

# 熏蒸剂磷化氢的研究进展

孙冬, 刘新钰 (1. 黄岛检验检疫局, 山东青岛 266500 ; 2. 青岛市粮食科学研究所, 山东青岛 266021)

**摘要** 较为全面地概述了熏蒸剂磷化氢的毒理学及昆虫抗药性相关研究的最新进展, 着重介绍了昆虫对磷化氢的吸收、磷化氢的作用靶点、昆虫的不同种类及不同虫态对药剂的反应等, 同时介绍了对磷化氢产生抗药性的仓库昆虫种类、抗药性表现以及治理的对策。

**关键词** 磷化氢; 毒理学; 抗药性

中图分类号 S482.6 文献标识码 A 文章编号 0517 - 6611(2007) 22 - 06854 - 02

## Research Advances in Phosphine Fumigant Gas

SUN Dong et al (Huangdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao, Shandong 266500)

**Abstract** The research advance in the toxicology on  $\text{PH}_3$  and insect resistance to  $\text{PH}_3$  in recent years was reviewed. In the paper, such as  $\text{PH}_3$  absorption by insects, the site where the  $\text{PH}_3$  reacted, and the effect of  $\text{PH}_3$  to different insects and different ages of insects were emphasized. At same time, the kinds of drug-fast insect, the behavior of insect resistance to  $\text{PH}_3$ , and the measures to solve the problems were briefly discussed.

**Key words** Phosphine; Toxicology; Insect resistance

利用有毒气体进行熏蒸处理, 是杀灭仓库害虫最为有效的一种手段, 已被广泛应用于仓储、外贸、植检等行业。其中, 磷化氢是最为常用的一种熏蒸剂。它不对被熏蒸物的品质产生影响; 散毒时, 在空气中很快被氧化为磷酸, 环境相容性好; 对非靶标生物无积累毒性; 其剂型多样化, 便于在各种场合下使用; 使用成本低, 利于在诸多发展中国家推广应用。更为重要的是, HCN、溴甲烷等熏蒸剂已被淘汰或将要淘汰, 而磷化氢将是杀灭仓库害虫的少数“武器”品种之一。早在1976年, Champ和Dyte就报道了仓库害虫能对磷化氢产生抗药性的研究结论<sup>[1]</sup>。面对熏蒸剂品种的不断减少、而原有的优秀熏蒸剂磷化氢的使用寿命因昆虫抗药性而可能缩短的严峻形势, 各国就磷化氢的毒理学、害虫抗性的产生、抗性机理以及解决抗药性的措施做了大量的研究。

## 1 磷化氢的毒理学研究

磷化氢用作熏蒸剂始于20世纪30年代。由于它对害虫有很强的杀伤力, 加之在安全、卫生和经济上的诸多优点, 很快就被推广应用。但关于它的毒理学研究却开始于20世纪60年代, 特别是在害虫对其产生抗性并导致防治失败后, 人们开始重视磷化氢毒理学方面的研究, 并取得了一些进展。

**1.1 昆虫对磷化氢的吸收** 磷化氢对昆虫的呼吸有抑制作用, 在浓度较高的情况下这种抑制作用越强, 同时对呼吸的抑制减少了昆虫对磷化氢的吸收。氧气对磷化氢发挥药效是必需的。在缺氧的情况下, 昆虫停止对磷化氢的吸收<sup>[2]</sup>。不同种类的仓库害虫、同一种类昆虫的不同虫态吸收磷化氢的量和速率不同。一般来说, 大多数昆虫的幼虫和成虫较卵、蛹吸收的磷化氢要多。这可能与虫态活动量的大小有关。如, 谷象成虫的活动量小, 其吸收的磷化氢就较少、吸收速率亦较慢。磷化氢的吸收量超过一定水平就不再与死亡率存在相关性<sup>[3]</sup>。在提高熏蒸空间的二氧化碳浓度的情况下, 昆虫吸收磷化氢的量不断增加。Pice等发现, 对磷化氢产生抗性的仓库害虫吸收熏蒸剂的量会减少。有人推测, 在昆虫呼吸微管的管壁上有一种磷化氢载体蛋白。在不同种类的昆虫、同一种类昆虫的敏感性种群和抗性种群间,

这种载体蛋白的含量不同。并且, 这种载体蛋白在磷化氢到达靶点的过程中起着至关重要的作用<sup>[4]</sup>。不过直到今天, 这种载体蛋白的存在仍未得到证实。

