

# 除草剂安全剂的生理生化作用 机制研究进展

叶非<sup>1,2</sup> 徐伟钧<sup>1</sup>

(1. 黑龙江省农业科学研究院, 哈尔滨 150086; 2. 东北农业大学理学院, 哈尔滨 150030)

**摘要:** 除草剂安全剂是一种化学物质, 它可以通过生理或生化的途径降低除草剂对作物的毒性, 而不降低除草剂的功效。安全剂影响作物的吸收和传导, 诱导作物体内 P450 酶活性、谷胱甘肽调控及其靶标酶 ALS 的活性。其生理和生化机制研究, 不仅有助于安全剂的开发和优化, 同时也是了解和运用除草剂活性和抗性机制的途径。该文综述了近年来国内外安全剂生理生化作用机制的研究进展, 并探讨其研究方向。

**关键词:** 安全剂; 机制; P450 酶; 谷胱甘肽

## Advances in the studies on physiological mechanism of safener

Ye Fei<sup>1,2</sup> Xu Weijun<sup>1</sup>

(1. Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, Heilongjiang Province, China; 2. College of Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, Heilongjiang Province, China)

**Abstract:** Safeners are chemical agents that reduce the phytotoxicity of herbicides to crops by physiology or biochemical, without reducing the effectiveness of herbicides. Safeners affect the absorption and transmission of crops, also induce the activity of P450-induced metabolism, glutathione and ALS in crops. Particular attention has been paid to defining the biochemical and physiological mechanisms on safener, not only to assist safener development and optimization, but also as a means of understanding and manipulating the mechanisms which contribute to herbicide selectivity and resistance. This paper reviews the progress of the researches in safener biochemical and physiological mechanisms and prospect the future research needs.

**Key words:** safener; metabolism; P450; GSH

除草剂安全剂(safener)又称除草剂解毒剂(antidotes)或称作物安全剂(crop safeners for herbicides)、拮抗剂(antagonist)以及保护剂(protectants)等,它可以在不影响除草剂对靶标杂草活性的前提下有选择地保护作物免遭除草剂的药害,还可以用于初步解释除草剂作用靶标和作用机制。

Hoffman 偶然发现 2,4,6-涕对在番茄上使用 2,4-D 具有解毒作用<sup>[1]</sup>,1962 年他首次提出了“除草

剂解毒剂”的概念,1972 年世界上第一个商品化安全剂 NA(1,8-萘二甲酰)由 Gulf Oil 公司正式推出,用以保护玉米、高粱免受硫代氨基甲酸酯类、氯代乙酰胺类和灭草啞等除草剂的药害,开创了人工合成化学解毒剂的新纪元。20 世纪 80 年代以来,除草剂安全剂的研究与开发有了较大进展,迄今为止,已商品化的安全剂有 10 余种,其中最成功的是二氯乙酰胺类安全剂,这些化合物产生了相当大的

基金项目:黑龙江省博士后资金(LBH-Z07012),黑龙江省农业科学院博士后基金,黑龙江省自然科学基金(B200602),哈尔滨市科技  
技创新人才研究专项资金(2006RFXXN005),黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11521038),中国博士后科学基金(20080430951)

作者简介:叶非,男,1964 年生,教授,研究方向为农药学, email: yefei@neau.edu.cn

收稿日期:2008-02-02

商业利益和研究的动力<sup>[2]</sup>。除草剂安全剂机制的研究对新型安全剂的研发和除草剂生理生化选择机制的探讨都有重要意义,国内外对安全剂作用机制的研究均给予相当大的关注。近年来,随着生物化学领域分离、纯化等技术的快速发展和提高,国内外学者不仅从安全剂对作物的吸收、传导影响方面,而且从安全剂对作物体内微粒体 P450 单氧酶(P450s)、谷胱甘肽(GSH)、谷胱甘肽-S-转移酶(GSTs)和乙酰乳酸合成酶(ALS)影响等方面进行了研究,以揭示安全剂作用的本质。作者综述了除草剂安全剂生理生化作用机制的研究进展,并提出了未来研究的重点。

