

植物激活剂苯并噻二唑(BTH)

范志金¹, 刘秀峰¹, 艾应伟², 刘凤丽¹, 张永刚¹, 陈俊鹏¹

(1. 南开大学 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071; 2. 四川大学 生命科学学院, 四川 成都 610065)

摘要:概述了植物激活剂的概念和基本特点, 苯并噻二唑(BTH)完全满足这些基本特征, 是开发最成功的典型植物激活剂, 较为详细的介绍了 BTH 的基本特性、作用机制、使用方法、应用范围和化学合成方法及其环境行为, 并分析了该植物激活剂的应用前景和使用中可能存在的问题。

关键词:植物激活剂; 诱导抗性; S-甲基苯并[1,2,3]噻二唑-7-硫代羧酸酯

中图分类号:S432 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-8395(2004)04-0410-04

病原菌局部浸染可以引起植物对后继的浸染产生持久广谱的抗性, 由于植物自身产生的系统获得抗性在时间和表达程度上无法人为控制而加以利用, 而化学物质诱发植物产生的这种抗性却可以人为利用^[1-3], 这些化学物质就是与传统杀菌剂作用机制完全不同的植物激活剂^[4], 苯并噻二唑(BTH)是研究开发最为成功的典型代表. BTH 是 W. Kunz 等^[5]在合成磺酰脲类除草剂时分离得到的, 生物活性筛选却得到了意料之外的诱导植物产生系统获得抗性的结果. 本文就植物激活剂的概念和 BTH 的基本特性作一介绍.

1 植物激活剂的概念及特点

植物抵御外来浸染的方式主要有 3 种: 先天的被动抗性、局部浸染时产生的主动抗性以及系统诱导抗性. 植物激活剂是指能够诱导系统获得抗性并使得植物自身免受外来生物浸染的物质. 植物激活剂必须具有下列 5 种基本特征^[6,7]: 它诱导获得的抗菌谱与生物诱导的抗菌谱一致; 它能够诱导与植物自身产生的相同的生物化学过程; 它不能激发突变植物产生非功能性的系统获得抗性信号; 植物防御机制产生效果与药剂施用之间存在时间滞后现象; 该物质及其代谢物不表现任何直接的抗菌活性. BTH 完全符合植物激活剂的特性和标准, 是植物抗病激活剂的典型代表.

2 BTH 的特征和基本理化性质

BTH 中文通用名称: 活化酯; 英文通用名称:

acibenzolar-S-methyl; 商品名称: Bion, Unix Bion, Actigard; 试验代号: CGA245704; IUPAC 名称: S-甲基苯并[1,2,3]噻二唑-7-硫代羧酸酯(BTH); CA 主题索引名称: 1, 2, 3-benzothiadiazole-7-carbothioic acid S-methyl ester; CAS 登录号: 135158-54-2^[8], BTH 属苯并噻二唑羧酸酯; 分子式: $C_8H_6N_2OS_2$; 分子量: 210.3; 其纯品为白色至米色粉状固体, 有似烧焦的气味; 熔点 132.9 °C, 沸点 267 °C, 密度 1.54 kg/m³ (20 °C); 蒸汽压 4.6×10^{-4} Pa (25 °C); 亨利系数: 1.3×10^{-2} Pa·m³·mol⁻¹ (计算值), 正辛醇/水分配系数 K_{ow} (25 °C): $\lg P = 3.1$; 溶解度 (25 °C, mg/L) 水 7.7, 甲醇 4.2 g/L, 乙酸乙酯 25 g/L, 正己烷 1.3 g/L, 甲苯 36 g/L, 正辛醇 5.4 g/L, 丙酮 28 g/L, 二氯甲烷 160 g/L. 水解半衰期 (20 °C) 为 3.8 年 (pH = 5), 23 周 (pH = 7), 19.4h (pH = 9), 主要降解产物为苯并[1,2,3]噻二唑-7-羧酸 (CGA-210007).