**1.2 磷化氢的生物化学靶点** 由于与HCN一样, 磷化氢能抑制昆虫的呼吸作用, 所以它可能与HCN一样能攻击昆虫的电子传递链, 其靶点正是线粒体上的细胞色素C氧化酶。通过对电子传递链的破坏, 昆虫无法形成ATP, 从而终止对氧气的利用及能量的生成。昆虫经磷化氢处理后的中毒症状表明, 昆虫中毒后会减少对氧气的利用。但另有不少研究发现, 活体试验(in vivo) 或离体试验(in vitro) 中都能观察到昆虫线粒体经磷化氢处理后结构上会发生变化, 然而并没有发现昆虫活体内的细胞色素C氧化酶活性被磷化氢抑制。因此, 有研究提出磷化氢作用的靶点是过氧化氢酶。现已经证实, 在活体内, 经磷化氢处理后, 几种仓库害虫过氧化氢酶活性被抑制。而在离体的情况下, 除赤拟谷盗外, 其他害虫则没有出现过氧化氢酶活性被抑制的情况。而且Rice和Walter曾用3-氨基1,2,4-三唑(一种半特异性的过氧化氢酶合成抑制剂) 饲喂昆虫, 抑制其过氧化氢酶的合成, 然后再用磷化氢处理, 结果并没有提高害虫的死亡率。这说明磷化氢对过氧化氢酶活性的抑制仅是一种间接效应<sup>[5-7]</sup>。

Nakakita等研究表明, 磷化氢的作用可能与过氧化物歧化酶(SOD) 有关。但Rice等则认为SOD活性的提高只不过是昆虫经缓冲液处理后所形成的假象。1990年Bolter在对谷象进行离体分析时发现, 经磷化氢处理后, 谷象的过氧化氢酶、过氧化物酶及SOD酶活性都发生异常变化。因此, 他们认为磷化氢的作用是破坏昆虫整个抗氧化酶系, 使昆虫体内有过多的游离态的 $\cdot\text{OH}$ 存在, 而 $\cdot\text{OH}$ 可攻击细胞膜, 破坏昆虫细胞的完整性, 最终导致昆虫死亡<sup>[6]</sup>。2000年, Gary等所开展的试验进一步支持了Bolter的假说。在这个试验中, 他们在大鼠的饲料中添加 $\text{Mg}_3\text{P}_2$ , 药后15 min对大鼠脂肪中过氧化产物丙二醛(MDA)进行检测。结果表明, 大鼠在有氧代谢中会形成1%~2%超氧化物(如 $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 这种超氧化物再与还原剂 $\text{PH}_3$ 发生氧化还原反应, 产生足够多的 $\cdot\text{OH}$ 。辅助试验还表明, 在 $\text{PH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 共同存在的情况下, 鱼肝油、甲基油酸和甲基亚油酸更易发生过氧化作用, 测得的MDA的量会大大增加<sup>[8]</sup>。

**作者简介** 孙冬(1972-), 男, 山东东营人, 农艺师, 从事农业植保方面的研究。

**收稿日期** 2007-04-10

**1.3 影响磷化氢药效的因素** 研究表明,仓库害虫经磷化氢处理后的死亡率与磷化氢浓度、氧气含量、二氧化碳含量、熏蒸时间和温度有关,不同种类的昆虫、同一种类昆虫的不同虫态对磷化氢的敏感性有很大不同。除了谷斑皮蠹和烟草粉螟的滞育幼虫外,昆虫各种虫态中以卵和蛹都表现出较强的耐药性。有研究表明,对磷化氢来说,采取低浓度长时间的熏蒸方式比高浓度短时间熏蒸效果好;在剂量和时间这两个因素中,时间对熏蒸效果的影响更大<sup>[9]</sup>。在仓库害虫具有耐药性虫态存在的情况下,熏蒸要达到杀灭害虫的目的,必须保证有一定的温度和时间。例如,在温度>25℃时,烟草甲卵具有耐药性,而温度在15℃时,蛹的耐药性更强;而澳洲株甲在10~25℃条件下,熏蒸时间短,蛹表现出耐药性,而在熏蒸时间长的情况下,卵表现耐药性<sup>[10]</sup>。

在磷化氢的用药实践中,发现它对一些仓库害虫具有积累毒性。让昆虫首先接触亚致死剂量的磷化氢,在随后的磷化氢熏蒸中,昆虫会更加敏感。由于间隔时间越短,昆虫的死亡率越高,因此有人提出了间歇熏蒸技术<sup>[11]</sup>。

