

植物中防御相关物质苯并噁嗪类的研究进展

王颖^{1,#}, 梅馨月^{1,2,#}, 刘屹湘^{2,3}, 杜飞^{2,3}, 杨敏^{2,3,*}, 祖艳群^{1,*}

¹云南农业大学资源与环境学院, 昆明650201

²云南农业大学农业生物多样性与病虫害控制教育部重点实验室, 昆明650201

³云南农业大学云南生物资源保护与利用国家重点实验室, 昆明650201

[#]并列第一作者

^{*}共同通信作者: 杨敏(meixinyuemm123@126.com)、祖艳群(zuyanqun@qq.com)

摘要: 苯并噁嗪类(BXs)化合物是禾本科中广泛存在的一类与防御相关的次生代谢物, 主要为苯并噁嗪酮和苯并噁唑啉酮两大类。该类物质以不同的形式存在于植物的不同组织, 参与植物的各种防御反应, 帮助植物抵抗生物和非生物胁迫。本文综述了BXs的合成与分布、提取和鉴定、诱导影响因子以及多重防御功能。近期的研究表明, BXs除了具有杀虫、抗病、化感等作用外, 还能络合金属离子并作为信号因子参与调节其他防御反应, 如影响根食动物取食, 调控开花时长和生长素代谢, 调控根际微生物群落等。对BXs结构和功能的全面了解, 有助于将该类物质开发成为新型环境友好型的抗有害生物的化合物, 同时挖掘更多与BXs防御功能相关的基因, 为农田系统有害生物防治和可持续发展增添新思路 and 方向。

关键词: 苯并噁嗪; 结构多样; 防御反应; 多重功能

Research progress of benzoxazinoids as defense related substances in plants

WANG Ying^{1,#}, MEI Xinyue^{1,2,#}, LIU Yixiang^{2,3}, DU Fei^{2,3}, YANG Min^{2,3,*}, ZU Yanqun^{1,*}

¹College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

²Key Laboratory for Agro-Biodiversity and Pest Control of Ministry of Education Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

³State Key Laboratory for Conservation and Utilization of Bio-Resources in Yunnan, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

[#]Co-first authors

^{*}Co-corresponding authors: Yang M (meixinyuemm123@126.com), Zu YQ (zuyanqun@qq.com)

Abstract: Benzoxazinoids (BXs) are regarded as a class of secondary metabolites of general defense in Poaceae, mainly including two classes: benzoxazolinones and benzoxazinones. These compounds exist in different parts of plant with different structures and participate in various defending responses to tolerate biotic and abiotic stresses. This review summarized the synthesis and distribution, extraction and identification, inducing factors and multiple defending functions of BXs. Except insecticidal, antimicrobial and allelopathic activities, their biological functions have been recently much further elucidated in chelating metal ion and acting signaling molecules to regulate other defending responses, such as affecting the feeding of root herbivores, regulating flowering time and auxin metabolism, modulating rhizosphere microbial

收稿 2020-08-26 修定 2021-03-08

资助 国家自然科学基金(31600346和31972328)、云南省农业联合专项(2017FG001-052和2018FG001-046)。

communities. Investigating the structure and function of BXs, would help to develop them into the new Environmentally-friendly anti-microbial compounds. Meanwhile, exploring more defense-related genes of BXs, would be a new clue and direction for future research in pest control and sustainable development of agricultural systems.

Key words: benzoxazinoids; structural diversity; defense responses; multiple function

苯并噁嗪类化合物(benzoxazinoids, BXs)是一类广泛存在于禾本科中的次生代谢产物。其中丁布(2,4-二羟基-7-甲氧基-1,4-苯并噁嗪-4-酮, DIMBOA)及其降解产物门布(6-甲氧基苯并噁唑啉-2-酮, MBOA)是研究最为广泛的苯并噁嗪类物质。由于其结构具有多样性, 本文参考Wouters等(2016b)的文献使用苯并噁嗪类(BXs)一词来指代苯并噁嗪酮[含2-羟基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-单骨架的葡萄糖苷和相应的苷元]及其降解产物苯并噁唑啉酮。最常见的天然产生的BXs结构以及其缩略语如表1所示。苯并噁嗪类化合物最早在黑麦、小麦、玉米等禾本科植物中被发现(Wahlroos和Virtanen 1959; Virtanen等1955)。随后在毛茛科(Ranunculales)、爵床科(Acanthaceae)、荷包花科(Calceolariaceae)、车前科(Plantaginaceae)和唇形科(Lamiaceae)中也发现该类物质的存在(表2) (Adhikari等2015; Niemeyer 2009; Frey等2009; Sicker等2000)。从发现该物质以来, BXs作为防御化合物在保护植物抵抗逆境方面展现出了巨大的潜力, 如抵御各种生物胁迫及化感作用的研究等(Pedersen等2017; Niemeyer 2009)。同时, 由于禾本科作物小麦(*Triticum aestivum*)和玉米(*Zea mays*)等在农业上的重要性, 这一植物家族的化合物成为我们关注的重点。近年来随着基因组学技术水平的发展和多学科的融合, 对BXs相关基因及其功能、BXs代谢等有了进一步的认识。因此, 本文将从BXs的合成与分布、提取与检测、以及生物功能几方面进行综述, 探索其潜在的应用前景。

1 BXs的生物合成与分布

由于具有丰富的遗传资源, 玉米被认为是研究BXs生物合成途径、关键酶和相关基因功能的主要模式作物(Meihls等2013; Frey等2009) (图1)。该

合成途径是从植物色氨酸代谢途径中分支出来的, 其前体是吲哚-3-磷酸甘油。第一步反应发生在叶绿体中, 由与色氨酸合成酶的 α 亚基具有同样活性的BX1催化吲哚-3-磷酸甘油, 合成吲哚(Frey等1997)。产生的吲哚在内质网中被CPY71C亚家族一系列的细胞色素P450单氧化酶(BX2~BX5)连续催化氧化, 形成具有简单功能的丁布脱甲氧基衍生物DIBOA (Tzin等2017; Frey等1997)。此后, 为了降低有毒中间体DIBOA的反应性以减少自毒作用, 2种UDP-葡萄糖基转移酶BX8和BX9在细胞质中对其进行糖基化, 产生稳定且毒性较低的DIBOA-Glc (Frey等1997)。细胞质中DIBOA-Glc会进一步反应, 先后被BX6 (2-oxoglutarate-dependent dioxygenase, 2-ODD, 一种2-戊二酸依赖型双加氧酶)和BX7 (O-methyl-transferase, OMT, 一种O-甲基转移酶)氧化和甲基化, 生成DIMBOA-Glc (Jonczyk等2008)。随后4个甲氧基转移酶(BX10~BX12, BX14)将DIMBOA-Glc转化为HDMBOA-Glc, 但BX14不同于其他三个酶, 它是催化DIM₂BOA-Glc转化为HDM₂BOA-glc所必需的(Handrick等2016; Meihls等2013)。此外, 在DIM₂BOA-Glc生物合成过程中, BX13能将DIMBOA-Glc催化合成TRIMBOA-Glc, 之后BX7催化的OMT步骤重复进行(Handrick等2016)。

研究发现控制BXs合成的核心基因*Bx*在玉米中形成一个生物合成簇, 其中*ZmBx1~ZmBx8*基因位于4号染色体上(Zheng等2015), 最近发现的*ZmBx10~ZmBx12*、*Bx13*和*Bx14*位于玉米1号和2号染色体(Meihls等2013)。这是首次揭示了植物中存在调控植物特殊代谢途径的“生物合成基因簇(biosynthetic cluster)”, 为后续发现其他的“生物合成基因簇”提供了重要的基础(Nützmann等2016; Wise-caver等2017)。Bx基因的起源与功能分析表明, 控