BTH 大鼠急性经口 LD₅₀ > 2 000 mg/kg; 大鼠急性经皮 LD₅₀ > 2 000 mg/kg, 大鼠吸入 LC₅₀ (4 h) > 5 000 mg/m³ 空气; BTH 对兔眼睛和皮肤无刺激. 无致畸、致突变、致癌作用. 野鸭 LD₅₀ (14 d) > 2 000 mg/kg; 野鸭 LC₅₀ (8 d) > 5 200 mg/kg. 鱼 LC₅₀ (96 h): 虹鳟 0.4 mg/L; 大翻车鱼 2.8 mg/L. 对水蚤 LC₅₀ (48 h): 2.4 mg/L. 蜜蜂口服 LD₅₀ (48 h): 128.3 μg/蜂, 接触 LD₅₀ (48 h): 100 μg/蜂.

3 BTH 的作用机理

BTH 是植物抗病活化剂, 对离体晚疫菌、灰霉菌、交链孢菌、黄色镰刀菌、黑粉菌、颖枯菌和丝核菌无杀菌活性和治疗效果, 但能迅速被植物全株吸收和传

导^[9]. 根部施药处理, 施药时间和病原菌接种间隔 1 h 也可以观测到对植株明显的保护效果, 叶面施药则需要施药时间和病原菌接种间隔至少 24 h 才能表现对植株的保护效果^[10]. BTH 在植物体内迅速降解, 施药 2 h 后, 在处理叶片上就有 8.6% 降解, 其主要降解产物 CGA210007 在植株体内也很快降解, 但其降解速度较 BTH 缓慢^[9]. 由于 BTH 及其主要降解产物均无离体的菌体抑制活性, 而 BTH 对植株的保护作用表现在两个化合物完全降解之后, 因此, 这一保护作用必定是激活了植物抗性机制的结果^[9]. 所有研究表明, 预防性施用或者在发病早期使用, 多种生物因子和非生物因子可激活植物自身的防卫性抗性反应即“系统诱导抗性”, 并影响病原菌生活史的多个环节, 从而使植物对多种真菌、细菌、线虫和病毒产生广谱的自我保护作用^[8]. 这种保护作用引起植物体内苯丙氨酸解氨酶(PAL)、几丁质酶(Chitinase)、 β -1,3-葡聚糖酶、过氧化物酶等一系列防御酶系活性的变化以及本质素和酚类物质含量的变化, 甚至诱导植物病程相关蛋白(PR 蛋白)的产生^[11]. 这些变化都有其遗传因子的变化^[12].

4 BTH 的使用方法

BTH 适用的主要作物包括香蕉、番茄和烟草; 区域作物包括蔬菜、水稻、核果类作物、辣椒、芒果、梨、马铃薯、西瓜以及禾谷类作物等; 预防对象包括白粉病、锈病、霜霉病等^[13]. BTH 在禾谷类作物上, 用 30 g ai/hm² 叶面喷施一次, 可有效预防白粉病, 残效期可持续 10 w, 且能兼防叶枯病和锈病. 用 12 g ai/hm² 每隔 14 d 使用一次, 可有效预防烟草霜霉病. 同其它常规药剂如甲霜灵、代森锰锌、烯酰吗啉等混用, 不仅可提高 BTH 的防治效果, 而且还能扩大其防病范围. 在推荐剂量下该药对作物安全、无药害, 由于作用机制独特、使用量低, BTH 在害虫综合治理(IPM)中具有重要作用.

5 BTH 的合成方法

以邻氯间硝基苯甲酸、2-氯-3,5-二硝基苯甲酸、2,3-二硝基苯、间甲氧基苯甲酸和间氨基苯甲酸甲酯为原料均可成功的合成 BTH^[5], 其合成路线见图 1.

