

· 专论与综述 ·

具有植物诱导抗病活性的先导化合物及其结构修饰

鲍丽丽², 刘凤丽², 范志金^{1,2*}

(1. 中国农业大学 理学院, 农业部农药化学及农药使用技术重点开放实验室, 北京 100094;
2. 南开大学 元素有机化学研究所, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

摘要: 系统介绍了苯并噻二唑、2,6-二氯异烟酸、氨基丁酸和水杨酸这4类应用较广泛的植物诱导抗病激活剂的研究进展, 并对其衍生物及其抗病活性进行了归纳总结, 对其诱导抗性进行了讨论。

关键词: 植物诱导抗病激活剂; 先导结构; 先导修饰

中图分类号: S436 文献标识码: A 文章编号: 1008-7303(2005)03-0201-09

Modification of Leading Compounds of Plant Elicitor and Its Systemic Acquired Resistance

BAO Li-li², LU Feng-li², FAN Zhi-jin^{1,2*}

(1. College of Science, China Agricultural University, Key Laboratory of Pesticide Chemistry & Application Technology of Ministry of Agriculture, Beijing 100094, China; 2. Institute of Elemento Organic Chemistry, State Key Laboratory of Elemento Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The plant elicitor can induce systemic acquired resistance in the treated plants against following pathogen attack. Several plant elicitors, such as benzothiadiazole, 2,6-dichloroisonicotinic acid, γ -aminobutyric acid, salicylic acid and its derivatives and other plant elicitors which can induce resistance are particularly presented. The modification on structures of the main plant elicitors and their induction of systemic acquired resistance were discussed.

Key words: Plant elicitor; leading structure; modification of leading structure

利用植物诱导抗病激活剂(Plant elicitor, 以下简称 PE)激活植物自身的免疫系统是近年来植物病害防治领域内重要的新途径和新技术。植物诱导抗病性就是指利用物理的或化学的方法预先处理植物, 改变植物对病菌的反应, 激发植物潜在的抗病能力, 使原来感病的部位产生局部的或系统的抗病性, 也曾用“系统获得性抗性(Systemic acquired resistance)”、“获得性生理免疫(Acquired

physiological immunity)”、“抗性位移(Translocation of resistance)”、“植物免疫作用(Plant immunity)”和“诱导系统抗性(Induced systemic resistance)”等进行过描述。植物诱导抗病性分为局部诱导抗病性(LAR)和系统诱导抗病性(SAR), LAR是指在诱导部位周围产生的抗性, 其典型例子是过敏性坏死反应(HR), 通过侵染点周围细胞和组织坏死而阻止病菌扩散, 常常伴随植保素的大量增加;

收稿日期: 2005-02-02; 修回日期: 2005-07-18

作者简介: 鲍丽丽(1979-), 女, 黑龙江海伦人, 硕士研究生, 从事农药学的研究; *通讯作者: 范志金(1968-), 男, 四川乐山人, 博士, 副教授, 现在南开大学元素有机化学研究所工作, 主要从事农药学的研究。联系电话: 022-23499464, E-mail: fanzj@nankai.edu.cn

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973项目”(2003CB114402); 国家自然科学基金(批准号 30270883); 农业部农药化学及农药使用技术重点开放实验室开放基金项目。

SAR是指植物经诱导后在植物全株都表现出抗病性。由PE诱导产生的抗病性就是SAR,PE是指虽然其自身及其代谢物无直接的杀菌活性,但能诱导植物的免疫系统产生广谱、持久和滞后的系统获得抗病性能。PE可分为生物源和非生物源两类。生物源类有蛋白类(hapin蛋白)、寡糖类(葡聚寡糖)和糖蛋白类(从酵母的反转录酶中获得的糖肽)以及不饱和脂肪酸等。非生物源类主要有内源的乙烯(Et)、水杨酸(SA)、茉莉酸(JA)和一氧化氮(NO),外源的苯并噁二唑(BTH)、DL-氨基丁酸(BABA)、2,6-二氯异烟酸(NA)及其甲酯、N-氰甲基-2-氯异烟酰胺(NCI)、烯丙异噁唑(propenazole)、2,2-二氯-3,3-二甲基环丙烷羧酸酯(DDCC)、水杨酸甲酯衍生物、茉莉酸甲酯(MJ)和磷酸盐及蚯蚓粪等^[1-5],其中苯并[1,2,3]噁二唑-7-硫代羧酸酯(BTH)是目前研究开发最成功的典范。PE具有广谱、持久和滞后的特点,其诱导抗病的作用机制为除了能引起植物富含羟脯氨酸糖蛋白(HRGP)的变化和木质素的沉积而形成物理防御机制外,内源水杨酸的累积和氧化激增的形成使得植物局部细胞程序化死亡而产生过敏反应,其抗病信号可以由内源信号传导物质SA、JA、Et和NO传导到达整个植株,由抗病相关基因的调控和表达也可引起寄主防御酶系如苯丙氨酸解氨酶(PAL)、-1,3-葡聚糖酶(-1,3-glucanase)、几丁质酶(chitinase)、过氧化物酶(POX)等和病程相关蛋白(PRP)的调控与表达^[4]。本文侧重介绍BTH、NA、BABA和SA以及寡糖等其他PE的研究进展,并对其衍生物及其抗病活性进行归纳总结,对其系统获得抗病生物活性进行讨论。

1 苯并噁二唑

1.1 苯并噁二唑的发现及其诱导抗性

原诺华公司(现先正达公司)的Kunz等在研究开发磺酰脲除草剂时获得了BTH,并首次发现该化合物能激发植物产生SAR,其商品名为Bion,1996年其制剂在德国和瑞士分别以Bion 50WG和Unix Bion 50WG的商品名注册。许多的研究发现,BTH能迅速被植物吸收和传导,激活植物抗性反应并影响病原菌生活的多个环节。BTH在离体条件下对晚疫病菌(*Phytophthora infestant*)、交链孢菌(*Alternaria*)、黑粉菌(*Ustilago esculenta*)等无任