表1 BXs结构以及常用的缩略语
Table 1 Structure and commonly used abbreviations of BXs

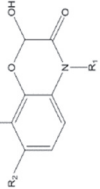
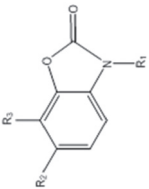
分类	缩写	化学名称	R1	R2	R3
苯并噁唑酮 (benzoxazinones) 	内酰胺	2-羟基-2H-1,4-苯并噁唑-3(4H)-酮	H	H	H
	HBOA	2-7-二羟基-1,4-苯并噁唑-3-酮	H	OH	H
	HMBOA	2-羟基-7-甲氧基-2H-1,4-苯并噁唑-3(4H)-酮	H	OCH ₃	H
	HM ₃ BOA	2-羟基-6-7-二甲氧基-(2H)-1,4-苯并噁唑-3(4H)-酮	H	OCH ₃	OCH ₃
	DIBOA	2,4-二羟基-1,4-苯并噁唑-3-酮	OH	H	H
	TRIBOA	2,4,7-三羟基-1,4-苯并噁唑-3-酮	OH	OH	H
	DIMBOA	2,4-二羟基-7-甲氧基-1,4-苯并噁唑-4-酮	OH	OCH ₃	H
	TRIMBOA	2,4,7-三羟基-8-甲氧基-1,4-苯并噁唑-3-酮	OH	OH	OCH ₃
	DIM ₂ BOA	2,4-二羟基-7,8-二甲氧基-1,4-苯并噁唑-3-酮	OH	OCH ₃	OCH ₃
	4-O-Me-DIBOA	2-羟基-4-甲氧基-1,4-苯并噁唑-3-酮	OCH ₃	H	H
甲基衍生物	HDMBOA	2-羟基-4,7-二甲氧基-1,4-苯并噁唑-3-酮	OCH ₃	OCH ₃	H
	HDM ₂ BOA	2-羟基-4-7,8-三甲氧基-1,4-苯并噁唑-3-酮	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
	BOA	2-苯并噁唑啉-2(3H)-酮	H	H	H
	MBOA	6-甲氧基-苯并噁唑啉-2-酮	H	OCH ₃	H
	M ₂ BOA	6,7-二甲氧基-1,3-苯并噁唑-2-酮	H	OCH ₃	OCH ₃
		2-羟基-2H-1,4-苯并噁唑-3(4H)-酮	H	OCH ₄	OCH ₄
苯并噁唑啉酮 (benzoxazolinones) 					

表2 BXs的主要来源
Table 2 Main sources of BXs

分类	缩写	禾本科	爵床科	荷包花科	车前科	唇形科	毛茛科
苯并噁嗪酮	HBOA	√	√	√	√	√	
	DHBOA	√	√	√		√	
	HMBOA	√	√		√		
	HM ₂ BOA	√					
	DIBOA	√	√	√	√	√	√
	TRIBOA	√	√				
	DIMBOA	√	√		√		
	TRIMBOA	√					
	DIM ₂ BOA	√					
	4-O-Me-DIBOA	√					
	HDMBOA	√					
	HDM ₂ BOA	√					
苯并噁唑啉酮	BOA	√	√	√	√		√
	MBOA	√	√		√		
	M ₂ BOA	√					

禾本科数据参考Niemeyer (2009)文献, 爵床科数据参考Baumeler等(2000)文献, 荷包花科数据参考Bravo等(2005)文献, 车前科数据参考Pratt等(2005)文献, 唇形科数据参考Alipieva等(2003)文献, 毛茛科数据参考Ozden等(1992)文献。

制BXs生物合成的第一个基因*Bx1*, 在单子叶植物中是单系起源, 但在单子叶植物和双子叶植物中是各自独立进化的(Hannemann等2018)。而控制BXs生物合成的第二组基因(*Bx2~Bx5*)在结构上具有高度同源性, 但其编码的CYP71家族蛋白具有高度的底物特异性, 这很可能是一个共同祖先基因复制后新功能化的结果(Frey等2009)。近年来随着对BXs与病虫害的互作研究的探索, 对BXs的合成产物与相关基因有了进一步的发现。4个与甲氧基转移酶相关的基因(*Bx10~Bx12*、*Bx14*)接连被发现参与DIMBOA-Glc转化为抗虫活性更强的HDMBOA-Glc的步骤, 帮助玉米更好且更快速地抵御鳞翅目昆虫的侵害(Tzin等2015, 2017); 参与DIM₂BOA-Glc生物合成的*Bx13*被证实与*Bx6*同源, 且催化合成的产物TRIMBOA-Glc与*Bx6*的产物TRIBOA-Glc功能相似(Handrick等2016)。这部分基因的发现揭示了植物与昆虫之间可能存在长期协同进化的现象。

类似于植物中硫苷、氰苷和环烯醚萜苷等需要被激活的双组分防御系统(Pentzold等2014), 植物中的BXs以糖苷形式稳定存在, 依赖于水解酶在时间和空间上的激活。玉米叶片代谢产物的MAL-

DI-MS成像研究发现DIMBOA-Glc和HMBOA-Glc定位于液泡中(Kohler等2015)。而其水解酶β-葡萄糖苷酶的亚细胞分布存在物种差异, 小麦和黑麦中糖苷酶主要分布在细胞壁和细胞质中, 而玉米中糖苷酶主要分布在质体和前质体中(Hannemann等2018; Nikus等2001)。稳定的葡萄糖苷和其相对应的水解酶在植物体内存在于不同的部位, 因此在完整的组织中通常不发生反应。当植物受到逆境胁迫或细胞破裂时, BXs-Glc与β-葡萄糖苷酶接触水解, 脱去糖苷, 释放出有毒的BXs用于自身防御(Fall和Solomon 2011)。在植物体外, 这些苯并噁嗪酮会受到环境中pH值和温度的影响迅速转化为相应的苯并噁唑啉酮BOA和MBOA等(Ozaki和Kato-Noguchi 2016)。苯并噁唑啉酮BOA和MBOA在无菌条件下很稳定, 但在土壤中会通过微生物作用发生氨基酚转化进一步降解为氨基苯噁嗪酮2-氨基-3-H-苯噁嗪-3-酮(APO)、2-乙酰氨基-3-H-苯噁嗪-3-酮(AAPO)、9-甲氧基-2-氨基-3-H-苯噁嗪-3-酮(AMPO)和2-乙酰氨基-9-甲氧基-2-氨基-3-H-苯噁嗪-3-酮(AAMPO) (Schulz等2013)。体外的苯并噁嗪类化合物依旧具有生物活性, 并通过影响根际微生物潜在的影响下一代植物(Hu等2018)。