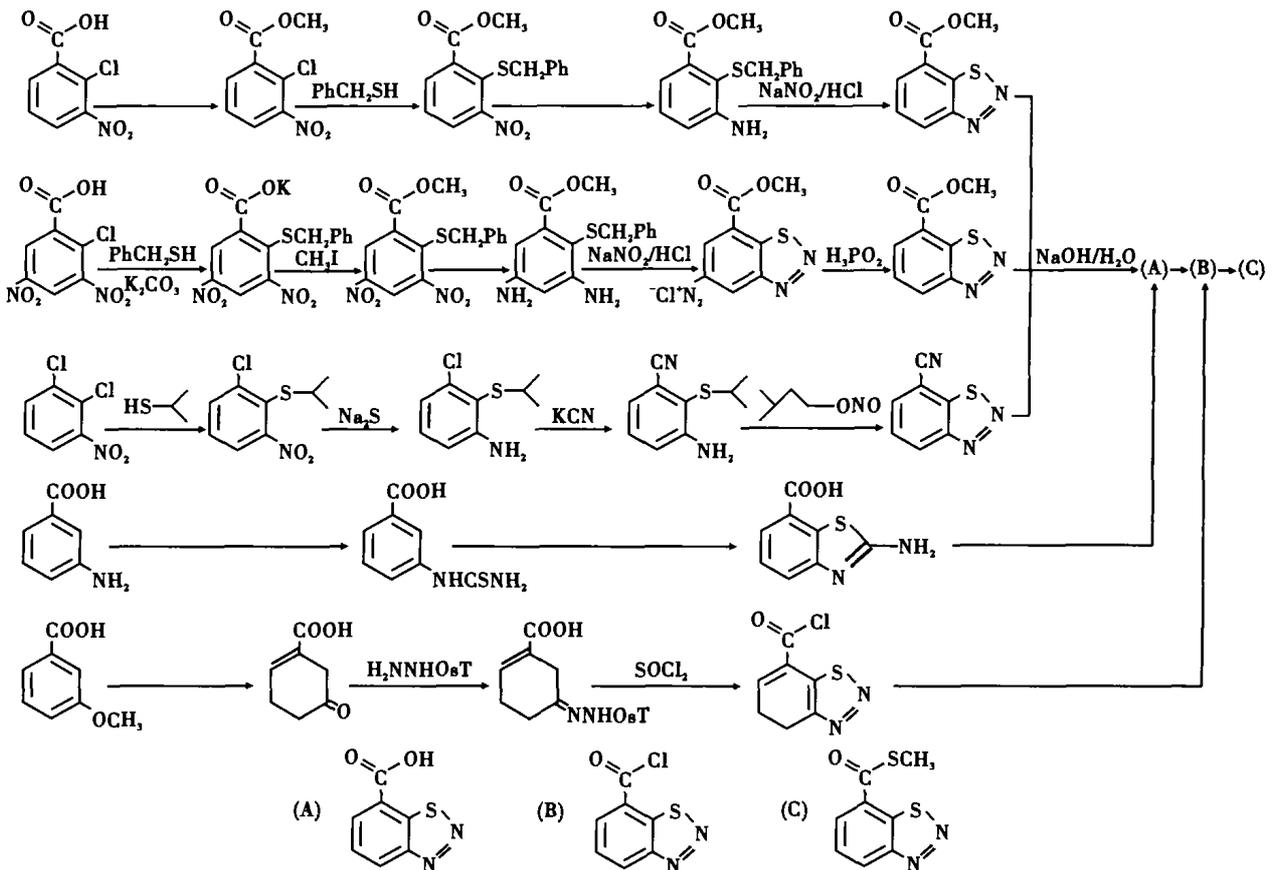


图 1 几种合成 BTH 的路线

6 BTH 的环境行为

BTH 在环境中易通过生物因素和非生物因素降解,在水和土壤表面的光解快,在 pH 值为 6~9 的水解相对较慢.水解和土壤中光解的主要产物为 CGA210007(100%),而在水中光解产物的量较小(8.4%),在水中光解的主要产物为 CO_2 .生物因素对其降解影响的研究表明,在需氧条件下,该药在土壤(半衰期 5 h)和地表水(半衰期小于 1 d)中降解速度快,主要的降解产物仍为 CGA210007(88%),而且在需氧条件下 CGA210007 在土壤中显著降解(半衰期为 16.5 d),而在厌氧条件下 CGA210007 在水中极少降解,到试验结束(360 d)时也不降解.另外,BTH 难以移动到地表 7.6 cm 以下,土壤和淤泥对其有吸附作用,大部分药剂在淋溶前已经被降解,因此,该药不会在环境中累积.

7 BTH 使用中值得注意的问题

有研究发现,BTH 土壤处理条件下,向日葵的主根和侧根形成延缓^[14].Bion 处理也显著降低了大麦根系的生物量,但不影响其产量^[9].这说明,根系对诱导抗性的强烈反应可能是将其生长代谢的部分途径转移到了防御机制的形成^[15],由于根系对养分的吸收能力与根系生物量无关^[16],所以,尽管根系生物量降低,但植物的生长和作物的产量并不受影响.另外,BTH 处理小区大麦根系感染线虫的状况比对照上升,因此,BTH 可能影响植物根系分

