

光活化毒素与杀虫剂开发的新领域*

徐汉虹 赵善欢

(华南农业大学植保系, 广州, 510642)

摘要 光活化杀虫剂作为一类新型的无公害的害虫防治剂显示出巨大的潜力。植物光活化毒素的发现给昆虫与植物关系的研究以崭新的启迪。本文提出夜蛾科幼虫避光习性与体征的形成, 很可能与夜蛾科幼虫长期取食含有光活化毒素的植物有关, 是昆虫与植物协同进化的结果。

关键词 光活化杀虫剂; 植物光活化毒素; 夜蛾科幼虫; 避光性; 协同进化

中图分类号 S482.39

当今使用的有机合成杀虫剂大多是光分解的, 如辛硫磷等, 在光照条件下药效降低。植物体内存在的许多具有杀虫活性的次生物质也是光分解的, 如除虫菊酯、鱼藤酮等。由于农作物都是生长在光照条件下, 这些杀虫物质的应用就受到了一定的限制。近年来, 人们可喜地发现, 一些合成染料和植物次生物质在光照条件下对害虫的毒杀效果成几倍、几十倍、甚至上千倍地提高, 显示其光活化的特性。这一类化合物用于害虫防治上无疑地具有巨大的潜力, 同时, 对于这一新类型化合物的探讨也将成为昆虫与植物关系的研究领域中一个崭新的内容。作者在国内首先开展了这方面的研究(徐汉虹等, 1993, 1994)。本文拟根据自己的部分研究结果, 讨论光活化毒素、光活化杀虫剂及其与植食昆虫的相互关系。

1 光活化杀虫剂的研究历史与现状

光活化杀虫剂的研究首先是从研究染料的光动力作用开始的。1928年, Barbieri首先发现在阳光照射下伊蚊和库蚊幼虫对某几类染料反应敏感。其中杀虫活性最高的为荧光黄衍生物、赤藓红和玫瑰红。试验证明, 在无光照条件下用染料处理试虫或者在光照条件下不用染料处理试虫, 结果都没有发现死虫。Schildmacher(1950)用一系列的染料溶液处理按蚊和伊蚊幼虫, 并曝露于阳光下, 结果发现玫瑰红比赤藓红毒力更强。他还首次探讨染料对昆虫的作用部位, 发现用玫瑰红处理按蚊和伊蚊幼虫时昆虫中肠的上皮细胞被严重破坏。

至今为止, 已报道具有光活化杀虫作用的染料主要是咼吨(Xanthene)类化合物, 例如荧光黄(fluorescein)、曙红(eosin)、赤藓红B(erythrosine B)、根皮红B(phloxin B)、玫瑰红(rose bengal)以及亚甲基蓝(methylene blue)等。

70年代后期光活化杀虫剂的研究才普遍受到重视。人们一方面对染料的光活化作用进行深入研究, 同时开始探讨一些植物所含有的光活化毒素。Berenbaum(1978)首先报道了一些植物源化合物对植食性昆虫的光活化毒性。她用含有呋喃香豆素类化合物——花椒毒素的饲料饲养亚热带粘虫(*Spodoptera eridania*)的幼虫, 并在模拟日光照射的条件下进行试验, 发现这些幼虫都不能正常发育到下一个令期。但是在滤掉长波紫外光(UV-A)的光照条件下, 40%供试幼虫能存活下来, 并发育到蛹期, 且化为成虫。这一研究

1994-03-30 收稿

* 广东省自然科学基金资助课题

结果首次指出了作为生态因子的紫外光有诱发植物次生化合物对昆虫的毒力这一重要事实。

现在已经发现的植物源光活化毒素主要有呋喃香豆素类、 α - 噻吩和聚乙炔类、醌类(如金丝桃素和 Cercosporin)以及由色氨酸和酪氨酸衍生出来的生物碱(呋喃喹啉碱)等。许多科的植物体内都含有一种异喹啉生物碱——小檗碱,它也是具有光活化毒性的。如果把经小檗碱处理的一种伊蚊(*Aedes atropalpus*)的幼虫、蛹和成虫置于光照条件下,能明显提高其死亡率(Philogene et al. 1984)。