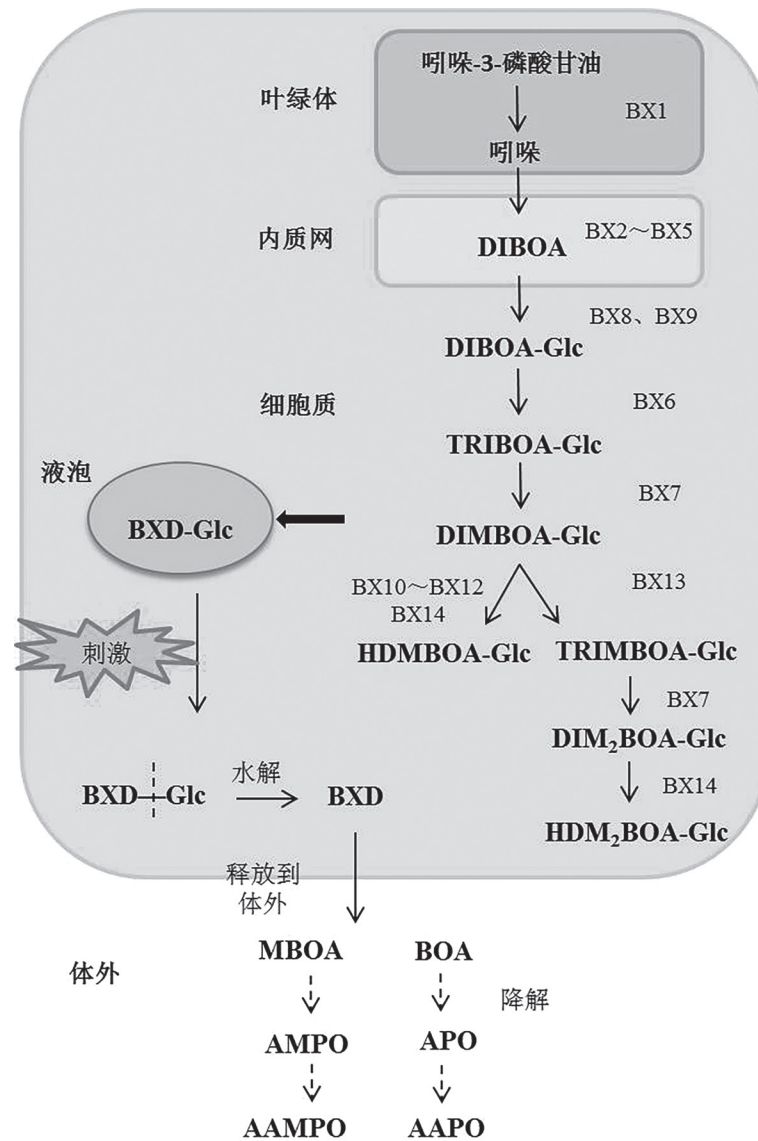


图1 玉米中苯并噁嗪类化合物的生物合成过程

Fig. 1 Biosynthesis process of benzoxazinoids in maize

2 BXs的提取与检测

β -葡萄糖苷酶的高活性和BXs葡萄糖苷的不稳定性使得天然样品中BXs的提取和定量分析难度较大。在提取过程中,一旦植物材料被机械破坏,BXs葡萄糖苷就会迅速被 β -葡萄糖苷酶水解。此外,这些糖苷还会基于原始材料的差异以不同的速率自发降解为苯并噁唑啉酮(Ozaki和Kato-Noguchi 2016)。通常,不同的提取方法会产生不同的产物,最常用的萃取剂是水和甲醇(表3)。

具体方法有3种。(1)水提取法:直接用水萃取,然后在室温下孵育并加热,可使BXs糖苷水解,并进一步降解为苯并噁唑啉酮。而将水用磷酸或盐酸酸化至pH=3后萃取则产生更稳定的BXs糖苷(Cambier等2000)。(2)甲醇提取法:用沸腾的甲醇萃取或在液氮下研磨,然后用甲醇和酸化水萃取,可以有效避免糖苷的酶促水解,并使BXs糖苷成为萃取的主要化合物(Stochmal等2006; Oikawa等2002)。但后期研究发现,快速冷冻并不能完全消

表3 BXs的提取与检测方法
Table 3 Extraction and detection methods of BXs

方法	提取对象	检测方法	色谱柱	流动相	参考文献
水提取法 甲醇提取法	玉米	HPLC-APCI-MS-MS2	C18	A: 水, B: 甲醇	Cambier等2000
	玉米	HPLC-APCI-MS-MS2	C18	A: 水, B: 甲醇	Cambier等2000
	小麦	LC-DAD	Synergi MAX-RP 80A	A: 水, B: 甲醇	Eljarrat等2004
其他方法 离子液体提取法 甲醇+水提取法	小麦	LC-ESI-MS	BDS Hypersil C18	A: 水/甲醇(9:1), B: 甲醇	Stochmal等2006 Pedersen等2017 Li等2015 Meihls等2013
		LC-ESI-MS	BDS Hypersil C19	A: 水/甲醇(9:2), B: 甲醇	
		LC-DAD	Synergi MAX-RP 80A	A: 水, B: 水/乙腈(6:4)	
		LC-DAD	LiChrospher 100 RP-18	A: 水, B: 甲醇	
	玉米	HPLC-DAD	Synergi MAX-RP C12	A: 水, B: 乙腈	Hu等2018
	玉米	HPLC-MS	RP-80A	A: 水, B: 乙腈	
	玉米	HPLC	C18	A: 水, B: 甲醇	
	玉米	UHPLC-MS	Acquity BEH C18	A: 水, B: 乙腈	
	玉米	UHPLC-MS	BEH C18	A: 水, B: 乙腈	
	玉米、根际土	UHPLC-ESI-MS	Acquity BEH C18	A: 水, B: 乙腈	

除β-葡萄糖苷酶的影响, 即便随后采用冷冻储存和冷冻干燥等方法收效甚微(Pedersen等2017)。(3)其他方法: 采用离子液体(ILs)替代水并结合超声/微波辅助提取(UMAE)的方法可提高DIBOA和MBOA的提取效果(Li等2015)。将甲醇和水1:1混合, 并加入0.1%甲酸可以有效避免糖苷的水解, 成为近些年来提取BXs糖苷最常用的方法(Hu等2018; Kohler等2015; Meihls等2013)。

BXs的检测和定量可以通过不同的技术实现。最早分离和鉴定BXs的方法是薄层色谱法(TLC)(Garcia等1998)和Fe(III)络合的比色法(Long等1974), 但是分离能力很低、特异性较差。随后开发了气相色谱-质谱联用法(GC-MS)和液相色谱-紫外光谱法(LC-UV), 同时为了提高检测的选择性和灵敏度, 开始选择与不同的检测器联用, 如二极管阵列检测器(DAD)和质谱检测器(MS) (Eljarrat等2004; Eljarrat和Barcelo 2001; Wu等2000)。近些年的研究选用C18色谱柱的超高效液相色谱法(UHPLC), 大大缩短了检测时间并提高了仪器的检测限(Bruijn等2016)。采用液相色谱-电喷雾串联质谱法(UHPLC-ESI-MS)还可用于定量检测土壤中微量BXs化合物(Hu等2018)。

3 BXs在植物体内的动态变化

在植物中BXs的含量并不是恒定的, 它会随着植物的生长发育阶段以及外界条件的不同而发生变化, 大致分为组成型和诱导型两种(Cambier等2000)。组成型BXs主要由植物的遗传与发育变化影响, 而诱导型BXs会受到生物因子(病虫害侵染和邻近植物化感)和非生物因子(物理因子和化学诱导剂)的影响。

3.1 遗传与发育变化

组成型BXs的种类和分布会随着植物种类、品种和生长发育而变化。如黑麦中DIBOA-Glc是主要成分(Copaja等2006); DIMBOA-Glc和HDMBOA-Glc在玉米、小麦、黑麦和薏苡中都有, 但分布不同; DIMBOA-Glc是小麦和玉米地上部分的主要成分(Oikawa等2002), 而HDMBOA-Glc是玉米地下部的主要成分(Handrick等2016); 以BXs的总量来看, 玉米和薏苡中含量高于其他种类(Copaja等2006)。