**1.4 磷化氢的致昏迷作用** 关于高浓度的磷化氢使一些仓库害虫产生昏迷现象已有一些报道<sup>[12]</sup>。昆虫昏迷后,呼吸降低,阻止了磷化氢继续进入其体内,使之吸入的磷化氢总量不足,从而免于致死。剂量与死亡率曲线在死亡率90%以上处发生偏离正是这一原因造成的。高浓度磷化氢引发昆虫昏迷只需较短的时间,但引发不同种类的昆虫产生昏迷作用的磷化氢浓度是不一样的,如致赤拟谷盗成虫昏迷的磷化氢浓度是0.5 ng/L,而烟草粉螟幼虫昏迷的浓度是0.35 ng/L。对于能产生昏迷现象的仓库害虫进行熏蒸处理,要想达到好的效果,熏蒸时间尤其重要。一般认为,在熏蒸实践中,磷化氢阈值浓度是0.5 ng/L。同时,不同的行业针对本行业仓库中主要的害虫种类进行熏蒸时,要有一个最高和最低的阈值浓度,如谷象是0.12~1.0 ng/L,杂拟谷盗(*Tribdium confusum*)是0.17~1.16 ng/L。

## 2 仓库昆虫对磷化氢的抗药性

仓库害虫对磷化氢的抗药性是近几年从事仓库害虫防治的人员关注的焦点。1998年在北京召开的第七届国际仓储物保护大会上,有关磷化氢抗药性的材料多达17篇。关于昆虫对磷化氢的抗药性研究,主要包括抗性发展的状况(抗性害虫种类、抗性水平、地域分布)、抗性机理和治理策略等方面。

**2.1 对磷化氢产生抗药性的昆虫种类** 1976年,FAO曾组织过大规模的仓库害虫抗药性调查,并制定了相应的仓库害虫抗药性检测方法<sup>[3]</sup>。其后又有一系列的相关报道,表1是散见于一些文献中材料的综合。昆虫对磷化氢产生抗药性涉及到45个国家,而且数量还在不断增加。在亚洲和非洲的一些国家,抗性昆虫种群的抗性水平还相当高,甚至可能导致防治失败。

**2.2 仓库昆虫对磷化氢抗药性的表现** 不少室内试验表明,仓库昆虫对磷化氢抗性发展一般较快。但在实际情况下,情况并非如此。这是因为货物运输、物资贸易使得仓库昆虫可以随货物一起迁移,不同地区的仓库害虫得以自由交配,从而使一些群体中抗性基因得以稀释。当然,也正是这

种交流,曾使得一些从来没使用过磷化氢的地区仓库昆虫对磷化氢表现出抗药性。目前,采集到的抗性水平最高的仓库害虫是谷蠹<sup>[9]</sup>。

表1 对磷化氢产生抗药性的仓库害虫种类<sup>[9]</sup>

昆虫名称	供试品系数	抗性品系数	报道时间
粉斑螟 ( <i>Cadra cautella</i> )	21	6	1989~1991
扁谷盗 ( <i>Gyptolestes spp</i> )	6	6	1991
烟草甲 ( <i>Lasioderma senicorae</i> )	21	12	1991~1994
锯谷盗 ( <i>Qyzaophilus surinamensis</i> )	131	3	1977~1990
印度谷螟 ( <i>Plodia interpunctella</i> )	11	6	1989, 1991
谷蠹 ( <i>Rhyzopertha dominica</i> )	370	91	1977~1991
谷象 ( <i>Stophilus granarius</i> )	92	9	1990~1997
米象 ( <i>Stophilus oryzae</i> )	202	31	1977~1991
玉米象 ( <i>Stophilus zeamais</i> )	20	6	1986~1991
赤拟谷盗 ( <i>Tribdium castaneum</i> )	600	88	1977~1999 <sup>[14]</sup>
杂拟谷盗 ( <i>Tribdium confusum</i> )	136	34	1977~1998
谷斑皮蠹 ( <i>Trogoderma granarium</i> )	1	1	1979

抗药性在所有虫态中都可以得到表现,但抗性水平表现不一。Brah等报道,谷斑皮蠹的1~4龄幼虫表现出的抗性指数分别为40.7、13.7、11.7和18.1,雌蛹与雄蛹为2.6和2.4,卵则为11.0。试验表明,对仓库昆虫各虫态进行抗性诱导,则可以获得抗性品系;但在蛹和卵这两个耐药期进行诱导处理,都可以获得高水平的抗性<sup>[13]</sup>。

无论是室内筛选的还是现场采集的抗磷化氢的仓库昆虫品系均对溴甲烷没有交互抗性,对一些触杀剂也是如此。抗性品系对射线的反应正常。然而,抗性品系也出现了一些生物学上的变化。这些变化包括体重减轻、呼吸速率和繁殖能力下降等。抗性品系中的个体运动能力也有所下降,不过繁殖能力下降的幅度并不与抗性水平直接相关<sup>[4]</sup>。