光活化毒素的作用机制有 2 种,最常见的是光动力作用(Phytodynamic action)。噻吩类、醌的衍生物就是这种作用。光活化毒素能吸收光能,生成激发单重态,经系统间窜跃后成为激发三重态,处在三重态的光活化毒剂随即将激发能转移给基态氧,使之生成激发单重态,产生单线态氧。玫瑰红吸收光能后产生单线态氧的量子效力为 76%,而 α - 三噻吩(α -terthienyl, 简称 α -T)为 86%,为已知光活化毒素中效果最佳的一种。通过电子传递的机制,也可能产生过氧化物。它们和单线态氧一样也会破坏各种重要的生物分子(Arnason et al. 1983)。光活化毒素的另一作用机理是光诱发的毒性(Photogenotoxic),如呋喃香豆素、呋喃喹啉碱、呋喃色酮等,这些化合物可以不依靠氧原子直接与脱氧核糖核酸(DNA)起化学反应,从而产生毒杀作用(Towers, 1984; Berenbaum, 1987)。

国外研究光活化杀虫剂的主要国家是加拿大和美国。国内对光活化杀虫剂的研究才刚刚起步。徐汉虹等(1993)首先报道了猪毛蒿(*Artemisia scoparia*)精油含有的茵陈二炔(Capillene)对斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*)的生物活性受光照的激发而增强。在 15 μg /头虫的剂量下,光照组的所有幼虫表皮都出现坏死,处理 7 d 后全都死亡。黑暗组只有 20% 的试虫表皮出现坏死,7 d 后死亡率只有 30%。

光活化杀虫剂已经开始应用于田间,特别是防治蚊子幼虫方面获得成功。聚乙炔类化合物作为有害生物控制剂在加拿大获得了专利保护(Can. Pat. 1173743)(Heitz, 1986)。一些曾登记作为食品着色剂的合成染料已经获准登记,成为供作杀虫用的光活化毒剂(Limke et al. 1987)。例如早在 1982 年 3 月 18 日,赤藓红 B 作为杀家蝇幼虫的药剂在美国环境保护局获准登记(EPS REG NO:10392-4),并已商品化。但光活化染料的使用受到一些限制,因为染料只有被靶标昆虫(家蝇和蚊子)取食后,效果才明显,如果靶标昆虫只是接触到染料,效果并不令人满意。所以染料的实际应用范围只在于禽畜繁育场中的饮用水、粪便或诱杀害虫用的毒饵等。但从环境因素和价格因素考虑,赤藓红 B 都是极具竞争力的,比现在使用的所有杀虫剂都具发展前途。

从菊科植物万寿菊中分离得到的化合物 α -T,在光照条件下(300~400 nm 长波紫外光或太阳光照射)对埃及伊蚊(*Aedes aegypti*)的 LC_{50} 是 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (同样条件下马拉硫磷的 LC_{50} 为 62 $\mu\text{g}/\text{kg}$, DDT 为 70 $\mu\text{g}/\text{kg}$),而在黑暗条件下的 LC_{50} 为 740 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。光照条件下的效果是黑暗中的 40 倍。 α -T 对果蝇卵的毒力在紫外光下能提高 4 333 倍。目前, α -T 已有人工合成产品氰基- α -T(Cyano- α -terthienyl),该化合物在有光照时对埃及伊蚊幼虫的活性比没光照时高出 80 倍。噻吩类化合物已开始用于田间防治蚊子幼虫。加拿大的研究人员在天然水产养殖池或人工开设的水塘中使用 α -T 防治伊蚊幼虫,所需药量为 10~100 g a.i./hm²,药量多少因环境条件及加工剂型而变异(Philogene, et al. 1985)。在热带地区用 α -T 防治冈比亚按蚊(*Anopheles gambiae*), ED_{50} 为 7.45 g a.i./hm², ED_{90} 为 18.9 g a.i./hm²,比常规合成杀虫剂效果高得多。

将光活化杀虫剂施用于田间来防治农业害虫尚无成功的例子,一个主要的原因是害虫在接触或取食了这类化合物后产生避光行为,使光活化杀虫剂发挥不了应有的药效。

2 昆虫对光活化毒剂的抗性

植物体内产生的这些次生化合物可使植物免遭虫害,这是植食性昆虫在进化过程中经受强大选择压力的证明,这类化合物是植物对昆虫产生抗性的化学基础,也是植物与昆虫在长期的生存竞争中进化的结果。在一些植物类群中,植物种类越进化,植物体内含有的防御有害生物的次生物质种类就越多,含量亦越高。如林有润等在研究蒿属植物的系统进化与精油化学成分的关系时发现,在原始的蒿属类群——蒿亚属中,精油成分以单萜类为主。而在进化的蒿属类群——龙蒿亚属中,精油成分则以茵陈二炔、丁香酚等芳香烃衍生物为主。这些化合物对多种昆虫表现有生物活性。

