

食品防虫的毒理

——杀虫剂对酶活性的抑制作用

宗素琴 北京商学院 100036

摘 要 食品防虫害是我们不可忽视的一项重要工作。本文从分子酶学角度讨论杀虫剂对食品害虫的毒杀机理。研究表明:食品杀虫剂的主要毒理机制是抑制虫体细胞内酶活性中心的必需基团。

酶是生物催化剂。在害虫细胞内,酶的种类繁多,催化虫体内部各种代谢反应过程,从而保证虫体代谢按一定途径有条不紊地进行。

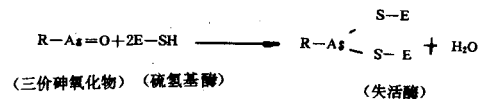
酶是由很多氨基酸组成的生物大分子。真正起直接催化作用的不是整个酶分子,而是酶分子中一个或几个部位(通常1~4个),即酶的活性中心。它是由少数几个氨基酸残基的侧链基团构成的。构成酶活性中心的侧链基团,主要有丝氨酸的羟基、半胱氨酸的硫氢基、酪氨酸的酚基、组氨酸的咪唑基、赖氨酸的 ϵ -氨基、谷氨酸的 γ -羧基、天冬氨酸的 ϵ -氨基等。这些基团都是保持酶的活性所必需的化学基团,故称必需基团。如果它们与某种杀虫剂结合而受到抑制,则的活性就会丧失,进而使所催化的代谢反应受阻,引起害虫生理生化上的损伤而死亡。因此,杀虫剂的主要毒理机制就是抑制酶活性中心的必需基团。现就杀虫剂对酶活性中心各种必需基团的抑制作用加以讨论。

1 杀虫剂对硫氢基的抑制作用

酶活性中心必需基团的硫氢基($-SH$),主要来自半胱氨酸残基。硫氢基是个活泼的化学基团,它参与许多酶的活性中心构成,在催化虫体代谢反应中起着十分重要的作用。据目前所知,主要作用于硫氢基的杀虫剂很多,其中常见的有砷化物、有机汞化物、有机锡化物、腈类化合物、酮类化合物、醛类化合物、烷化剂和重金属化合物等。它们的毒理机制都是与 $-SH$ 基结

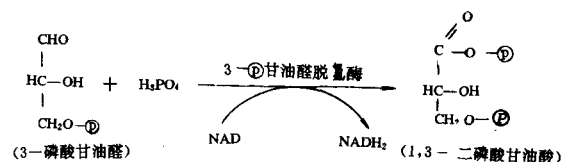
合,而使酶丧失活性。

如,砷化物对硫氢基($-SH$)的抑制作用:



在食品害虫体内,含 $-SH$ 基必需基团的酶较多,由于它们可以受到上述各种杀虫剂的抑制,从而导致所催化的代谢途径受阻。

如,3-磷酸甘油醛脱氢酶是含必需基团 $-SH$ 基的酶,当 $-SH$ 基与某种杀虫剂结合时,则使它所催化的下列代谢途径受阻:

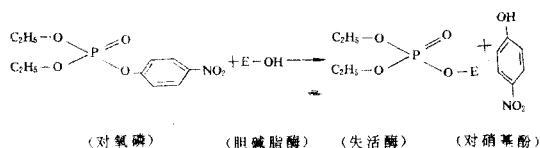


在害虫体内,除了3-磷酸甘油醛脱氢酶之外,还有己糖激酶、磷酸果糖激酶、醛缩酶、异柠檬酸脱氢酶、琥珀酸脱氢酶等都是含 $-SH$ 基的酶类。因此,当这些酶的活性基团 $-SH$ 基受到杀虫剂抑制时,都可以使它们所催化的代谢反应受阻,造成害虫死亡。