泌物,增强对寄生线虫的吸引,或者改变根系的形态,使其更容易受到浸染.另外,BTH 可以诱导根部合成植物抗毒素 7-羟基-6 甲氧基香豆素和过氧化氢,用 40 mg/kg BTH 对向日葵浸种 36 h 可完全控制向日葵的根部恶性寄生杂草向日葵列当^[17].诱导抗性对根系浸染生物的影响还与根系生物的种类有关.

关于 BTH 使用产生药害的情况也有文献报道,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 BTH 处理黄瓜时,药剂对处理的叶片(第一片)产生药害,未处理的叶片(第二片)也偶尔产生药害^[18].其他植物激活剂对生态的影响也有报道,水杨酸或水杨酸甲酯处理的植株出现开花延迟,受粉受阻;水杨酸甲酯处理的烟草竞争能力和适应性降低^[19],但 BTH 对地下生物群落的影响在短期内并无不良影响,其长期效应值还需进一步的深入研究^[9].值得注意的是,BTH 产生的诱导抗性以及引起的抗性基因改变对于作物抗病育种和转基因作物的应用均有重要的意义.

8 结语

BTH 是第一个开发成功的人工合成植物激活剂,本身对病原菌无直接的杀菌活性,但能够通过诱导植物自身产生对病原菌广谱和持久的抗性.BTH 在植物体内很快可以降解为无杀菌活性的苯并[1,2,3]噻二唑-7-甲酸.BTH 对非靶标生物安全.该药的成功开发,开创了农业病虫害综合防治的新纪元.