光活化毒素在植物中是普遍存在的,至少存在于30个科的植物体中。这30个科大部分是分布地区较广的科,如伞形科、菊科、豆科、百合科、桑科、芸香科、茄科、蒺藜科等(Downum,1986)。植物体内所含的光活化毒素,仅聚乙炔类化合物,其化学结构已鉴定的就有650种之多。为了自身的生存和繁殖,这些植物在长期的进化过程中,自然地选择和利用它们所处生态环境中无所不在的两个自然因子——太阳光和氧气来提高自身防御害虫的能力。

一方面是植物产生光活化毒素防御昆虫,另一方面是植食性昆虫在与这类植物的协同进化中逐渐产生适应性,两者的相互作用大体上处于动态平衡中。昆虫对植物光活化毒素的适应方式有多种,如花萤能把从植物体中摄取得来的聚乙炔类化合物用作保卫自身的防御物质。

生化代谢是昆虫防御光活化毒素的手段之一。氰基- α -T中加入胡椒基丁醚(5:1)对蚊幼虫的毒力比单独使用氰基- α -T的毒力高出3倍,这表明,在蚊幼虫体内,细胞色素P-450单氧酶对氰基- α -T有一定的降解作用,而胡椒基丁醚则能抑制这种单氧酶的活性(Iyengar et al, 1990)。烟草夜蛾(*Manduca sexta*)对 α -T的敏感性比欧洲玉米螟(*Ostrinia nubilalis*)高出70倍,原因在于欧洲玉米螟体内的P-450单氧酶能迅速把 α -T代谢分解掉(Iyengar et al, 1987)。昆虫体内含有抗氧化剂如维生素E、 β -胡萝卜素,或抗氧化剂的酶类如超氧化物歧化酶和过氧化氢酶等,也是昆虫抗御光活化毒素的重要物质基础(Lee et al, 1989; Aucoin et al, 1990)。

昆虫另一主要的适应方式是避免光照,使摄食进入体内的光活化毒素不受到激活,并在虫体内逐渐代谢分解,从而避免中毒。昆虫避光的主要途径是体壁屏障和行为适应。

体壁屏障,利用黑色的表皮或反光性能高的体表防止光波透入到生命攸关的细胞器中。例如,Fields等(1991)发现两种金叶甲属(*Chrysolina* spp.)昆虫对贯叶金丝桃(*Hypericum perforatum*)都能适应取食,其老龄幼虫的取食活动都是在黎明时刻,黎明过后则隐匿土壤中。作者认为这是昆虫免受光活化毒素毒害的一种适应方法。因为白天昆虫如曝露于光线照射的地方,就会不同程度地受毒致死,光照越强,死亡率就越高。两种金叶甲幼虫饲养于20±1℃及16L:8D的光周期环境下,其取食方式与田间观察到的相类似。因此推断,影响幼虫取食行为的因素不是气温而是光照。

金叶甲属的成虫也取食贯叶金丝桃,但与幼虫不同,它们不分昼夜都可取食,而没有隐匿避光的行为。其成虫体表为绿色或蓝色,因而允许光线透入体内的量很少,在显微分光光度计下检查经解剖的成虫,发现成虫的鞘翅是不透光的,这就是导致成虫在光照下仍可取

食含有光活化毒素植物的原因。与成虫相反,幼虫的表皮能通透肉眼可见的全部光谱。

行为适应,最近20年来,生态生物化学的发展很快,昆虫与植物的关系是此研究领域的一个重要组成部分;有关的化学因素包括种类繁多的植物次生性代谢产物,它们影响昆虫的行为(钦俊德,1987)。昆虫对植物光活化毒素产生的行为适应——避光行为,主要有两种方式:利用植物避光——卷叶或钻蛀习性。例如一些小型的鳞翅目幼虫有卷叶的习性,利用植物将身体包裹起来,避免光照。夜出习性——白天隐蔽,晚间取食。如前面所述的两种金叶甲属幼虫。