2 杀虫剂对羟基的抑制作用

酶活性中心必需基团的羟基($-OH$),主要来自酶蛋白的丝氨酸残基。抑制羟基的杀虫剂主要是有机磷化合物和氨基甲酸酯类等。

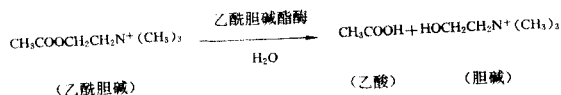
如,对氧磷杀虫剂对胆碱酯酶的抑制作用
氨基甲酸酯类杀虫剂的作用机制和有机磷杀虫



剂作用机制相似。

在食品害虫体内,含羟基(—OH)必需基团的酶较多,主要是酯酶、蛋白酶、葡萄糖磷酸变位酶、碱性磷酸酶等。当这些酶分子中的—OH基受到杀虫剂抑制时,它们所催化的代谢反应会受到阻碍而造成害虫死亡。

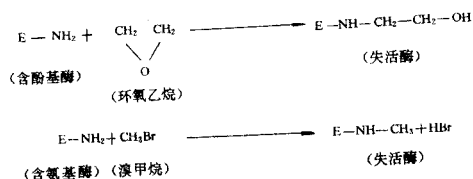
如,乙酰胆碱酯酶受到抑制,会使下列代谢途径受到阻断:



这一代谢反应是害虫突触神经传导中极为重要的环节,若此反应受到抑制,则会引起突触神经传导的中断,必将导致整个生理生化过程的失调与破坏。

3 杀虫剂对氨基(—NH₂)的抑制作用

酶活性中心必需基团的氨基(—NH₂),主要来自酶蛋白赖氨酸的ε—NH₂和肽链N末端游离的α—NH₂基。作用于氨基的杀虫剂主要有环氧乙烷、溴甲烷、卤代乙酸、卤代乙酰胺和氰酸盐类等。它们抑制—HN₂的机制如下:

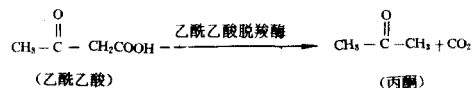


上述环氧乙烷、溴甲烷与酶活性中心的—NH₂发生烷基化作用,取代氨基的不稳定的氢原子形成带羟基乙基(—CH₂—CH₂—OH)、甲基(—CH₃)的化合物。

在食品害虫体内,含—NH₂必需基团的酶类主要有乙酰乙酸脱羧酶、3-磷酸甘油醛缩酶、果糖-二磷酸醛缩酶、转醛酶、D-氨基酸氧化酶等。当这些酶分子中的—NH₂基必需基团受到环氧乙烷等杀虫剂抑制时,它们所催化的代谢反应就会受到阻断,引起害虫病变乃至死亡。

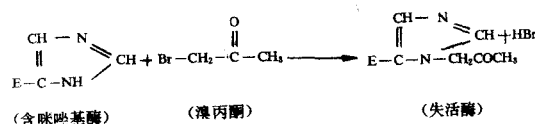
如,乙酰乙酸脱羧酶受到抑制,则会使下列

代谢反应受到障碍:



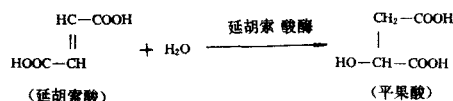
4 杀虫剂对咪唑基的抑制作用

酶活性中心必需基团的咪唑基,是来自酶蛋白的组氨酸残基。抑制咪唑基的杀虫剂主要有溴丙酮、环氧乙烷、环氧丙烷等。它们抑制咪唑基的机制如下:



在食品害虫体内,含组氨酸咪唑基必需基团的酶类,主要有反丁烯二酸酶(即延胡索酸酶)、琥珀酰 CoA 合成酶(即琥珀酸硫激酶)、葡萄糖-6-磷酸酶等。当这些酶分子中的咪唑基受到丙酮、环氧乙烷、环氧丙烷等杀虫剂抑制时,它们所催化的代谢反应会受到阻碍,进而引起害虫死亡。