玉米是杂种优势利用最广泛的农作物,不同品种玉米自交系之间存在很大的基因序列差异(Sun等2018; 邵晓宇等2017)。对26个不同品种的玉米自交系中BXs的测定表明,同一自交系叶和根的BXs种类和含量存在很大的差别,且2种组织类型之间的BXs含量相关性很小(Handrick等2016; Meihls等2013)。对2个常见玉米自交系B73和Mo17的比较中发现,调节*Bx1*基因的4个转录因子差异造成Mo17幼苗较B73幼苗组成型DIMBOA-Glc的含量更高(Song等2017)。玉米和墨西哥类蜀黍(*Zea mays* ssp. *parviglumis*)重组自交系群体的分析发现,随着玉米向更温暖区域种植, *Bx12*基因的表达更显著,从而导致玉米幼苗HDMBOA-Glc含量更高(Wang等2018)。

BXs的含量还会随着植物的生长发育阶段以及部位的不同而发生变化。在玉米的研究发现玉米的整个生长期都能合成并积累BXs,但株龄对BXs的含量有影响(Cambier等2000)。干种子中一般不存在BXs,萌发后的幼苗体内会大量合成BXs,苗期阶段玉米中DIMBOA浓度显著超过其体内总色氨酸浓度20倍(Frey等1997);随着植株的生长, BXs的含量通常在两叶期达到巅峰,并随着植物的衰老而逐渐下降(Kohler等2015)。Wouters等(2016a)研究叶龄对玉米叶片组成型BXs含量发现同一植株上新叶的BXs含量要高于老叶。刘小红(2003)研究玉米不同部位中DIMBOA的分布发现黄化苗>正常苗,地上部含量>地下部,茎秆>叶片,叶片尖部>叶片基部,叶片细胞中液泡>其它细胞器中,叶片边缘叶脉>叶片中心叶脉。Ding等(2015)的研究也证实地上部分BXs的含量随着玉米的生长发育而降低,但根部含量相对稳定,不随植株的年龄而变化。已有学者对这一现象做了相应解释,如植物生长或叶片膨胀造成的稀释效应(Cambier等2000), BXs途径的底物有效性不同或者植物中存在差异分解代谢和差异运输等(Kohler等2015)。但植物体内BXs的具体分配机制还未有定论。

3.2 环境诱导变化

3.2.1 生物因子

成熟植株的叶片中BXs的含量相对较低,但在病原体和害虫侵染时,可诱导BXs的合成(Maag等2016; Ahmad等2011; Huffaker等2011)。Bucker和

Grambow (1990)首次报道了小麦秆锈病菌(*Puccinia graminis* f. sp. *tritici*)侵染小麦后能增加DIMBOA-Glc的合成。随后的研究发现玉米大斑病菌(*Exserohilum turcicum*)、玉米小斑病菌(*Bipolaris maydis*)、黑粉菌(*Ustilago maydis*)等病原菌的侵染能激活茉莉酸(jasmonic acid, JA)和水杨酸(salicylic acid, SA)信号途径,引起玉米组织内BXs含量的上升(贾慧等2014; Huffaker等2011, 2013; Oikawa等2004)。一些非致病菌对BXs在组织中的含量也具有诱导作用。例如,丛枝菌根真菌(*Glomus mosseae*)在玉米根系定殖后能启动JA信号防御并诱导DIMBOA合成相关基因*Bx9*的表达上调(Song等2011),玉米叶片在非致病菌链格孢菌(*Alternaria alternata*)接种后也会诱导HDMBOA-Glc在叶片内的积累(Oikawa等2004)。除了病原菌,一些害虫取食会诱导BXs的合成和相关基因的表达。研究发现,采用咀嚼方式进食的害虫会破坏植物组织,促成水解酶与BXs-Glc的相遇,激活BXs防御,如玉米螟幼虫摄食诱导了玉米茎中HDMBOA的升高(Dafoe等2011);甜菜夜蛾取食玉米(自交系B73)后引起*Bx10*和*Bx11*的表达和HDMBOA的累积等(Tzin等2017)。而蚜虫采用穿刺和吮吸的进食方式虽然可通过躲避与植物葡糖苷酶接触而避免BXs-Glc活化,但会诱导BXs触发胼胝质沉积,成为蚜虫难以侵染的另一道防线(Maag等2015; Pentzold等2014)。

除了病虫害的诱导,相邻种植的植物通常也会通过根系发生诱导作用,从而影响邻近植物的生化反应(谢究等2019; Chen等2012)。如在辣椒与玉米的间作系统中,健康和感病的辣椒根系分泌物均能诱导玉米体内JA和SA相关基因的表达并促进DIMBOA和MBOA含量的上升(Ding等2015)。Kong等(2018)将小麦与多种杂草或自身共同栽培时发现,小麦根中DIMBOA浓度随着邻近植物种植密度的增加而上升,表明同种和异种邻近植物的存在可以以密度依赖的方式诱导DIMBOA的响应。刘国伟等(2011)通过土培和根系分隔实验研究发现鸡眼草、萝卜、大豆、苘麻和田皂角可诱导小麦DIMBOA浓度升高70%以上。

3.2.2 非生物因子

光、温度和湿度等物理因子和化学诱导剂等会

对植物BXs的合成产生影响。研究证实植株DIMBOA的浓度受生长环境条件影响显著,在紫外辐射、避光处理、机械损伤、温度处理或水分胁迫下其含量明显增加(冯远娇等2010)。早期的研究发现,玉米组织在不同温度、不同冷冻时间下对DIMBOA-Glc转化成DIMBOA有一定的影响,在一定范围内温度越低,对植株组织破坏性越大,因此转化成DIMBOA的量越多(唐德志和葛永红1981)。一些化学诱导剂,如植物生长调节剂等有机化合物和一些无机化合物也可引起BXs的变化。如JA对小麦玉米等作物中HDMBOA-Glc和DIMBOA的诱导有正调节作用,且对非处理部位也有诱导效应(Oikawa等2001;冯远娇等2007)。SA、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和氯化铜(CuCl_2)可以诱导小麦幼苗地上部DIMBOA浓度变化(赵媛2005)。黑麦草内酯[(-)-loliolide]和木犀草素(luteolin)以剂量依赖性方式引发小麦DIMBOA的产生,特别是黑麦草内酯低浓度下可显著诱导DIMBOA合成(Kong等2018)。

4 BXs植物体内的多重功能

较多学者的研究已阐明BXs具有杀虫、抗病及化感等多种作用,并已得到详细的论述(Wouters等2016b; Schulz等2012; Ahmad等2011)。如BXs能作用于多种农业害虫,通过直接毒性或厌食效应来抵御蚜虫、斜纹夜蛾和玉米螟等侵害(Maag等2016; Tzin等2017)。而DIMBOA对病原真菌小麦赤霉病菌和玉米大、小斑病菌的菌丝生长和孢子萌发有明显抑制作用(Ahmad等2011; Ding等2015; 刘小红2003);对细菌青枯病菌也有抑制生长、减少生物膜形成和抑制细菌周期性集群活动的作用(Guo等2016)。BXs还有一定的植物毒性,能降低许多杂草反枝苋(*Amaranthus retroflexus*)和马齿苋(*Portulaca oleracea*)的萌发、生长和发育(Tabaglio等2008; Schulz等2012),抑制小球藻的生长等(Bravo和Lazo 1996)。最近的研究对功能的描述有了进一步的认识,如螯合金属离子、充当信号因子影响根食害虫的取食、开花时长和生长素代谢和调控根际微生物群落(Cotton等2019; Kudjordjie等2019; Zhou等2018; Niculaes等2018)。