何杀菌活性^[6],但却能诱导水稻、小麦、烟草等多种植物的内部免疫机制,起到对霜霉病菌(*Peronospora parasitica*)、晚疫病菌、稻瘟病菌(*Pyricularia oryzae*)等病原菌的广谱的系统防治作用(表1),是一种广谱的植物防卫机制的化学激活剂。

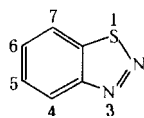
Table 1 Plants exhibiting systemic acquired resistance to different pathogens after BTH-treatment

Plant植物	Pathogen病原菌
Rice水稻	<i>Magnaporthe grisea</i> (Hebert) Barr子囊菌 <i>Xanthomonas oryzae</i> pv. <i>oryzae</i> 白叶枯病菌
Tobacco烟草	<i>Peronospora hyoscyani de Bary</i> f. sp. <i>tabacina</i> 烟草霜霉病菌
Wheat小麦	<i>Blumeria graminis</i> sp. <i>tritici</i> 白粉病菌 <i>Fusarium culmorum</i> 山顶镰孢菌
Soybean大豆	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> 核盘菌
Cowpea豇豆	<i>Colletotrichum destructivum</i> 烟草病菌
Cotton棉花	<i>Alternaria macrospora</i> 棉花轮纹斑病菌 <i>Verticillium dahliae</i> Kleb大丽轮枝菌
Muskmelon甜瓜	<i>Erysiphe cichoracearum</i> 甜瓜白粉病菌 <i>Pseudomonas lachrymans</i> 细菌角斑病菌
Papaya番木瓜	<i>Phytophthora palmivora</i> 棕搁疫霉病菌
Cucumber黄瓜	<i>Cladosporium cucumerinum</i> 黄瓜黑星病菌 <i>Colletotrichum destructivum</i> 烟草病菌
Tomato番茄	<i>Bromoviridae</i> (CMV-Y) 黄瓜花叶病毒 <i>Clavibacter michiganensis</i> subsp. <i>insidiosus</i> 苜蓿萎蔫病菌
Cauliflower花椰菜	<i>Peronospora parasitica</i> 霜霉病菌
Sugar beet甜菜	Beet necrotic yellow vein virus甜菜坏死黄脉病毒
Broccoli椰菜	<i>Plutella xylostella</i> 小菜蛾幼虫
Grapevine葡萄树	<i>Botrytis cinerea</i> 灰霉菌
Pear梨树	<i>Ewinia amylovora</i> 梨火疫病菌
Pepper胡椒	<i>Xanthomonas campestris</i> pv. <i>Vesicatoria</i> 辣椒疮痂病菌
Pearl millet珍珠黍	<i>Sclerospora graminicola</i> 谷子白发病菌
Sunflower向日葵	<i>Puccinia helianthi</i> 向日葵锈病 <i>Orobancha cumana</i> 向日葵列当

Note: In order to save space, these documents were not listed in the references of this paper. The same in the following tables

1.2 苯并噁二唑的结构修饰和构效关系

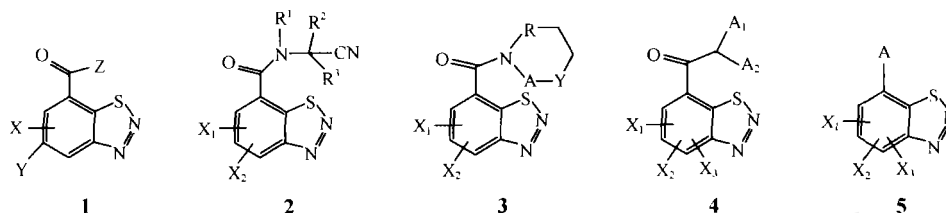
构效关系研究表明,苯并噁二唑(BTH)



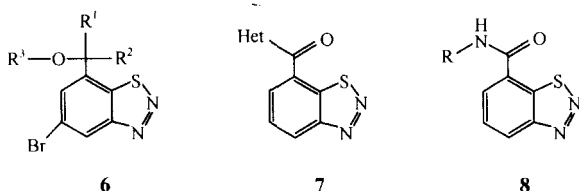
环上无取代基的化合物本身无诱导

活性;苯环上取代基的位置至关重要,4、5或6位取代的化合物无诱导活性;7位取代基为甲基、磺酸基、磺酰胺基、次磷酸、硝基时也无诱导活性,取代基为羧基时有诱导活性,取代基为醛基、羟基时诱导活性较羧基低;7位为羧基的衍生物诱导活性

很高,但随羧酸衍生物的相对分子质量增大,活性降低;4、5或6位上出现第二取代基时常会引起诱导活性降低;以其他五元杂环取代噻二唑的结构均无诱导活性^[7]。美国专利对BTH衍生物的诱导抗性做了大量报道,主要结构通式为1~5^[8~12],其生测结果显示,该类化合物能诱导植物对多种病害产生抗性,如:霜霉病、稻瘟病、炭疽病(*Colletotrichum gloeosporioides*)等。其中诱导抗病效果相



Moriya等^[13]在专利中报道了一类有较好诱导抗性效果的BTH衍生物6,它能诱导多种植物抵御稻瘟病、灰斑病(*Cercospora zeae-maydis*)、炭疽病等多种真菌、细菌和病毒引起的疾病,其中R³是氢及被氯取代的4-异烟酸基,R¹、R²为噻唑等基团时效果较好,可使作物对病菌的感染率降低到20%左右。Yoshio等^[14]报道化合物7对根肿菌纲、卵菌纲、担子菌纲等具有较好的诱抗效果;Oostendorp等^[15]报道该类化合物也能够诱导植物抗害虫、螨类和线虫,其中当Het为噻唑、咪唑、三唑等基团时诱抗效果较好。国内对BTH结构修饰的报道较少见,有文献报道新合成的N-烷基-苯并[1,2,3]噻二唑-7-甲酰胺类和苯并[1,2,3]噻二唑-7-甲酰胺类衍生物(8)^[16,17],部分化合物表现出诱导黄瓜抗黄瓜灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)的诱导抗性,当R为异丁基或己基时效果较好,抑制率达70%~80%。