**2.3 磷化氢抗性产生的机理与治理措施** 降低对磷化氢的吸收以及磷化氢在体内的活性、提高致昏迷浓度阈值是仓库害虫抗性品系的共同特征。尽管抗性品系可以正常呼吸和活动,但抗性品系较敏感性品系吸收的磷化氢要少。Chaudhy认为,这可能是由于抗性品系的微孔通透性存在障碍(基质载体蛋白的作用)。也有人认为磷化氢吸收的下降是由于抗性品系被一种膜状物阻挡所致<sup>[15]</sup>。有人观察到在抗性昆虫体内存在着将磷化氢转化为磷酸盐的反应<sup>[13]</sup>。但是,Price发现许多昆虫抗性品系的这种解毒作用发生在熏蒸的早期。这为克服抗性提供了一个思路,即延长熏蒸时间<sup>[4]</sup>。

在仓库昆虫防治实践中,抗性昆虫昏迷浓度阈值的提高使得不可能简单地通过提高熏蒸剂的浓度来克服抗性。许多研究者认为,克服昆虫对磷化氢的抗药性以达到防治目标的最好措施是延长熏蒸时间。克服仓库害虫对磷化氢抗性的另一个途径是将磷化氢与二氧化碳或氮气混合使用。但这项措施是否有效尚有争论。不少研究证实,二氧化碳的增效作用只是在一定含量范围内存在,并且这种混合气体的使用对蛹和卵等耐药性虫态的影响不大<sup>[9]</sup>。

## 参考文献

- [1] MILLER D K. Stored product protection[M]. USA: Insects Limited, 1998.
- [2] RYAN L. Post-harvest tobacco infestation control[M]. UK: Chapman and Hall, 1996.

( 上接第6855 页)

- [ 3 ] CHAMP B R ,DYIE C E. Report of the FAO global survey of pesticide susceptibility of stored grain pests [ J ] .FAO Hart Production and Protection Series , 1976 ,5 :297 .
- [ 4 ] NAVARRO S. Pro int corf controlled atmosphere and fumigation in grain storages[ M ] .Canada:Caspit Press Ltd,1993 .
- [ 5 ] BOND E J. The toxic action of phosphine absorption and symptoms of poisoning in insects[ J ] .J Stored Prod Res ,1969 ,5 :289- 298 .
- [ 6 ] CHAUDHRY M Q,PRICE N R. Comparison of the oxidant damage induced by phosphine and the uptake and the tracheal exchange of  $^{32}\text{P}$ -radiolabelled phosphine in the susceptible and resistance strains of *Rhyzopetha dominica* (coleoptera:Bostrychiidae) [ J ] .Pestic Biochem Physiol ,1992 ,42 :167 - 179 .
- [ 7 ] BOLTER C J,CHEFURKA W.The effect of phosphine treatment on superoxide dismutase, catalase and peroxidase in the granary weevil *Sitophilus granaries*[ J ] .Pestic Biochem Physiol ,1990 ,36 :52 - 60 .
- [ 8 ] GARY B Q,SUANE S. Chemical model for phosphine-induced lipid peroxidation[ J ] .Pest Manag Sci ,2000 ,56 :779- 783 .

- [ 9 ] SUBRAMANYAM B H. Integrated management of insects in stored products [ M ] .New York:Macel Dekker Inc ,1995 :304 - 318,349 - 383 .
- [ 10 ] HOLE B D. The toxicity of phosphine to all developmental stages of thirteen species of stored product beetles[ J ] .J.Stored Prod Res ,1976 ,25 :137 - 146 .
- [ 11 ] JINZ X. Proceeding of the 7th international working conference on stored product protection[ Z ] . Beijing,1998:642 - 648 .
- [ 12 ] BELL C H.The efficiency of phosphine against diapausing larvae of *Ephesia e-lutella* (Lepidoptera) over a wide range of concentration and exposure times[ J ] .J Stored Prod Res , 1979 ,15 :53- 58 .
- [ 13 ] BORAH G,CHAHAL B S. Development of resistance in *Togoderma granarium* events to phosphine in the Punjab FAQ J ] . Hart ,Prot Bull , 1979 27 :77 - 80 .
- [ 14 ] MERVYN B. Inheritance of phosphine resistance in *Tribdium castaneum* ( Coleoptera :Tenebrionidae ) [ J ] .J Econ Entomol ,1999 ,92 :17 - 20 .
- [ 15 ] RAJANDRAN S, NARSI MHAN K S. Phosphine resistance in the cigarette beetle *Lasioderma serricornis* ( F ) ( Coleoptera :Anobiidae ) and overcoming control failures during fumigation of stored tobacco[ J ] .Int J Pest Manag ,1994 ,40 : 207 - 210 .