4.1 与金属离子的结合

玉米根系分泌物中的DIMBOA被认为比有机酸还具有更强的络合金属的能力,尤其对三价离子的络合(Niculaes等2018; Hiriart等1985; Dabed等1983)。之前的研究发现DIMBOA可以通过植物分泌到根际并与Fe(III)结合,并将这些铁络合物按照植物的需求比例由根系吸收并运输到地上部(Petho 2002)。还有学者发现铝胁迫下耐铝玉米品种根尖的DIMBOA含量高于铝敏感品种,并通过体外荧光淬灭实验观察到 Al^{3+} 与DIMBOA结合(Poschenrieder等2005)。近年的一系列研究也表明根系分泌BXs是玉米抵御铝毒害的一种有效策略。如聚类分析显示耐铝型玉米品种在铝胁迫下根系分泌BXs的能力显著高于铝敏感型品种(唐新莲等2015);外源SA和铝胁迫会诱导玉米根系分泌更多的DIMBOA和MBOA从而减轻铝毒害(Zhao等2019)。近年来有关BXs螯合金属的报道有限,但此功能已引起关注,进一步研究螯合机理可为禾本科根系分泌BXs抵御重金属胁迫提供新思路。

4.2 充当信号因子影响根食动物取食

BXs可充当信号因子影响根食害虫的取食。食根动物(root herbivores)受到植物化学防御物质的影响,利用根挥发物和分泌物对寄主进行定位和觅食(Robert等2013)。研究发现一些专食性食草动物常常被它们所偏爱的寄主植物的防御代谢产物所吸引。以玉米根为食的西方玉米根虫(*Diabrotica virgifera virgifera*)幼虫,会利用BXs作为化学信号,定位更有营养的冠根作为取食点(Handrick等2016)。还有些专食性的害虫进化出一种有趣的防御策略,他们会选择并利用寄主植物防御化学物质来抵御掠食者。在西方玉米根虫中就发现了这种类似的现象,它可以隔离对自身有毒的HDMBOA-Glc并激活这种代谢物形成MBOA,来抵抗病原线虫及其共生细菌的侵染(Robert等2017)。然而食根动物对于土壤中BXs及其代谢物感知的浓度范围还未有定论,未来应加强此方面的研究。

4.3 调节开花时间和生长素代谢

BXs还可能对开花时间有一定的调控作用。研究发现热带玉米品种的幼苗HDMBOA-Glc含量高于温带玉米品种。玉米和墨西哥类蜀黍重组自交

系群体的分析表明, 随着玉米向更温暖区域种植, *Bx12* 基因的表达更显著, 从而导致玉米幼苗HDM-BOA-Glc含量更高(Wang等2018)。而在玉米地方品种基因分析中*Bx12*被认为是影响玉米雄蕊和雌蕊开花时间的位点(Romero等2017)。然而BXs尚未被确定是否为植物开花的直接调节因子, *Bx12*在调节玉米开花时间方面的作用可能是间接的。例如, DIMBOA-Glc和HDMBOA-Glc的相对丰度可能对植物生长速率有不同的影响。再者, 随着玉米向更温暖的地区种植, 对草食动物抗性的选择也可能导致玉米品种基因的变化。

另外, 类似于拟南芥中的吲哚硫苷分解产物(glucosinolates, GS), BXs及其分解产物与生长素信号调节有关(Katz等2015)。早期对燕麦、蒂莫西草、苋菜和豌豆进行的试验表明, 外源添加DIMBOA和MBOA会影响生长素诱导的生长(Nakajima等2001; González和Rojas 1999), 但对于这一现象的机理还不够了解。近期在玉米中发现了编码生长素调节蛋白的基因*ZmAuxRPI*促进生长素(indole-3-acetic acid, IAA)的合成但抑制BXs的合成。IAA和BXs拥有共同的前体吲哚-3-磷酸甘油(indole-3-lycerolphosphate, IGP), 玉米正常生长时, *ZmAuxRPI*表达量高, IGP流向IAA的合成; 玉米被病原菌感染时, *ZmAuxRPI*表达量低, IGP流向BXs的合成(Ye等2019)。BXs和GS在功能上的高度相似已经引起了关注, 未来应进一步深入研究证实BXs在调节植物生长发育中的作用。

4.4 调控根际微生物

根系分泌的BXs可通过调控土壤微生物群落变化从而诱导植物-土壤反馈调节抵抗病原微生物。根际微生物被认为是植物的第二基因组, 在帮助植物获取养分、促进生长和抵御生物和非生物胁迫过程中发挥着重要作用(庞志强和余迪求2020)。近年的研究表明植物通过其根部产生和分泌各种代谢物, 在根际选择性地刺激并招募有利于植物生长的有益微生物群落(Sasse等2017; Reinhold-Hurek等2015)。在这些代谢物中, BXs被发现可以作为信息化学物质或植物防御信号因子调节植物与际微生物间的相互作用(Cotton等2019)。玉米根系分泌物中检测到的BXs主要是DIMBOA。研究

发现, 对植物有益的土壤细菌恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)在根际会被DIMBOA所吸引, 快速定殖并诱导玉米启动茉莉酸信号防御(Neal和Ton 2014; Neal等2012), 但尚不清楚叶面防御启动是否涉及BXs从根到叶的运输。DIM-BOA还会自发地转化为更稳定的MBOA, 并且也有相似的效果。研究表明, MBOA对根际土壤微生物结构中真菌丰富度的影响大于细菌, 并且会通过对土壤中相关微生物群落结构的调节, 影响下一代植物的防御能力(Kudjardjie等2019; Hu等2018)。此外, 玉米根际的MBOA还能影响玉米根叶甲幼虫的生长发育和降低根际寄生线虫数量(Zasada等2007, 2005)。因此, BXs在根际微生物的动态变化过程中具有一定的调控作用。

5 小结与展望

BXs凭借自身独特的结构和功能, 成为一种天然的、具有多用途的防御功能化合物。在植物和植物、植物和昆虫、植物和微生物、植物和土壤的相互作用中扮演重要角色。在生物合成方面, 对编码*Bx*合成途径基因簇的分析, 为今后系统挖掘多个植物基因组以发现新的酶、途径和化学成分提供了重要思路, 有助于对天然活性产物的开发。此外, 植物BXs防御系统是一种双组份防御系统, 其抗病虫活性主要受BXs的分布和 β -葡萄糖苷酶活性的影响, 因此重现食草动物啃食和病原体侵染在植物中遇到的BXs的组织特异性分布及其互作过程是非常有价值的。再者, 尽管BXs在抗病虫害方面已表现出较优的活性, 但长期共同进化使得一些动物和微生物已能够通过代谢吸收等策略避免自然产生的BXs影响(Wouters等2016a), 因此如何修饰化合物结构保持或增强活性成为今后需解决的关键问题之一。最后, 近年来有关BXs的多种潜在功能接连被发现, 如调节开花时间、调控生长素代谢和螯合金属离子等(Zhou等2018; Wouters等2016b), 尤其是BXs作为信号因子对根际微生物的调控从而诱导地上部防御反应成为最近研究的热点, 但对BXs在土壤中扩散的浓度测定及其活性示踪的实验设计问题还有待加强。因此, 未来需要多学科的融合以进一步了解BXs这类化合物的产

生条件、表达规律、作用机制及与植物正常生命活动的关系从而更有效的提高农业生态系统的稳定性, 为发展绿色农业添砖加瓦。

参考文献(References)

