the same row labeled with an asterisk for populations from China show significant difference with that of the USA population [$P < 0.05$, Dunnett (E) test].

3 讨论

红火蚁具有蛰针, 能够分泌毒液, 具有强烈的进攻性, 在与本地蚂蚁的竞争中有一定的优势 (Solley *et al.*, 2002), 毒腺生物碱与红火蚁能够成功入侵并定殖有重要关系。本研究采用正己烷溶剂提取两个入侵地 6 个不同地区红火蚁工蚁毒腺生物碱, 通过 GC 与 GC-MS 分析, 鉴定了哌啶类生物碱成分。通过各个蚁巢表皮碳氢化合物和生物碱成分的检测, 验证了所采蚁巢均为红火蚁 (Fadamiro *et al.*, 2009)。通过分析采集的 20 巢红火蚁, 得到相对百分含量较高的几个组分, 顺式生物碱中为 2-甲基-6-(4'-十三烯)哌啶、2-甲基-6-(6'-十四烯)- $\Delta^{1,6}$ -哌啶和 2-甲基-6-十五烷基- $\Delta^{1,6}$ -哌啶; 反式生物碱中为 2-甲基-6-(4'-十三烯)哌啶、2-甲基-6-(6'-十五烯)哌啶和 2-甲基-6-十三烷基哌啶。

红火蚁自入侵中国广东以来, 惠州、广州、东莞、深圳、珠海等地均为红火蚁疫区, 经过近 8 年的传播和繁殖, 各个地区的红火蚁定殖能力都很强劲。其中惠州和深圳红火蚁毒腺生物碱组分的含量差别最大, 其他地区基本没差别。美国种群与中国 5 个地区的种群相比, 其工蚁毒腺生物碱组分种类没有差别, 含量却有所不同。通过比较发现, 美国阿拉巴马州红火蚁种群毒腺生物碱组分含量与中国深圳地区差异最大, 与广州地区无差别。

2000-2005 年, 中国和美国的贸易频繁, 红火蚁在 2003 年由美国南部几个州传至中国台湾, 2004 年传至中国广东省吴川市, 然后传至香港、澳门、深圳、珠海、东莞、惠州、广州、中山等地 (Ascunce *et al.*, 2011, Yang *et al.*, 2012)。通过鉴定分析红火蚁毒腺烷基哌啶的含量及变化, 对于研究红火蚁入侵能力和生态适应性有积极作用。在美国, 还有另外两种火蚁, 即黑火蚁与杂合蚁, 它们毒腺生物碱的组成含量与红火蚁有差异。Morrison (2000) 发现杂合蚁与红火蚁群体竞争中, 前者死亡率较高。在美国的火蚁疫情中, 黑火蚁的危害并没有红火蚁严重, 定殖能力也相对较弱, 毒腺生物碱是火蚁攻击危害的主要毒素成分, 不同种火蚁间生物碱成分差异在一定程度上可能影响了火蚁的入侵定殖能力。另外, 通过化学分析手段对中国地区火蚁表皮氢化物和毒腺生物碱成分进行检测, 对比已发表的火蚁属生物碱及表皮碳氢化合物成分, 并没有发现黑火蚁及杂合蚁的存在 (Vander Meer *et al.*, 1985; 作者未发表数据), 提示黑火蚁和杂合蚁还未传入中国。

参考文献 (References)

- Ascunce MS, Yang CC, Oakey J, Calcaterra L, Wu WJ, Shih CJ, Goudet J, Ross KG, Shoemaker D, 2011. Global invasion history of the fire ant *Solenopsis invicta*. *Science*, 331(6020): 1066-1068.
- Blum MS, Walker JR, Callahan PS, Novak AF, 1958. Chemical, insecticidal, and antibiotic properties of fire ant venom. *Science*, 128: 306-307.
- Chen L, Fadamiro HY, 2009a. Re-investigation of venom chemistry of *Solenopsis* fire ants. I. Identification of novel alkaloids in *S. richteri*. *Toxicon*, 53: 469-478.
- Chen L, Fadamiro HY, 2009b. Re-investigation of venom chemistry of *Solenopsis* fire ants. II. Identification of novel alkaloids in *S. richteri*. *Toxicon*, 53: 479-486.
- Fadamiro HY, He XF, Chen L, 2009. Aggression in imported fire ants: an explanation for shifts in their spatial distributions in Southern United States? *Ecological Entomology*, 34: 427-436.
- Gao Y, Lu LH, He YR, Qi CJ, Zhang JQ, 2011. Interference competition between the red imported fire ant (*Solenopsis invicta* Buren) and two native ant species (Hymenoptera: Formicidae). *Acta Entomologica Sinica*, 54(5): 602-608. [高燕, 吕利华, 何余容, 齐国君, 张金强, 2011. 红火蚁与本地两种蚂蚁间的干扰竞争. *昆虫学报*, 54(5): 602-608]
- Leclercq S, Thirionet I, Broeders F, Daloz D, Vander Meer RK, Braekman JC, 1994. Absolute configuration of the solenopsins, venom alkaloids of the fire ants. *Tetrahedron*, 50: 8465-8478.
- Lu LH, Feng X, Chen HY, Liu J, Liu XY, He YR, 2006. A technique for field collecting and laboratory rearing of red imported fire ants, *Solenopsis invicta*. *Chinese Bulletin of Entomology*, 43(2): 265-267. [吕利华, 冯夏, 陈焕瑜, 刘杰, 刘晓燕, 何余容, 2006. 介绍红火蚁的野外采集和实验室饲养的方法. *昆虫知识*, 43(2): 265-267]
- MacConnell JG, Blum MS, Fales HM, 1970. Alkaloid from fire ant venom; identification and synthesis. *Science*, 168(3933): 840-841.
- MacConnell JG, Blum MS, Fales HM, 1971. Chemistry of fire ant venom. *Tetrahedron*, 27(6): 1129-1139.
- Mo RH, Liang F, Wang JC, 2006. The analysis and measure about the intercept of *Solenopsis* in port of China. *Plant Quarantine*, 20(2): 47-48. [莫仁浩, 梁帆, 王健国, 2006. 我国口岸火蚁截获情况分析对策. *植物检疫*, 20(2): 47-48]
- Morrison LW, 2000. Mechanisms of interspecific competition among an invasive and two native fire ants. *Oikos*, 90(2): 238-252.
- Solley GO, Vanderwoude C, Knight GK, 2002. Anaphylaxis due to red imported fire ant sting. *Medical Journal of Australia*, 176(11): 521-523.
- Vander Meer RK, Lofgren CS, Alvarez FM, 1985. Biochemical evidence for hybridization in fire ants. *Florida Entomologist*, 68(3): 501-506.
- Yang CC, Ascunce MS, Luo LZ, Shao JG, Shih CJ, Shoemaker D, 2012. Propagule pressure and colony social organization are associated with the successful invasion and rapid range expansion of fire ants in China. *Molecular Ecology*, 21: 817-833.
- Zeng L, Lu YY, He XF, Zhang WQ, Liang GW, 2005. Identification of red imported fire ant *Solenopsis invicta* to invade mainland China and infestation in Wuchuan, Guangdong. *Chinese Bulletin of Entomology*, 42(2): 144-148. [曾玲, 陆永跃, 何晓芳, 张维球, 梁广文, 2005. 入侵中国大陆的火蚁的鉴定及发生为害调查. *昆虫知识*, 42(2): 144-148]

(责任编辑: 袁德成)