## 1 安全剂对除草剂吸收或传导的影响

从理论上讲安全剂能够调节除草剂在作物中的代谢,但实际上,大部分安全剂都像“生物调节器”一样增强了除草剂的代谢解毒作用<sup>[3]</sup>。有效的安全剂,必须能够让被保护作物的根或芽吸收,并且和作物保护系统发生反应,以增强被保护作物对特定除草剂的耐性。安全剂在保护作物中的吸收富集、保护基因转录和酶活性增强已得到有效的证明。但是,除草剂安全剂在保护过程中的膜间传感器和信号转导系统尚不清楚。

某些除草剂及其安全剂在植物的胚芽鞘上有相同的吸收位点,因而推测安全剂通过降低除草剂的吸收或传导发挥解毒作用,同时,某些除草剂及其安全剂的结构相似性将会导致它们在活性吸收位点处的竞争<sup>[4]</sup>。然而,一些研究发现,不同类的安全剂对除草剂在作物中的吸收和传导存在着降低、升高或无影响三种情况<sup>[5]</sup>。如 Bunting 等<sup>[6]</sup>利用<sup>14</sup>C 示踪技术研究双苯噁唑酸醚安全剂对甲酰氨磺隆吸收和传导的影响,结果表明,双苯噁唑酸醚的安全作用机制与除草剂在作物中的吸收和传导无关。多数研究者认为,除草剂的吸收和传导并不直接受安全剂影响,可能是安全剂与其它过程相互作用的结果。例如,解草胺脲(CGA-43089)降低了高粱胚芽鞘对异丙甲草胺(metolachlor)的吸收,是因为它防止异丙甲草胺破坏高粱幼苗叶片上的蜡质层,从而间接影响了高粱对它的吸收。而安全剂 CGA-43089 能诱发异丙甲草胺吸收的缩减,是由于除草剂-作物体系被安全剂处理后蒸腾率降低所致。Fuerst 等<sup>[7]</sup>研究发现,BAS-145138 降低了玉米生长组织中吡唑草胺的含量,并认为这是吡唑草胺代谢加快和其传

导、吸收减弱共同作用的结果。因此,安全剂对除草剂在作物体内吸收和传导的影响是某些安全剂作用的因素,但并不一定是关键因素。

## 2 安全剂对作物 P450 酶诱导代谢的影响

在除草剂和其它异源物质代谢和解毒过程中,微粒体 P450 单氧酶(P450s)是植物体内功能最广泛的一类酶<sup>[8]</sup>。它们常以膜间酶的多基因家族存在,具有多变的底物特异性,能催化多种化合物发生氧化作用。因此,P450s 无论是在异源底物的解毒代谢中,还是在内源底物的调控代谢中都具有同样的重要性。

在受保护草本作物对氯乙酰胺类、芳基苯氧酸酯类、磺酰胺类、咪唑啉酮类和磺酰胺类除草剂的代谢解毒过程中,安全剂可以诱导多种植物 P450s 的活性<sup>[9]</sup>。安全剂增强了各种草本作物对除草剂初级代谢作用过程中所涉及的芳基羟基化作用、环甲基羟基化作用、N-脱甲基化作用、O-脱甲基化作用等。NA 和其它一些安全剂都是通过诱导作物中 P450s 的活性,以代谢除草剂而达到保护作物的目的。Deng 等<sup>[10]</sup>研究表明,水稻细胞色素 P450 诱导的 O-脱甲基作用在苄嘧磺隆和吡嘧磺隆代谢中起着重要作用,安全剂 NA 可以提高作物体系中 P450s 的活性,使苄嘧磺隆和吡嘧磺隆的 O-脱甲基作用增强,使作物得到保护。