- Adhikari KB, Tanwir F, Gregersen PL, et al (2015). Benzoxazinoids: Cereal phytochemicals with putative therapeutic and health-protecting properties. *Mol Nutr Food Res*, 59 (7): 1324–1338
- Ahmad S, Veyrat N, Gordon-Weeks R, et al (2011). Benzoxazinoid metabolites regulate innate immunity against aphids and fungi in maize. *Plant Physiol*, 157 (1): 317–327
- Alipieva KI, Taskova RM, Evstatieva LN, et al (2003). Benzoxazinoids and iridoid glucosides from four *Lamium* species. *Phytochemistry*, 64 (8): 1413–1417
- Baumeler A, Hesse M, Werner C (2000). Benzoxazinoids-cyclic hydroxamic acids, lactams and their corresponding glucosides in the genus *Aphelandra* (*Acanthaceae*). *Phytochemistry*, 53 (2): 213–222
- Bravo HR, Copaja SV, Figueroa-Duarte S, et al (2005). 1,4-benzoxazin-3-one, 2-benzoxazolinone and gallic acid from *Calceolaria thyrsiflora* Graham and their antibacterial activity. *Z Naturforsch C*, 60 (5–6): 389–393
- Buijn WJCD, Vincken JP, Duran K, et al (2016). Mass spectrometric characterization of benzoxazinoid glycosides from rhizopus-elicited wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *J Agr Food Chem*, 64 (32): 6267–6276
- Bucker C, Grambow HJ (1990). Alterations in 1,4-benzoxazinone levels following inoculation with stem rust in wheat leaves carrying various alleles for resistance and their possible role as phytoalexins in moderately resistant leaves. *Z Naturforsch C*, 45 (11–12): 1151–1155
- Cambier V, Hance T, Hoffmann ED (2000). Variation of DIMBOA and related compounds content in relation to the age and plant organ in maize. *Phytochemistry*, 53 (2): 223–229
- Chen BJW, During HJ, Anten NPR (2012). Detect thy neighbor: Identity recognition at the root level in plants. *Plant Sci*, 195: 157–167
- Copaja SV, Villarroel E, Bravo HR, et al (2006). Hydroxamic acids in *Secale cereale* L. and the relationship with their antifeedant and allelopathic properties. *Z Naturforsch C*, 61 (9–10): 670–676
- Cotton TEA, Pétriacq P, Cameron DD, et al (2019). Metabolic regulation of the maize rhizobiome by benzoxazinoids. *ISME J*, 13 (7): 1647–1658
- Dabed RG, Toral MI, Corcuera LJ, et al (1983). Complexes of bivalent cations with hydroxamic acid from maize extracts. *Polyhedron*, 2 (2): 106–108
- Dafae NJ, Huffaker A, Vaughan MM, et al (2011). Rapidly induced chemical defenses in maize stems and their effects on short-term growth of *Ostrinia nubilalis*. *J Chem Ecol*, 37 (9): 984–991
- Ding XP, Yang M, Huang HC, et al (2015). Priming maize resistance by its neighbors: activating 1,4-benzoxazine-3-ones synthesis and defense gene expression to alleviate leaf disease. *Front Plant Sci*, 6: 830
- Eljarrat E, Barcelo D (2001). Sample handling and analysis of allelochemical compounds in plants. *Trend Anal Chem*, 20 (10): 584–590
- Eljarrat E, Guillamón M, Seuma J, et al (2004). First European interlaboratory study of the analysis of benzoxazinone derivatives in plants by liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 1047 (1): 69–76
- Fall LAD, Solomon PS (2011). Role of cereal secondary metabolites involved in mediating the outcome of plant-pathogen interactions. *Metabolites*, 1 (1): 64–78
- Feng YJ, Jin Q, Wang JW (2010). Systemic induced effects of mechanical wounding on the chemical defense of Bt corn (*Zea mays*). *Chin J Plant Ecol*, 34 (6): 81–89 (in Chinese with English abstract) [冯远娇, 金琼, 王建武(2010). 机械损伤对Bt玉米化学防御的系统诱导效应. 植物生态学报, 34 (6): 81–89]
- Feng YJ, Wang JW, Luo SM (2007). Effects of exogenous jasmonic acid on concentrations of direct defense chemicals and expression of related genes in Bt (*Bacillus thuringiensis*) corn (*Zea mays*). *Sci Agric Sin*, 40 (11): 2481–2487 (in Chinese with English abstract) [冯远娇, 王建武, 骆世明(2007). 外源茉莉酸对Bt玉米直接防御物质含量及其相关基因表达的影响. 中国农业科学, 40 (11): 2481–2487]
- Frey M, Chomet P, Glawischnig E, et al (1997). Analysis of a chemical plant defense mechanism in grasses. *Science*, 277 (5326): 696–699
- Frey M, Schullehner K, Dick R, et al (2009). Benzoxazinoid biosynthesis, a model for evolution of secondary metabolic pathways in plants. *Phytochemistry*, 70 (15–16): 1645–1651
- Garcia C, Garcia S, Heinzen H, et al (1998). An efficient method for the quantification of hydroxamic acids from wheat by thin layer chromatography–densitometry. *Phytochem Anal*, 9 (6): 278–282
- González LF, Rojas MC (1999). Role of wall peroxidases in oat growth inhibition by DIMBOA. *Phytochemistry*, 50 (6): 931–937
- Handrick V, Robert CAM, Ahern KR, et al (2016). Biosynthesis of 8-O-methylated benzoxazinoid defense compounds in maize. *Plant Cell*, 28 (7): 1682–1700
- Hannemann L, Lucaciu CR, Sharma S, et al (2018). A pro-