2 2,6-二氯异烟酸

2.1 2,6-二氯异烟酸的诱导抗病活性

2,6-二氯异烟酸及其甲酯衍生物(以下统称NA)可诱导植物的系统抗性(见表2)。该药在温室和大田使用能保护黄瓜、水稻和其他多种植物

对较好的是:在1中Z为甲基或氟取代的苯基、丙醇基和氨基等基团;在2中,R¹、R²、R³为烷基基、烷硫基、咪喃基等,X₁、X₂为卤原子;在3中,R为羰基,A为磺酰基等,Y为烷基或烷氧基等基团;在4中,A₁、A₂为羟基、烷基、苯基取代的环己酮基;结构式5中,A为乙氧基、苯甲酸甲酯基、带氰基的丙烯酸甲酯基、羟胺乙腈等基团。它们可以使作物对病菌的感染率降低到0~20%。

免受多种真菌、细菌和病毒的侵害。

Table 2 Plants exhibiting systemic acquired resistance to different pathogens after NA-treatment

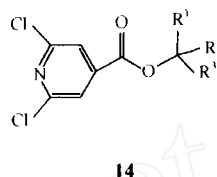
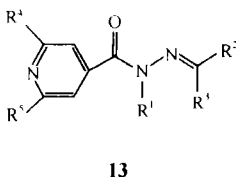
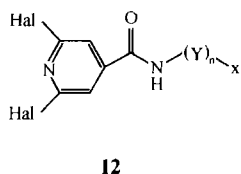
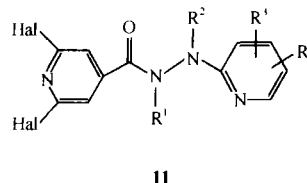
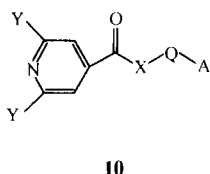
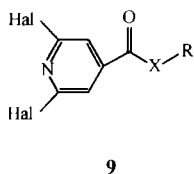
Plant植物	Pathogen病原菌
<i>Arabidopsis</i> 拟南芥	<i>Pseudomonas syringae</i> 假单胞菌
Tobacco烟草	<i>Tobamovirus</i> (TMV)烟草花叶病毒
Barley大麦	<i>B. graminis</i> f. sp. <i>hordei</i> 白粉病菌
Rice水稻	<i>Magnaporthe grisea</i> (Hebert) Barr子囊菌
Broad bean蚕豆	<i>Rust fungus urumyces fabae</i> 蚕豆锈病
Soybean大豆	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> 核盘菌
Cotton棉花	<i>Alternaria macrospora</i> 棉花轮纹斑病 <i>Verticillium dahliae</i> Kleb大丽枝轮菌
Rose玫瑰	<i>Sphaerotheca pannose</i> 白粉病菌
Cucumber黄瓜	<i>Sphaerotheca pannose</i> 白粉病菌
Grapevine plants葡萄	<i>Plasmopara viticola</i> 葡萄霜霉病菌
Broccoli椰菜	<i>Plutella xylostella</i> 小菜蛾幼虫

2.2 INA的结构修饰

研究发现,在异烟酸的基本骨架上引入不同取代基时,同样可表现出广谱的诱导抗性。专利文献^[18~20]报道了一些具有诱导抗病活性的NA衍生物^[9~11]及其诱导水稻、高粱、小麦、烟草等对白粉病、霜霉病、烟草野火病(*Pseudomonas syringae* pv. *tabaci*)等产生抗性。其中在9中,当Hal为氯,羰基上连有烷氧基、烷硫基、丙炔氧基等基团时效果较好。在10中,当Y为氯或溴,Q为烷基、酯基、丙烯基,A为苯基或被硝基、氯原子、氰基、三氟甲基取代的苯基,X为氧或硫时,可使作物对病菌的抑制率达到90%左右。在11中,R¹为氢或烷基,R²为酰基,R³、R⁴为氯原子或三氟甲基时效果较好。Eckhardt^[21]则报道了12对葡萄霜霉病、晚疫病、炭疽病等具有诱导抗性,其中Hal为氯

原子,酰胺上连有噻吩、噻二唑、噁唑等基团时效果较好。Yoshio^[22]报道 13 对稻瘟病、白叶枯病 (*Xanthanonas oryzae*)、斑点病 (*Pseudomonas syringae*)等有诱抗作用,其中 R⁴、R⁵ 为卤原子, R³ 为甲基、三氟甲基或噻吩基, R¹、R² 为烷基或烷氧

基时效果较好。Moriya^[13]报道了 14 对水稻稻瘟病、炭疽病和细菌性斑点病等有较好诱抗效果,其中 R¹ 为咪喃、咪唑基, R² 为氢、烷基、咪喃基, R³ 为氢等基团时效果较好,对病菌的抑制率可以达到 80%。



3 氨基丁酸

3.1 -氨基丁酸的发现及其诱导抗性

-氨基丁酸 (BABA) 是一种由番茄根系分泌的、非天然的、非蛋白质氨基酸,对病原菌无离体的杀菌作用,可保护豌豆免受卵菌纲病原菌根腐丝囊霉 (*Aphananyses euteiches* Drechsler) 的侵染^[23,24],根腐丝囊霉接种前 3 d 用 100 mg/L BABA 灌根处理豌豆,发现植物表现出很好的抗病活性^[25-27]。有关 BABA 诱导产生抗病活性的应用见表 3。