夜蛾科是鳞翅目中最大的一科,幼虫取食植物的习性可分为3类:(1)夜盗性种类,体暗色,夜间取食活动,白天卷曲潜伏于土中。如粘虫(*Leucania separata*)、小地老虎(*Agrotis ypsilon*)、斜纹夜蛾(*Spodoptera litura*)等。(2)钻蛀性种类,幼虫钻进植物根、茎、叶、花等器官为害,如“大螟”(*Sesamia inferens*)、鼎点金刚钻(*Earias cupreoviridis*)等(3)暴食性的种类:幼虫多为绿色或鲜艳,日夜活动于植株上,如棉铃虫(*Heliothis armigeraa*)、小造桥虫(*Anomis flava*)等(南开大学等,1980)。夜蛾科幼虫的这些行为习性或体征,其作用都是达到了避光的目的。夜盗和钻蛀习性是直接避光,暴露性的种类通过高反光性或深色的体表来避光。

现有研究表明,光活化毒素对夜蛾科幼虫是十分有效的。如花椒毒素对亚热带粘虫的毒效可以通过光照而提高(Berenbuam,1978)。Clement等(1980)在实验室利用几种咁染料毒杀小地老虎时发现玫瑰红最有效,其毒力大小直接取决于光照强度。利用 α -三唑磷点滴处理烟草夜蛾(*Manduca sexta*),由于光照的作用,使畸蛹率由10%提高到100%(Downum,1984)。徐汉虹等(1993)发现茵陈二炔对斜纹夜蛾的生物活性受光照的激发而增强。

光活化毒素对夜蛾科幼虫具有高效,而夜蛾科幼虫又都具有避光的习性和体征,作者认为这两者之间有着必然的联系。避光习性或体征的形成很可能是与夜蛾科幼虫取食含有光活化毒素的植物有关,是协同进化的结果。以斜纹夜蛾的夜出性为例,在长期的进化过程中,取食了光活化毒素的斜纹夜蛾由于暴露于阳光下而死亡,而一些夜晚活动的个体侥幸存活下来。在这种选择压力下,使得夜出性的基因频率越来越高,从而导致夜出习性的形成。在与植物的协同进化中,达到了新的生存适应,形成新的动态平衡。象斜纹夜蛾这种食量大的杂食性昆虫,取食的植物多达99科290多种(华南农学院,1981),对光活化毒素的接触机会多,食入量大,其行为适应显得尤为重要。从斜纹夜蛾的行为也证明了这一点。初孵幼虫食量小,不怕光,四龄进入暴食期,才出现避光性。斜纹夜蛾的夜出性是个现象,表面上看似乎只是光的影响,实质上与植物也有着密切的内在联系。植物巧妙地利用环境条件来提高自身防御害虫的能力,而昆虫又灵活地选择新的环境条件(如夜晚和阴天)来取食,形成新的适应,这反映了昆虫、植物和环境之间的紧密联系。研究昆虫避光习性或体征的成因在害虫防治上是有很大实际意义的,值得深入探讨。

3 结语

植物光活化毒素是植物在与植食性昆虫的长期生存竞争中产生的,是植物保护自身的一种防御武器。而昆虫在与植物的协同进化中对植物光活化毒素也产生了适应性。夜蛾科幼虫避光习性和体征的形成,很可能与夜蛾科幼虫长期取食含有光活化毒素的植物有关。