- miscuous beta-glucosidase is involved in benzoxazinoid deglycosylation in *Lamium galeobdolon*. *Phytochemistry*, 156: 224–233
- Hiriart MV, Corcuera LJ, Andrade C, et al (1985). Copper (II) complexes of a hydroxamic acid from maize. *Phytochemistry*, 24 (9): 1919–1922
- Hu L, Robert CAM, Selma C, et al (2018). Root exudate metabolites drive plant-soil feedbacks on growth and defense by shaping the rhizosphere microbiota. *Nat Commun*, 9 (1): 2738–2751
- Huffaker A, Dafoe NJ, Schmelz EA (2011). *ZmPep1*, an ortholog of Arabidopsis elicitor peptide 1, regulates maize innate immunity and enhances disease resistance. *Plant Physiol*, 155 (3): 1325–1338
- Huffaker A, Pearce G, Veyrat N, et al (2013). Plant elicitor peptides are conserved signals regulating direct and indirect antiherbivore defense. *Proc Natl Acad Sci USA*, 110 (14): 5707–5712
- Jia H, Gong XD, Gu SQ, et al (2014). Study on the effect of exogenous salicylic acid on maize resistance to leaf blight. In: Xie LH (ed). *Proceedings of 2014 annual meeting of Chinese Society for plant protection*. Chinese Society for plant protection, Xiamen, 383 (in Chinese with English abstract) [贾慧, 巩校东, 谷守芹等(2014). 外源水杨酸诱导玉米抗大斑病作用研究. 见: 谢联辉(编). 2014年中国植物保护学会学术年会论文集. 中国植物保护学会, 厦门, 383]
- Jonczyk R, Schmidt H, Osterrieder A, et al (2008). Elucidation of the final reactions of DIMBOA-glucoside biosynthesis in maize: Characterization of *Bx6* and *Bx7*. *Plant Physiol*, 146 (3): 1053–1063
- Katz E, Nisani S, Sela M, et al (2015). The effect of indole-3-carbinol on PIN1 and PIN2 in Arabidopsis roots. *Plant Signal Behav*, 10 (9): e1062200
- Kohler A, Maag D, Veyrat N, et al (2015). Within-plant distribution of 1,4-benzoxazin-3-ones contributes to herbivore niche differentiation in maize. *Plant Cell Environ*, 38 (6): 1081–1093
- Kong CH, Zhang SZ, Li YH, et al (2018). Plant neighbor detection and allelochemical response are driven by root-secreted signaling chemicals. *Nat Commun*, 9 (1): 3867
- Kudjordjie EN, Sapkota R, Steffensen SK, Fomsgaard IS, Nicolaisen M. 2019. Maize synthesized benzoxazinoids affect the host associated microbiome. *Microbiome*, 7 (1): 59–66
- Li C, Lu Z, Zhao C, et al (2015). Ionic-liquid-based ultrasound/microwave-assisted extraction of 2,4-dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazin-3-one and 6-methoxy-benzoxazolin-2-one from maize (*Zea mays* L.) seedlings. *J Sep Sci*, 38 (2): 291–300
- Liu GW, Zhang SZ, Kong CH (2011). Induction effect of different plants on wheat allelochemicals DIMBOA (2,4-dihydroxy-7-methoxy-(2H)-1,4-benzoxazine-(4H)-one) induced by different plants. In: Xu XH (ed). *Abstracts of the 5th China plant Allelopathy Symposium. The 5th Chinese Symposium on Allelopathy of plants, Tianjin* (in Chinese with English abstract) [刘国伟, 张淞著, 孔垂华 (2011). 不同植物对小麦化感物质DIMBOA (2,4-二羟基-7-甲氧基-(2H)-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮)的诱导效应. 见: 徐效华(编). 中国第五届植物化感作用学术研讨会论文摘要集. 中国第五届植物化感作用学术研讨会, 天津]
- Liu XH (2003). Preliminary study on antibacterial activity, quantitative analysis and induction of butachlor in maize seedlings (dissertation). Beijing: China Agricultural University (in Chinese with English abstract) [刘小红(2003). 玉米幼苗中丁布的抗菌活性、定量分析和诱导初步研究(学位论文). 北京: 中国农业大学]
- Long BJ, Dunn GM, Routley DG (1974). Rapid procedure for estimating cyclic hydroxamate (DIMBOA) concentration in maize. *Crop Sci*, 14 (4): 601–604
- Maag D, Erb M, Kohlner TG, et al (2015). Defensive weapons and defense signals in plants: Some metabolites serve both roles. *BioEssays*, 37 (2): 167–174
- Maag D, Kohler A, Robert CAM, et al (2016). Highly localized and persistent induction of *Bx1*-dependent herbivore resistance factors in maize. *Plant J*, 88 (6): 976–991
- Meihls LN, Handrick V, Glauser G, et al (2013). Natural variation in maize aphid resistance is associated with 2,4 dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazin-3 one glucoside methyltransferase activity. *Plant Cell Physiol*, 25 (6): 2341–2355
- Nakajima E, Hasegawa K, Yamada K, et al (2001). Effects of the auxin-inhibiting substances raphanusanin and benzoxazolinone on apical dominance of pea seedlings. *J Plant Growth Regul*, 35 (1): 11–15
- Neal AL, Shakoor A, Ruth GW, et al (2012). Benzoxazinoids in root exudates of maize attract *Pseudomonas putida* to the rhizosphere. *PLOS One*, 7 (4): e35498
- Neal A, Ton J (2014). Systemic defense priming by *Pseudomonas putida* KT2440 in maize depends on benzoxazinoid exudation from the roots. *Plant Signal Behav*, 8 (1): e22655
- Niculaes C, Abramov A, Hannemann L, et al (2018). Plant protection by benzoxazinoids-recent insights into biosynthesis and function. *Agron Sustain Dev*, 8 (8): 143
- Niemeyer HM (2009). Hydroxamic acids derived from 2-hydroxy-2H-1,4-benzoxazin-3(4H)-one: key defense chemicals of cereals. *J Agr Food Chem*, 57 (5): 1677–1696
- Nikus J, Daniel G, Jonsson LMV (2001). Subcellular local-

- ization of beta-glucosidase in rye, maize and wheat seedlings. *Physiol Plantarum*, 111 (4): 466–472
- Nützmann HW, Huang A, Osbourn A (2016). Plant metabolic clusters—from genetics to genomics. *New Phytologist*, 211 (3): 771–789
- Oikawa A, Ishihara A, Iwamura H (2002). Induction of HDM-BOA-Glc accumulation and DIMBOA-Glc 4-O-methyltransferase by jasmonic acid in poaceous plants. *Phytochemistry*, 61 (3): 331–337
- Oikawa A, Ishihara A, Tanaka C, et al (2004). Accumulation of HDMBOA-Glc is induced by biotic stresses prior to the release of MBOA in maize leaves. *Phytochemistry*, 65 (22): 2995–3001
- Ozaki Y, Kato-Noguchi H (2016). Effects of benzoxazinoids in wheat residues may inhibit the germination, growth and gibberellin-induced α -amylase activity in rice. *Acta Physiol Plant*, 38 (1): 24
- Ozden S, Kucukislamoglu M, Okatan A (1992). Isolation and identification via high-performance liquid chromatography and thin-layer chromatography of benzoxazolinone precursors from *Consolida orientalis* flowers. *J Chromatogr A*, 609 (1–2): 402–406
- Pang ZQ, Yu DQ (2020). Plant root system-microbial interaction system under drought stress and its application. *Plant Physiol J*, 56 (2): 109–126 (in Chinese with English abstract) [庞志强, 余迪求(2020). 干旱胁迫下的植物根系-微生物互作体系及其应用. *植物生理学报*, 56 (2): 109–126]
- Pedersen HA, Heinrichson K, Fomsgaard IS, et al (2017). Alterations of the benzoxazinoid profiles of uninjured maize seedlings during freezing, storage, and lyophilization. *J Agr Food Chem*, 20: 4103–4110
- Pentzold S, Zagrobelny M, Rook F, et al (2014). How insects overcome two-component plant chemical defence: plant beta-glucosidases as the main target for herbivore adaptation. *Biol Rev*, 89 (3): 531–551
- Petho M (2002). Physiological role of the cyclic hydroxamic acids. *Acta Bot Sin*, 46 (3): 175–176
- Poschenrieder C, Tolrà RP, Barceló J (2005). A role for cyclic hydroxamates in aluminium resistance in maize? *J Inorg Biochem*, 99 (9): 1830–1836
- Pratt K, Kumar P, Chilton WS (1995). Cyclic hydroxamic acids in dicotyledonous plants. *Biochem Syst Ecol*, 23: 781–785
- Reinhold-Hurek B, Bünge W, Sofia BC, et al (2015). Roots shaping their microbiome: global hotspots for microbial activity. *Annu Rev Phytopathol*, 53 (1): 403–424
- Robert CAM, Erb M, Huber M, et al (2013). The role of plant primary and secondary metabolites in root herbivore behavior, nutrition and physiology. *Adv Insect Physiol*, 45: 53–95
- Robert CAM, Zhang X, Machado RA, et al (2017). Sequestration and activation of plant toxins protect the western corn rootworm from enemies at multiple trophic levels. *Elife*, 6: e29307
- Romero Navarro JA, Willcox M, Burgueño J, et al (2017). A study of allelic diversity underlying flowering-time adaptation in maize landraces. *Nat Genet*, 49 (3): 476–480
- Sasse J, Martinioia E, Northen T (2017). Feed Your Friends: Do plant exudates shape the root microbiome? *Trends Plant Sci*, 23 (1): 25–41
- Schulz M, Marocco A, Tabaglio V (2012). BOA detoxification of four summer weeds during germination and seedling growth. *J Chem Ecol*, 38 (7): 933–946
- Schulz M, Marocco A, Tabaglio V (2013). Benzoxazinoids in rye allelopathy—From discovery to application in sustainable weed control and organic farming. *J Chem Ecol*, 39 (2): 154–174
- Shao XY, Song XY, Pan SX, et al (2017). Genome-wide association study and meta-QTL analysis of ear diameter trait in maize. *Plant Physiol J*, 53 (12): 2091–2102 (in Chinese with English abstract) [邵晓宇, 宋希云, 潘顺祥等(2017). 玉米穗粗性状的全基因组关联分析及QTL元分析. *植物生理学报*, 53 (12): 2091–2102]
- Sicker D, Frey M, Schulz M, et al (2000). Role of benzoxazinones in the survival strategy of plants. *Int Rev Cytol*, 198: 319–346
- Song J, Liu H, Zhuang HF, et al (2017). Transcriptomics and alternative splicing analyses reveal large differences between maize lines B73 and Mo17 in response to aphid *Rhopalosiphum padi* infestation. *Front Plant Sci*, 8: 1738
- Song YY, Cao M, Xie LJ, et al (2011). Induction of DIMBOA accumulation and systemic defense responses as a mechanism of enhanced resistance of mycorrhizal corn (*Zea mays* L.) to sheath blight. *Mycorrhiza*, 21 (8): 721–731
- Stochmal A, Kus J, Martyniuk S, et al (2006). Concentration of benzoxazinoids in roots of field-grown wheat (*Triticum aestivum* L.) varieties. *J Agr Food Chem*, 54 (4): 1016–1022
- Sun SL, Zhou YS, Chen J, et al (2018). Extensive intraspecific gene order and gene structural variations between Mo17 and other maize genomes. *Nat Genet*, 50 (9): 1289–1295
- Tabaglio V, Gavazzi C, Schulz M, et al (2018). Alternative weed control using the allelopathic effect of natural benzoxazinoids from rye mulch. *Agron Sustain Dev*, 2 8(3): 9397–9401
- Tang XL, Guo TX, Gao XF, et al (2015). The relationship between hydroxamates cyclic secretion from maize and its tolerance to Aluminum. *Ecol Environ Sci*, 24 (4): 53–95