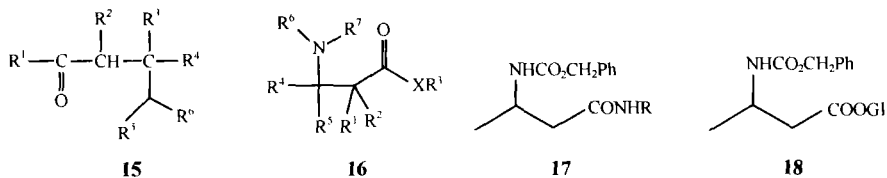
3.2 BABA 的结构修饰

有研究发现, BABA 能诱导植物持久有效地抵御多种病毒、真菌和细菌等的侵染,取代的 BABA 能诱导植物对多种病原菌产生抗性。Rachina^[28]报道了化合物 15 对番茄疫病 (*Alternaria solani*) 和葡萄霜霉病有很好的诱导抗病作用,其中 R¹ 可以为烷氧基、芳氧基等, R²、R³ 为氢原子或饱和烷烃基, R⁴ 为相对分子质量较小的烷基, R⁵、R⁶ 为烷基等。Cohen^[29]报道了化合物 16 能有效诱导植物防止霜霉病、褐斑病 (*Pseudomonas syringae*)、晚疫病等病原菌的侵染,其中 R¹ ~ R⁷ 均为烷基或苯基等, X 为硫、氧、氮原子。藏洪俊^[30]报道了 17 和 18 能够诱导植物对瓜类白粉病和瓜类炭疽病产生诱导抗病性,其中 17 中 R 为溴、氟、氯、甲基取代的苯基,噻唑基或三唑基时抗病率可达 86% ~

100%。18 中 Gl 为  时防病效果可达 80% 左右。

Table 3 Plants exhibiting systemic acquired resistance to different pathogens after BABA-treatment

Plant 植物	Pathogen 病原菌
Cucumber 黄瓜	<i>Colletotrichum orbiculare</i> 黄瓜炭疽病 <i>Pseudoperonospora cubensis</i> 黄瓜霜霉病 <i>Botrytis cinerea</i> 灰霉病
Pepper 胡椒	<i>Xanthanonas campestris</i> 辣椒疮痂病 <i>Colletotrichum coccodes</i> 炭疽病
Broccoli 花椰菜	<i>Peronospora parasitica</i> 霜霉病 <i>Alternaria brassicicola</i> 链格孢菌
Sun flower 向日葵	<i>Plasmopara helianthi</i> 向日葵霜霉病
Pepper 辣椒	<i>Bromoviridae</i> (TMV) 烟草花叶病毒 <i>Phytophthora capsici</i> L. 辣椒疫霉
Melon 柠檬	<i>Peronospora parasitica</i> 霜霉病
Kohlrabi 卷心菜	<i>Peronospora parasitica</i> 寄生霜霉病
Arabidopsis 拟南芥	<i>Peronospora parasitica</i> 寄生霜霉病 <i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>tomato</i> 番茄细菌性斑点病 <i>Peronospora tabacina</i> 霜霉病
Pearl millet 珍珠黍	<i>S. graminicola</i> (Saccardo) Schrtter 禾生指梗霜霉
Potato 马铃薯	<i>Phytophthora infestans</i> 晚疫病
Maize 玉米	<i>Fusarium moniliforme</i> 水稻恶苗病
Tomato 番茄	<i>Phytophthora infestans</i> 晚疫病 <i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. 尖孢镰刀菌 <i>S. lycopersici</i> 番茄斑枯病



4 水杨酸

4.1 水杨酸的发现及其诱导抗性

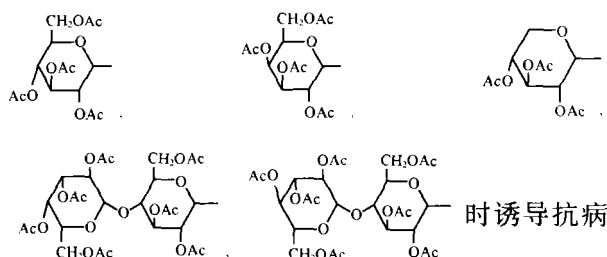
水杨酸 (SA) 广泛存在于植物体内, 古希腊人用柳树皮作镇痛剂就是因为柳树皮中所含的水杨酸糖苷在起作用, 阿司匹林就是 SA 的衍生物。研究证明, SA 是一种植物内源信号分子, 对植物的许多生理过程如开花、产热、种子发芽、气孔关闭、膜通透性及离子的吸收等起着调控作用, 也具有植物激素的作用, 但其在植物上的应用很晚。White^[31]报道阿司匹林能诱导烟草对烟草花叶病毒产生抗性。SA 在不同植物病害系统中的研究集中在外源 SA 诱导植物抵抗病害的能力和诱导抗病信号传导机理的研究两个方面。由于外源使用的 SA 在植物体内易与葡萄糖等物质形成缀合物, 该缀合物不易在韧皮部输导, 所以它只能保护药剂处理的组织, 对未处理的部位无效, 另外, SA 诱导产生抗性反应的有效浓度范围很窄, 浓度稍高会引起药害, 因此限制了它们的推广使用。SA 诱导植物对真菌、细菌和病毒产生抗性的报道见表 4。

Table 4 Plants exhibiting systemic acquired resistance to different pathogens after SA-treatment