如,延胡索酸酶受到杀虫剂的抑制,则会破坏下列代谢反应:

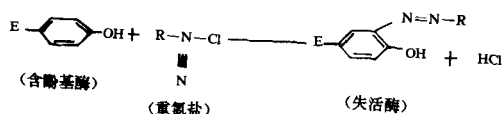


该代谢反应是虫体内“三羧酸循环”(TCA 循环)中一个重要的代谢步骤,若被杀虫剂抑制,则虫体内的能量代谢就会受到干扰,引起害虫窒息而死。

5 杀虫剂对酚基的抑制作用

酶活性中心必需基团的酚基,是来自酶蛋白的酪氨酸残基。抑制酚基的杀虫剂不多,常见的有重氮盐类等,其抑制酚基的机制如下:

在食品害虫体内,含酚基必需基团的酶类,



主要有苹果酸脱氢酶、6-磷酸葡萄糖脱氢酶等。当这些酶分子中的酚基必需基团受到氰化物、叠氮化物、重氮盐、重金属盐等抑制时，它们所催化的反应会受到阻碍。

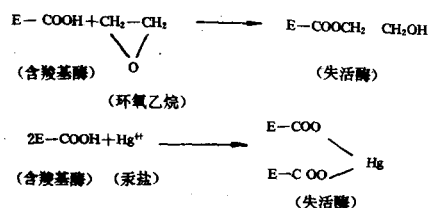
如，苹果酸脱氢酶受到杀虫剂抑制，则会阻断下列代谢反应进行：



该代谢反应，也是虫体内“三羧酸循环”中一个重要的反应步骤，若被杀虫剂抑制，则整个循环途径阻断，引起害虫死亡。

6 杀虫剂对羧基的抑制作用

酶活性中心必需基团的羧基，主要来自酶蛋白的天冬氨酸的 β -COOH、谷氨酸的 γ -COOH 和肽链 C 末端的 -COOH 基。抑制羧基的杀虫剂，主要有环氧乙烷、溴甲烷、卤代乙酸、重金属盐等。它们抑制的机制如下：



环氧乙烷等各种烷化剂，不但可以和硫氢基、氨基结合外，还可以和羧基结合。因此，烷化剂是一种广谱杀虫剂。其他杀虫剂也往往有类似的情况。

在食品害虫体内，含羧基必需基团的酶类，主要有核糖核酸酶、乙酰胆碱酯酶等。当这些酶分子中的羧基受到杀虫剂抑制时，它们所催化的代谢反应会受到干扰，造成害虫生理化的病变而死亡。

最后，应当指出，乙酰胆碱酯酶的活性中心，有两种必需基团：一是丝氨酸的 -OH 基；另一是天冬氨酸或谷氨酸的 -COOH 基。这两种不同性质必需基团，在酶分子中起着不同的作用。不论哪一种必需基团受到杀虫剂的抑制，都会使乙酰胆碱酯酶丧失生理活性。

参 考 文 献

- 1 J. B. 斯坦莱克, 沈文梅等译. 药物作用的化学基础, 人民卫生出版社, 1978.
- 2 Лейбоич Д. Л. Гигиена и Санитария, 1973, 8: 12.
- 3 上海第一医学院等. 食品毒理. 人民卫生出版社, 1978.
- 4 薛广波. 实用消毒学. 人民卫生出版社, 1986.
- 5 华南农学院. 植物化学保持. 农业出版社, 1984.
- 6 陈惠黎, 李文杰. 分子酶学. 人民卫生出版社, 1983.
- 7 C. F 威尔金逊. 杀虫药剂的生物化学和生理学. 科学出版社, 1985.
- 8 张宗炳. 杀虫药剂的分子毒理学. 农业出版社, 1987.
- 9 龚刊元等. 杀虫药剂与昆虫毒理进展(2). 科学出版社, 1983.
- 10 南开大学元素有机化学研究所. 国外农药进展. 1979. 17~29.