参考文献

- [1] Silué D, Pajot E, Cohen Y. Induction of resistance to downy mildew (*Peronospora parasitica*) in cauliflower by DL- β -amino-n-butanoic acid (BABA)[J]. *Plant Pathol*, 2002, 51: 97 ~ 102.
- [2] Dong H S, Delaney T P, Bauer D W, et al. Harpin induces disease resistance in *Arabidopsis* through the systemic acquired resistance pathway mediated by salicylic acid and the *NIM1* gene[J]. *Plant J*, 2002, 20(2): 207 ~ 215.
- [3] Perez L, Rodriguez M E, Rodriguez F, et al. Efficacy of acibenzolar-S-methyl, an inducer of systemic acquired resistance against tobacco blue mould caused by *Peronospora hyoscyami* f. sp. *tabacina*[J]. *Crop Protection*, 2003, 22(2): 405 ~ 413.
- [4] Hewitt G. New modes of action of fungicides[J]. *Pesticide Outlook*, 2000, 11: 28 ~ 32.
- [5] Kunz W, Schurter R, Maetzke T. The chemistry of benzothiadiazole plant activators[J]. *Pestic Sci*, 1997, 50: 275 ~ 282.
- [6] Kessmann H, Staub T, Ligon J, et al. Activation of systemic acquired disease resistance in plants[J]. *Eur J Plant Pathol*, 1994, 100: 359 ~ 369.
- [7] Kessmann H, Staub T, Hofmann C, et al. Induction of systemic acquired disease resistance in plants by chemicals[J]. *Ann Rev Phytopathol*, 1994, 32: 439 ~ 459.
- [8] 周学良,朱良天. 精细化学品大全农药卷[M]. 杭州:浙江科学技术出版社, 2000. 337 ~ 338.
- [9] Sonnemann I, Finkhaeuser K, Wolters V. Does induced resistance in plant affect the belowground community[J]. *Applied Soil Ecology*, 2002, 21: 179 ~ 185.
- [10] Scarponi L, Buonaurio R, Martinetti L. Persistence and translocation of a benzothiadiazole derivative in tomato plants in relation to sys-

- temic acquired resistance against *Pseudomonas syringae* pv *tomato*[J]. *Pest Manag Sci*, 2001, 57: 262 ~ 268.
- [11] Franco G. Systemic acquired resistance in crop protection: from nature to a chemical approach[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(16): 4487 ~ 4503.
- [12] Jung E H, Jung H W, Lee S L, et al. Identification of a novel pathogen-induced gene encoding a leucine-rich repeat protein expressed in phloem cells of *Capsicum annuum*[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2004, 1676: 211 ~ 222.
- [13] Tomlin C D S. *The Pesticide Manual*[M]. London: BCPC, 2004. 9 ~ 10.
- [14] Tosi L, Zizzerini A. Interactions between *Plasmopara helianthi*, *Glomus mosseae* and two plant activators in sunflower plants[J]. *Eur J Plant Pathol*, 2000, 106: 735 ~ 744.
- [15] Heil M. The ecological concept of costs of induced systemic resistance (ISR)[J]. *Eur J Plant Pathol*, 2001, 107: 137 ~ 146.
- [16] Rajapakes S, Miller Jr. J C. Method for studying vesicular-arbuscular mycorrhizal root colonization and related root physical properties [A]. *Methods in Microbiology*[C]. London: Academic Press, 1992. 301 ~ 316.
- [17] Sauerborn J, Buschmann H, Ghiasvand G K, et al. Benzothiazole activates resistance in sunflower (*Helianthus annuus*) to the root-parasitic weed *Orobancha cumana*[J]. *Phytopathology*, 2002, 92(1): 59 ~ 64.
- [18] Hideo I, Yasunori T, Takeshi H, et al. Induced resistance of acibenzolar-S-methyl (CGA245704) to cucumber and Japanese pear disease[J]. *Eur J Plant Pathol*, 1999, 105: 77 ~ 85.
- [19] Heil M. Ecological costs of induced resistance[J]. *Curr Opin Plant Biol*, 2002, 5: 1 ~ 6.

Plant Activator Benzothiadiazole (BTH)

FAN Zhi-jin¹, LIU Xiu-feng¹, AI Ying-wei², LIU Feng-li¹,
ZHANG Yong-gang¹, CHEN Jun-peng¹

(1. State Key Laboratory of Elemento Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071;

2. College of Life Science, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan)

Abstract: The conception and the basic characteristics of plant activators are summarized in this paper. Benzothiadiazole (BTH) wholly has these basic characteristics, and it is a typical plant activator which has been developed best. BTH's basic characteristics, reaction mechanism, usage method, application range, chemical synthesis method and environmental behaviour are introduced in detail. The application prospects and the problems in usage of plant activators are also analyzed in this paper.

Key words: Plant activator; Induced systemic resistance; Acibenzolar-S-methyl

(编辑 刘 刚)