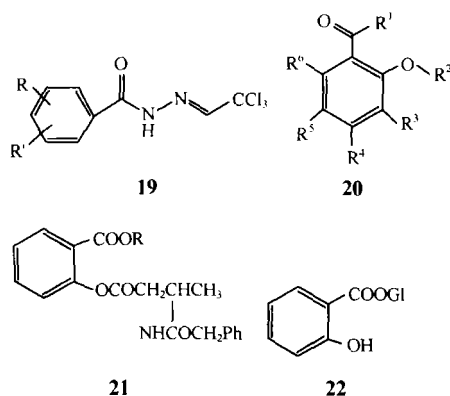
Plant 植物	Pathogen 病原菌
Rice 水稻	<i>Pyricularia oryzae</i> Cavara 稻瘟病 <i>Fusarium oxysporium</i> 枯萎病
Cucumber 黄瓜	<i>Pseudoperonospora cubensis</i> 黄瓜霜霉病 Tobacco necrosis virus, <i>Tombusviridae</i> 烟草坏死病毒 <i>Colletotrichum lagenarium</i> 黄瓜炭疽病 <i>Pythium tonulosum</i> 瓜果腐霉菌
Cabbage 小白菜	<i>Colletotrichum higginsianum</i> 小青菜炭疽病
Tomato 番茄	<i>Fusarium oxysporium</i> 枯萎病
<i>Arabidopsis</i> 拟南芥	<i>P. syringae</i> pv. <i>tomato</i> DC3000 假单胞菌
Eucalyptus 桉树	<i>Ralstonia solanacearum</i> 青枯病菌
Peanut 花生	<i>Mycosphaerella berkeleyi</i> W. A. Jenkins 叶斑病
Lawn 草坪	<i>Curvularia lunata</i> 新月弯孢霉病原菌
Mango 芒果	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> Penz 炭疽病
Tobacco 烟草	<i>Erysiphe cichoracearum</i> DC 白粉病 <i>Synsphaeria cichoracearum</i> decandella 霜霉病 <i>Erysiphe polygoni</i> de Candolle 白粉病
Pea 豌豆	<i>Heminthosporium turcicum</i> Pass 大斑病菌
Maize 玉米	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> 核盘菌
Kiwifruit 猕猴桃	<i>Sphaerotheca fulliginea</i> (Sch.) Poll 白粉病
Phlox 夹竹桃	<i>Dasineura marginem torquens</i> 瘿蚊

4.2 SA 的结构修饰

有关 SA 衍生物在医药和消毒等方面的应用早有报道, 但在诱导抗病性方面的报道并不多见。Miyazawa 等^[32]报道了水杨酸酰胺作用于番茄的根部可以诱导其对枯萎病 (*Fusarium oxysporum*) 产生抗性; Enyed 等^[33]报道了 6 甲基水杨酸能够诱导烟草对烟草花叶病毒产生抗性; Katsumichi^[34]报道了化合物 19 能诱导植物对稻瘟病、葡萄霜霉病、番茄和马铃薯晚疫病产生抗性, 其中以 R、R' 为羟基较好, 对病菌的控制率达 70% 左右。Amborabé^[35]报道了新一类的 SA 衍生物 20 能诱导葡萄抵御枯萎病菌的侵袭, 其中当 R' 为羟基、R² 为氢原子或羰基等基团时, 对病菌的抑制率达 50% 左右。藏洪俊^[30]报道了 21 和 22 能对黄瓜对白叶枯病、瓜类白粉病和炭疽病等产生较好的诱导抗性, 21 中 R 为甲基、乙基、异丙基时对瓜类炭疽病有很好的诱导抗病效果。在 22 中, G1 为



效果约 70%。



5 其他具有诱导抗病活性的化合物

自美国科学家 Allbersheim 于 1984 年首次发

现寡糖能作为 PE以来,寡糖的农用研究开发也受到极大关注,寡糖片段在植物中可作为早期信息分子,对植物的抗病菌侵染、生长发育、形态建成等有着重大影响。在防御病菌侵染过程中,寡糖能激发包括植保素合成在内的多种防御反应。寡糖激发子和植物之间互作的分子机制涉及蛋白质可逆磷酸化作用、超氧化物合成途径、G蛋白、膜去极化、离子流动和 Ca^{2+} 信号传递途径等^[36]。常见的寡糖类激发子有化学结构明确的葡聚六糖和葡聚七糖、寡聚半乳糖醛酸及化学结构不完全固定的几丁质寡糖(也称壳寡糖)、氨基寡糖、牛蒡寡糖等。葡聚寡聚在医药上有明显的抗癌活性^[37],其诱导植物产生抗病活性的研究开发日益受到重视。葡聚六糖的商品制剂正在我国进行有关农药登记的田间药效试验,各地的研究表明,该药的田间药效不稳定,主要的原因是施药技术和环境条件的变化对药效有较大的影响。几丁质寡糖是由脱乙酰的几丁质(由几丁质降解而得,也称壳聚糖)水解而得的产物,由于该类物质容易生物降解,生物亲和性好,无毒,不产生过敏反应,属可恢复的生物材料而被广泛用于医药领域、香料以及化妆品和食品工业。几丁质在自然界是第二位储量丰富的物质,在我国的资源也相当丰富,许多贝