光活化杀虫剂对害虫高效,对人和害虫天敌安全,在环境中易于降解(活化作用的过程也是

降解的过程),作为一类新型的无公害害虫防治剂显示出巨大的潜力。随着研究的深入,极有可能取代现在广泛使用的有机合成杀虫剂。

参 考 文 献

- 华南农学院.1981.农业昆虫学.下册.北京:农业出版社,693~695
- 南开大学.1980.昆虫学.上册.北京:人民教育出版社,239~240
- 钦俊德.1987.昆虫与植物的相互关系——论昆虫与植物的相互作用及其演化.北京:科学出版社,38~61
- 徐汉虹、赵善欢.1993.猪毛蒿精油的杀虫活性研究.华南农业大学学报,14(1):97~102
- 徐汉虹、赵善欢、周俊,等.1994.猪毛蒿精油杀虫的有效成分研究.昆虫学报,37(4):411~416
- Arnason J T,Swain T, Wat C K,et.al.1981. Mosquito larvicides from polyacetylenes occurring naturally in Asteraceae.Biochem Syst Ecol, 9(1):63~68
- Aucoin R R,Fields M A,Lewis, B J R, et.al.,1990. The protective effect of antioxidants to a phototoxin-sensitive insect herbivore, *Manduca sexta*. J Chem Ecol 16: 2913~2923
- Barbieri A. 1928. Sensibilizadores fluorescentes como larvicidas. Accion fotodinamica de la luz Riv Malariol,7:468~477
- Berenbaum M.1978. Toxicity of a furanocoumarin to armyworms: A case of biosynthetic escape from insect herbivores. Science, 201:532~534
- Berenbaum M. 1987. Charge of the light brigade: Phototoxicity as a defense against insects. In: Heitz J K, Downum K R, eds. Light-activated Pesticides. ACS Symp. Ser. 339. Washington, DC:American Chemical Society, 206~216
- Clement S L,Schmidt R S, Szsatzmari-Goodman G, et al.1980.Activity of xanthene dyes against black cutworm larvae. J Ecor Entomol, 73:390~392
- Downum K R,Rosenthal G A,Towers G H N.1984. Phototoxicity of the allelochemical, α -Terthienyl,to larvae of *Manduca sexta*(L.)(Sphingidae).Pesticide Biochemistry and Physiology,22:104~109
- Downum K R. 1986. Photoactivated biocides from higher plants. In: Green M, Hedin P A,eds. Natural Plant Resistance to Pests: Roles of Allelochemicals. ACS Symposium Series No.296.Washington,DC:American Chemical Society, 197~205
- Fields P G, Arnason J T,Bernard J R,et al.1991 Phototoxins as insecticides and natural plant defences. In: Arnason J T, Philogene B J R, eds. Symposium on the Role of Plant-Derived Substances for Insect Control. Ottawa: Memoirs of the Entomological Society of Canada, No.159.25~38
- Heitz J R. 1987. Development of photoactivated compounds as pesticides In: Heitz J R , Downum K R, eds. Light- Activated Pesticides. ACS Symposium Series 339. Washington, DC: American Chemical Society,1 ~ 21
- Iyengar S, Arnason J T,Philogene, B J R,et al.1987. Toxicity-netics of the phototoxic allelochemical alpha-terthienyl in three herbivorous Lepidoptera. Pest Biochem Physiol, 29:1~9
- Iyengar S,Arnason J T, Philogene B J R, et al. 1990. Comparative metabolism of the phototoxic allelochemical alpha-terthienyl in three species of Lepidoptera Pest. Biochem Physiol, 37:145~162

- Lee K, Berenbaum M R. 1989. Action of antioxidant enzymes and cytochrome P-450 mono-oxygenases in cabbage looper in response to plant phototoxins. *Arch Insect Biochem Physiol*, 10:151 ~ 162
- Lemke L A, Koehler P G, Patterson R S, et al. 1987. Field development of photooxidative dyes as insecticides. In: Heitz J R, Downum K R, eds. *Light-Activated Pesticides*. ACS Symposium Series 339. Washington, DC.: American Chemical Society, 156 ~ 167
- Philogene B J R, Arnason J T, Tower G H N, et al. 1984. Berberine—a naturally occurring phototoxic alkaloid. *J Chem Ecol*, 10:115 ~ 124
- Philogene B J R, Arnason J T, Berg C W, et al. 1985. Synthesis and evaluation of the naturally occurring phototoxin, alpha-terthienyl as a control agent for larvae of *Aedes intrudens*, *Aedes atropalpus* (Diptera: Culicidae) and *Simulium verecundum* (Diptera: Simuliidae). *J Econ Ent*, 78:121 ~ 126
- Schildmacher H. 1950. Über photosensibilisierung von stechmückenlarven durch fluoreszierende farbstoffe. *Biol Zentralbl*, 69:468 ~ 477
- Towers G H N. 1984. International of light with phytochemicals in some natural and novel systems. *Can J Bot*, 62:2900 ~ 2911

PHOTOTOXINS IN RELATION TO A NEW AREA IN INSECTICIDAL DEVELOPMENTS

Xu Hanhong Zhao Shanhuan*

(Dept. of Plant Protection, South China Agr. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

Photoactivated insecticides show great potential as new resources of biorational insecticides. The discovery of phototoxins in plants provides new thinking in understanding the relationship between insects and their host plants. It is suggested in this paper that the avoiding light habit and the special body characteristics of Noctuidae larvae are due to feeding plants containing phototoxins for long period. This is the result of coevolution between insects and their host plants.

Key words photoactivated insecticides; noctuidae larvae; avoiding light habit; coevolution

* Chiu Shin-Foon