- 547–553 (in Chinese with English abstract) [唐新莲, 郭添香, 高小凤等(2015). 玉米异羟肟酸类物质的分泌与其耐铝性的关系. 生态环境学报, 24 (4): 547–553]
- Tang ZD, Ge YH (1981) Study on the phytoresistin of maize—Factors affecting the content of phytoresistin and its determination technology. *Plant Protection*, (4): 2–4 (in Chinese) [唐德志, 葛永红(1981). 关于玉米植抗素的研究——影响植抗素含量的因素和测定技术. 植物保护, (4): 2–4]
- Tzin V, Fernandez-Pozo N, Richter A, et al (2015). Dynamic maize responses to aphid feeding are revealed by a time series of transcriptomic and metabolomic assays. *Plant Physiol*, 169 (3): 1727–1743
- Tzin V, Hojo Y, Strickler SR, et al (2017). Rapid defense responses in maize leaves induced by *Spodoptera exigua* caterpillar feeding. *J Exp Bot*, 68 (16): 4709–4723
- Virtanen AI, Hietala PK, Lundén R, et al (1955). 2 (3)-Benzoxazolinone, an anti-fusarium factor in rye seedlings. *Acta Chem Scand*, 9: 1543–1544
- Wahlroos Ö, Virtanen AI (1959). Precursors of 6-methoxybenzoxazolinone in maize and wheat plants, their isolation and some of their properties. *Acta Chem Scand*, 13: 1906–1908
- Wang XF, Chen QY, Wu YY, et al (2018). Genome-wide analysis of transcriptional variability in a large maize-teosinte population. *Mol Plant*, 11 (3): 443–459
- Wisecaver JH, Borowsky AT, Tzin V, et al. (2017). A global coexpression network approach for connecting genes to specialized metabolic pathways in plants. 29 (5): 944–959
- Wouter JCdB, Harry G, Jean-Paul V (2018). Structure and biosynthesis of benzoxazinoids: plant defence metabolites with potential as antimicrobial scaffolds. *Phytochemistry*, 155: 233–243.
- Wouters FC, Blanchette B, Gershenzon J, et al (2016a). Plant defense and herbivore counter-defense: benzoxazinoids and insect herbivores. *Phytochem Rev*, 15 (6): 1127–1151
- Wouters FC, Gershenzon J, Vassão DG (2016b). Benzoxazinoids: reactivity and modes of action of a versatile class of plant chemical defenses. *J Brazil Chem Soc*, 27 (8): 1379–1397
- Wu HW, Haig T, Pratley J, et al (2000). Distribution and exudation of allelochemicals in wheat *Triticum aestivum*. *J Chem Ecol*, 26 (9): 2141–2154
- Xie X, Liang J, Ni Y, et al (2019) Construction and response of stress-resistant genes to signaling factors of hydroponic interaction system of *Boletus edulis* and *Populus tomentosa*. *Plant Physiol J*, 55 (4): 147–155 (in Chinese with English abstract) [谢宪, 梁军, 倪杨等(2019). 美味牛肝菌-毛白杨根系水培互作体系的构建以及抗逆相关基因对信号因子的响应. 植物生理学报, 55 (4): 147–155]
- Ye JR, Zhong T, Zhang DF, et al (2019). The auxin-regulated protein *ZmAuxRPI* coordinates the balance between root growth and stalk rot disease resistance in maize. *Mol Plant*, 12 (3): 360–373
- Zasada I, Meyer SLF, Halbrecht JM, et al (2005). Activity of hydroxamic acids from secale cereale against the plant-parasitic nematodes *Meloidogyne incognita* and *Xiphinema americanum*. *Phytopathology*, 95 (10): 1116–1121
- Zasada I, Rice C, Meyer S (2007). Improving the use of rye (*Secale cereale*) for nematode management: potential to select cultivars based on *Meloidogyne incognita* host status and benzoxazinoid content. *Nematology*, 9 (1): 53–60
- Zhao Y (2003). Studies on content, allelopathy activity and inducing effects of DIMBOA in wheat seedlings (dissertation). Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University (in Chinese with English abstract) [赵媛(2005). 小麦幼苗中丁布的含量、异株克生活性与诱导效应研究(学位论文). 陕西杨凌: 西北农林科技大学]
- Zhao Z, Gao X, Ke Y, et al (2019). A unique aluminum resistance mechanism conferred by aluminum and salicylic-acid-activated root efflux of benzoxazinoids in maize. *Plant Soil*, 437 (1–2): 273–289
- Zheng L, McMullen MD, Eva B, et al (2015). Prolonged expression of the BX1 signature enzyme is associated with a recombination hotspot in the benzoxazinoid gene cluster in *Zea mays*. *J Exp Bot*, 66 (13): 3917–3930
- Zhou SQ, Richter A, Jander G (2018). Beyond defense: multiple functions of benzoxazinoids in maize metabolism. *Plant Cell Physiol*, 59 (8): 1528–1537