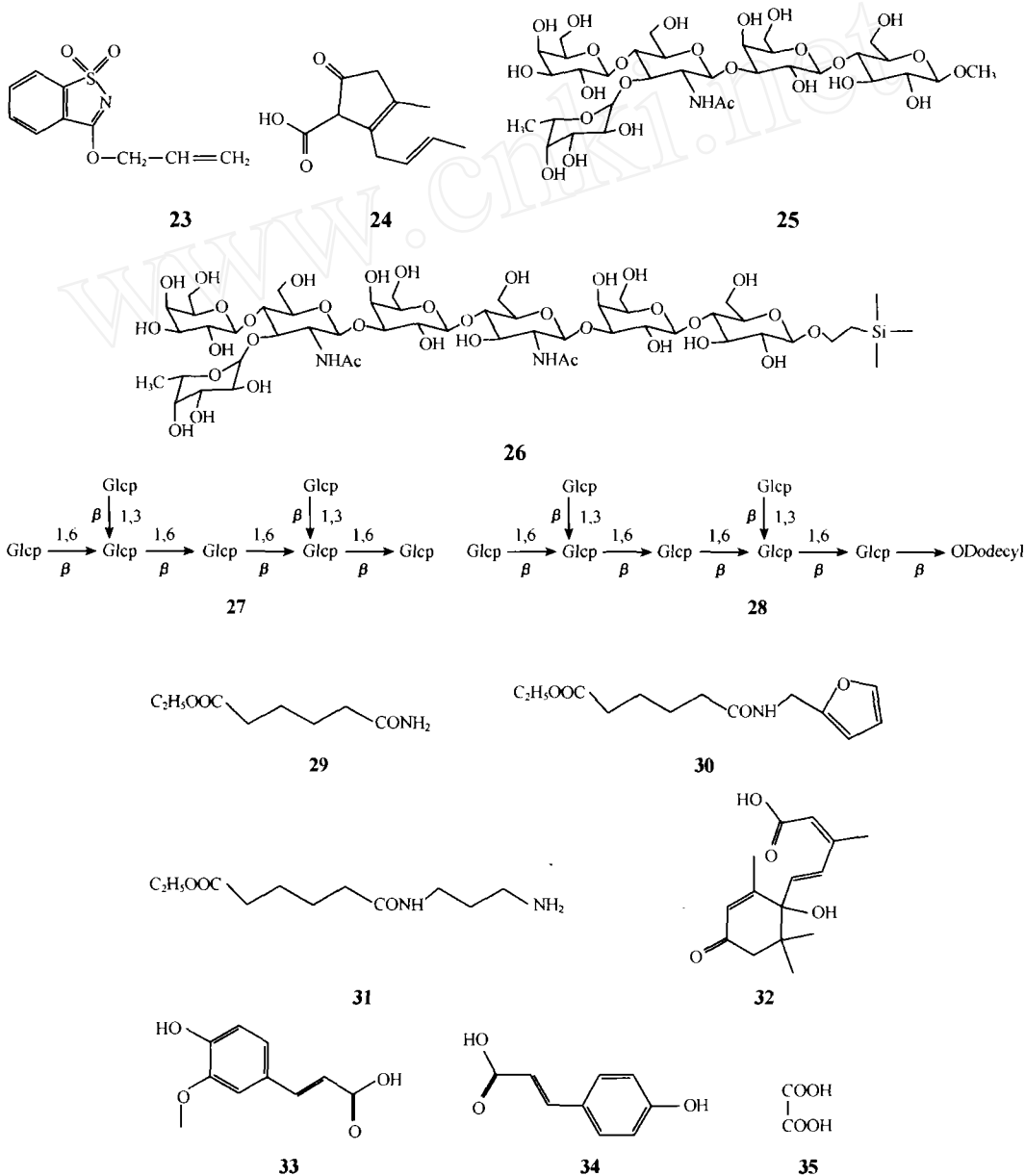
类的壳降解后均可产生几丁质寡糖。由 2~10个葡萄糖胺结合的几丁质寡糖不仅具有医药的活性,而且能阻碍病原菌的生长繁殖,增强植物对病害的防御能力,提高植物防御酶系的活性。有报道,1 ng的几丁质寡糖可诱导 1 g植物组织产生足量的植保素,因此,理论上讲,1 g的几丁质寡糖可诱导 1 000 t的植物组织产生足量的植保素,其应用前景十分可观。壳聚糖降解为几丁质寡糖的主要方式有酸降解、氧化降解和酶降解,我国已经开发出酶法降解技术,正在进行产业化开发并推出了 2%的氨基寡糖素水剂等产品,几丁质寡糖与植物细胞相互作用的分子机制也已有深入的研究^[38]。大量制备葡聚寡糖的方法比较成熟,通过适当的控制和保护几乎可以合成几个到几十个葡萄糖分子聚合的葡聚寡糖^[39,40]。对部分合成的葡聚寡糖通过 ^{14}C 示踪研究发现, ^{14}C 葡聚寡糖对西瓜无论是经叶面处理还是土壤处理,药剂均能迅速被西瓜吸收、传导,并分布到整个植株,说明药剂的传导性能好,有利于其诱导效果的产生^[41]。其他的化合物(表 5)如烯丙异噻唑(*p*robenazole, 3烯丙氧基-2-苯丙异噻唑-1,1-二氧化物)^[42]和从素馨花香精油中分离出来的茉莉酸甲酯(MeJA)及从一种真菌中分离得到的茉莉酸(JA)等也具有诱导抗病的生物活性。

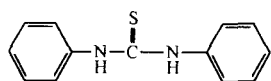
Table 5 Plants exhibiting systemic acquired resistance to pathogens after other elicitors-treatment

Plant elicitor植物诱导抗病激活剂	Plant植物	Pathogen病原菌
Probenazole烯丙异噻唑 (23)	Tomato番茄 Rice水稻 Tobacco烟草	<i>Pseudomonas syringae</i> pv <i>tomato</i> 番茄细菌性斑点病 <i>Septoria lycopersici</i> 斑枯病 <i>Tobamovirus</i> (TMV) 烟草花叶病毒
Jasmonic acid茉莉酸 (24)	Rice水稻	<i>Pyricularia oryzae</i> Cavara灰心斑病
Yeast cell saccharides酵母胞壁多糖	Cucumber黄瓜	<i>Botrytis cinerea</i> 灰霉病
The chitosan-oligosaccharides氨基寡糖素	Watermelon西瓜	<i>Watermelon fusarium wilt</i> 枯萎病
Lewis pentasaccharide Lewis ^x 五糖 (25)	Tobacco烟草	<i>Phytophthora parasitica</i> var <i>nicotinae</i> 烟草黑胫病菌
Lewis heptasaccharide Lewis ^x 七糖 (26)		
Oligo-Chitosan壳寡糖	Tomato番茄 Rice水稻 Rice水稻	<i>Fusarium oxysporum</i> 番茄枯萎病菌 <i>Pellicularia sasakii</i> S. Ito水稻纹枯病 <i>Pyricularia oryzae</i> 稻瘟病
-(1,3)-branched -(1,6)-linked heptaglucose (27)	Soybean大豆	<i>Phytophthora megasperma</i> f. sp. <i>Glycinea</i> 大豆疫病
-(1,3)-branched -(1,6)-linked heptaglucoside (28)		
Glucosaxosin elicitor	Orange柑桔	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> Penz 刺盘孢炭疽菌
Burdock oligosaccharide牛蒡寡糖	Tomato番茄	<i>Botrytis cinerea</i> 灰霉病
Glucosan葡聚烯糖	Cucumber黄瓜	<i>Sphaerotheca fuliginea</i> (Sch.) Poll白粉病
Glucosaxose葡聚六糖	Tomato番茄	<i>Botrytis cinerea</i> 灰霉病
	Tomato番茄	<i>Botrytis cinerea</i> 灰霉病菌
	Cucumber黄瓜	<i>Pseudoperonospora cubensis</i> 霜霉病
	Cucumber黄瓜	<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>lachrymans</i> 角斑病
5-Carbamoyl ethyl pentanoate 5-乙氧羰基正戊酰胺 (29)	Pepper胡椒	<i>Alternaria solani</i> 早疫病
5-(2-Furfurylmethylcarbamoyl) ethyl pentanoate N-(2-呋喃甲基)乙氧羰基正戊酰胺 (30)		

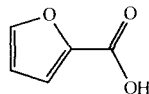
Continued

Plant elicitor 植物诱导抗病活剂	Plant 植物	Pathogen 病原菌
5-(3-Aminopropylcarbamoyl) ethyl pentanoate <i>N</i> -氨基正丙基乙氧羰基正戊酰胺 (31)		
Abscisic acid 脱落酸 (32)	Pepper 胡椒	<i>Xanthomonas campestris</i> pv. <i>vesicatoria</i> 辣椒疮痂病
	Rice 水稻	<i>Piricularia oryzae</i> 稻瘟病
Ferulic acid 阿魏酸 (33)	Cabbage 白菜	<i>Colletotrichum higginsianum</i> sacc 炭疽病
	Cucumber 黄瓜	<i>Colletotrichum lagenarium</i> 炭疽病
Coumaric acid 香豆酸 (34)	Cucumber 黄瓜	<i>Colletotrichum lagenarium</i> 炭疽病
Oxalic acid 草酸 (35)	Cucumber 黄瓜	<i>Sphaerotheca fuliginea</i> 白粉病
Oxymatrine 苦参碱	Cucumber 黄瓜	<i>Sphaerotheca fuliginea</i> 白粉病
Phenylthiourea 苯基硫脲 (36)	Cucumber 黄瓜	<i>Sphaerotheca fuliginea</i> 白粉病
2-furoic acid 2-糠酸 (37)	Tomato 番茄	<i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>lycopersici</i> (Sacc.) Synder et Hansen 番茄枯萎病
4-hydroxybenzoic hydrazide 4-羟基苯甲酰肼 (38)	Tomato 番茄	<i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>lycopersici</i> (Sacc.) Synder et Hansen 番茄枯萎病

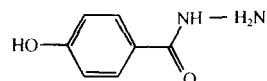




36



37



38

6 总结

笔者重点介绍了 BTH、NA、BABA、SA 四类 PE 的结构修饰,在修饰的结构中含有噻唑、噻吩、咪唑等杂环时,新化合物的诱导效果较好;对于含有苯环的衍生物而言,当苯环上连有氯原子或三氟甲基等基团时诱导抗病活性相对较高;SA 和 BABA 的结构修饰中以含有糖基基团的诱导效果好。由于植物诱导抗病性具有抗病谱广、持续时间较长、抗病性表达的时间和空间相对可控,最为重要的是目前已发现的大部分 PE 对环境无污染等特点,因此这类药剂在植物病害防治中将会有广阔的发展和前景。

参考文献:

- [1] Mitchell A F, Walters D R. Potassium phosphate induces systemic protection in barley to powdery mildew infection[J]. *Pest Manag Sci*, 2004, 60: 126-134.
- [2] Kenji U, Noriko O, Jinichiro K, *et al* Elicitor activity of cerebroside, a sphingolipid elicitor, in cell suspension cultures of rice[J]. *Plant and Cell Physiology*, 2002, 43(7): 778-784.
- [3] Gozzo F. Systemic acquired resistance in crop protection: from nature to a chemical approach[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(16): 4487-4503.
- [4] FAN Zhi-jin (范志金), LU Xiu-feng (刘秀峰), LU Feng-li (刘凤丽), *et al* 植物诱导抗病激活剂诱导抗病研究进展[J]. *Acta Phytophylacica Sinica* (植物保护学报), 2005, 32(1): 87-92.
- [5] HU Yan-xia (胡艳霞), SUN Zhen-jun (孙振钧), SUN Yong-ming (孙永明), *et al* 蚯蚓粪对黄瓜炭疽病的系统诱导抗性作用[J]. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 2004, 15(8): 1358-1362.
- [6] Grolach J, Volrath S, Knauf-Beiter G, *et al* Benzothiadiazole, a novel class of inducers of systemic acquired resistance, activates gene expression and disease resistance in wheat[J]. *The Plant Cell*, 1996, 8(5): 629-643.
- [7] Kunz W, Schurter R, Maetke T. The chemistry of benzothiadiazole plant activators[J]. *Pestic Sci*, 1997, 50: 275-282.
- [8] Schurter R, Kunz W, Nyfeler R. Process and composition for immunizing plant against diseases[P]. US 4931581, 1990-06-05.
- [9] Kunz W, Schurter R, Nyfeler R. Agents for protecting plants against disease[P]. US 5066661, 1991-11-19.
- [10] Kunz W, Schurter R. Composition for protecting plants against disease[P]. US 5051436, 1991-09-24.
- [11] Brunner H G, Kunz W, Schurter R. Benzo-1, 2, 3-thiadiazole derivatives[P]. US 5248683, 1993-09-28.
- [12] Kunz W, Schurter R. Microbicidal compositions [P]. US 5384321, 1995-01-24.
- [13] Moriya, Ishikawa, Yamazaki, *et al* Heterocycl-derivatives[P]. WO 9937636, 1999-07-29.
- [14] Yoshio K O, Haruko S Y, Taro K O, *et al* 1, 2, 3-Benzo-thiadiazole derivatives[P]. US 6153763, 2000-11-28.
- [15] Oostendorp M, Ruess W. Pesticidal compositions[P]. Pub No US 2001/0031774 A1, 2001-10-18.
- [16] HOU Xue-tai (侯学太), JIANG Shu-ren (江树人), WANG Min (王敏), *et al* N-烷基-[1, 2, 3]苯并噻二唑-7-甲酰胺类化合物的合成及生物活性[J]. *Chin J Pestic Sci* (农药学报), 2001, 3(2): 19-23.
- [17] WANG Min (王敏), JIANG Shu-ren (江树人), HOU Xue-tai (侯学太). [1, 2, 3]苯并噻二唑-7-甲酰胺类衍生物——一类植物抗病诱导剂[P]. CN 1389114A, 2001-06-05.
- [18] Kunz W, Staub T, Mtraux J P, *et al* Method for protecting plants against diseases[P]. US 4968344, 1990-11-06.
- [19] Zondler H, Kunz W. Compositions for protecting plants against disease[P]. US 4959096, 1990-09-25.
- [20] Kunz W. Plant protective compositions[P]. US 5126358, 1992-06-30.
- [21] Eckhardt W, Meyer A, Kunz W. Isonicotinic acid amides for protecting plants against disease[P]. US 4966908, 1990-10-30.
- [22] Yoshio K, Yasuo A, Haruko S, *et al* Isonicotinic acid hydrazide derivatives[P]. GB 2325932, 1998-09-12.
- [23] Ryals J, Lawton K A, Delaney T P, *et al* Signal transduction in systemic acquired resistance[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1995, 92: 4202-4205.
- [24] Chester K. The problem of acquired physiological immunity in plants[J]. *Quart Rev Biol*, 1933, 8: 129-151.
- [25] Hammerschmidt R, Nuckles E, Kuc J. Association of enhanced peroxidase activity with induced systemic resistance of cucumber to *Colletotrichum lagenarium* [J]. *Physiol Plant Pathol*, 1982, 20: 73-82.
- [26] Roals J U. Systemic acquired resistance [J]. *The Plant Cell*, 1996, 8: 1809-1818.
- [27] Allen S J. Genetic and induced resistance strategies for controlling Fusarium wilt of cotton[A]. Proceedings of the Second Australasian Soilborne Disease Symposium [C]. Victoria, Australia, 2001. 59-60.
- [28] Rachina V, Blagoeva I. A convenient preparation of α -amino acids by alkaline hydrolysis of dihydroureacils[J]. *Synth*, 1982, 38:

- 967-968.
- [29] Cohen L Y. A novel method to protect plants from fungal infection [P]. WO 9515684, 1995-06-15.
- [30] ZANG Hong-jun (藏洪俊). Study on synthesis and biological activities of several new types of plant elicitors (几类新型植物诱导抗病激活剂的合成及生物活性研究) [D]. Tianjin (天津): Institute of Element Organic Chemistry, Nankai University (南开大学元素有机化学研究所), 2004.
- [31] White R F. Acetylsalicylic acid induces tobacco mosaic virus in tobacco [J]. *Viml*, 1979, 99: 410-412.
- [32] Miyazawa J, Kawabata T, Ogasawara N. Induction of an acidic isozyme of peroxidase and acquired resistance to wilt disease in response to treatment of tomato roots with 2-furoic acid, 4-hydroxybenzoic hydrazide or salicylic hydrazide [J]. *Physiol and Mol Plant Pathol*, 1998, 52: 115-126.
- [33] Enyedi A J, Yapani N, Silberman P, et al. Localization, conjugation, and function of salicylic acid in tobacco during the hypersensitive reaction to tobacco mosaic virus [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 1992, 89: 2480-2484.
- [34] Katsumichi A, Susumu S, Keigo S, et al. Agricultural and horticultural *N*-benzoyl-*N*-trichloro ethylidene hydrazine fungicides [P]. US 4166129, 1979-08-28.
- [35] Amorab éB E, Pierrette F L, Chollet, J F, et al. Antifungal effects of salicylic acid and other benzoic acid derivatives towards *Eutypa lata*: structure-activity relationship [J]. *Plant Physiol Biochem*, 2002, 40: 1051-1060.
- [36] FAN Hai-yan (范海延), LI Bao-ju (李宝聚), LU Chun-mao (吕春茂), et al. 寡糖诱导植物抗病性研究进展 [J]. *Biotech Bull* (生物技术通报), 2002, 18 (6): 14-17.
- [37] ZHAO Xiao-ming (赵小明), YU Wei-ting (于炜婷), BAI Xue-fang (白雪-芳), et al. 壳寡糖与草莓细胞结合过程的研究 [J]. *Acta Horticult Sinica* (园艺学报), 2005, 32 (1): 20-24.
- [38] ZENG You-lin (曾佑林), ZHANG Jian-jun (张建军), KONG Fan-zuo (孔繁祚). Synthesis of analogues of the antitumor (1,6)-branched (1,3)-glucohexaose [J]. *Chin J Chem*, 2004, 22: 460-466.
- [39] Yi Y T, Zhou Z X, Ning J, et al. Highly efficient syntheses of the phytoalexin-elicitor active -(1,3)-branched-(1,6)-linked hepta-glucose and its dodecyl glycoside [J]. *Synthesis*, 2003, (4): 491-496.
- [40] Ning J, Kong F Z, Lin B M, et al. Large-scale preparation of the phytoalexin elicitor glucohexatose and its application as a green pesticide [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 987-991.
- [41] FENG Jian-jun (冯建军), LI Jian-qian (李健强), LI Xi-li (刘西莉), et al. ¹⁴C寡糖在西瓜幼苗植株体内吸收传导和分布 [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2004, 12: 2273-2277.
- [42] Hideo N, Keiko Y, Michiko Y, et al. Probenazole induces systemic acquired resistance in tobacco through salicylic acid accumulation [J]. *Physiol and Mol Plant Pathol*, 2002, 61: 197-203.

(Ed J N S H)