安全剂 CGA154281 处理过的黄化玉米幼苗 P450s 微粒体可以催化玉米地磺酰胺类除草剂氟啶磺隆(primisulfuron)的苯环和嘧啶环的羟基化反应<sup>[11-12]</sup>,研究发现:玉米幼苗体内依靠细胞色素 P450 催化代谢的产物为两种羟基化合物,当用除草剂安全剂 CGA-154281 处理玉米种子,玉米幼苗体内的细胞色素 P450 量增加,氟啶磺隆羟基化代谢明显加快。Thalacker 等<sup>[13]</sup>纯化了小麦细胞色素 P450 后,直接作用于醚苯磺隆,证实了 P450 对于醚苯磺隆羟基化的催化作用。Persans 等<sup>[14]</sup>报道了 NA 及 NA 同系物促进玉米细胞色素 P450 的活性,进而促进了醚苯磺隆在玉米中的代谢,证实了安全剂诱导的 P450s 在除草剂代谢中的作用。在保护作物中,安全剂可以诱导许多作物中 P450s 的活性,增强除草剂代谢中的芳基羟基化、环甲基羟基化、N-脱甲基或 O-脱甲基反应,对乙酰氯苯胺、芳基苯氧基氧化丙酸酯、磺酰胺类、咪唑啉酮和氨磺酰除草剂进行

代谢解毒<sup>[15]</sup>。

尽管已经确定了作物中 P450s 基因序列编码,但是现在还不清楚安全剂所涉及作物的 P450s 基因编码以及规律。Ralston<sup>[16]</sup>分离和表征了玉米中安全剂诱导的 P450 基因启动子,并在酵母中表达了被诱导的两种玉米 P450s(*CYP72A5* 和 *CYP81A2*)的编码区。该研究的体外代谢检测结果显示:*CYP72A5* 能代谢除草剂异噁草酮和杀虫剂马拉硫磷;*CYP81A2* 能代谢灭草松、绿麦隆和马拉硫磷。Yanada 等<sup>[17]</sup>从 2,4-D 处理的烟草细胞中分离出四种 cDNA 克隆体,并对这些新的 P450 品种进行了基因编码。RNA 印迹分析显示:与 *CYP71A11*、*CYP81B2*、*CYP81C1* 和 *CYP81C2* 基因相对应的 mRNA 水平在用 2,4-D 处理后有不同程度的增加;用 NA、水杨酸处理后的 *CYP71A11*、*CYP81C1* 和 *CYP81C2* 基因 mRNA 水平也都增加。他们指出:*CYP71A11*、*CYP81C1* 和 *CYP81C2* 是除草剂安全剂的潜在作用靶标,而 *CYP81B2* 和 *CYP71A11* 参与了绿麦隆的代谢。Kandel 等<sup>[18]</sup>在克隆表征 *CYP709C1* 的研究中,也涉及到 NA 对 *CYP709C1* 转录产物聚积的影响。Persans 等<sup>[19]</sup>认为安全剂 NA 诱导玉米的 P450 转录作用,是通过增强基因表达发挥作用。

目前已获悉超过 400 个高等植物的 P450s 基因序列,但有关除草剂解毒作用和安全剂调控作用中 P450s 的基因编码还知之甚少。毫无疑问,安全剂通过调控植物 P450s 活性从而促进除草剂代谢是一个重要的因素,P450s 在解毒的过程中起到重要的作用。然而,用安全剂调节作物 P450s 代谢除草剂活性的分子机制还需要进一步研究。

### 3 安全剂和谷胱甘肽的调控

#### 3.1 安全剂对作物中谷胱甘肽的影响

植物对于除草剂的解毒作用在很大程度上依赖于植物谷胱甘肽(GSH)的水平以及谷胱甘肽-S-转移酶(GSTs)的活性。GSH 是作物关键代谢过程(如蛋白质的合成)所需的最重要非蛋白植物硫醇。安全剂可以通过三种途径提高作物体内的 GSH 水平,这三种途径是:(1)调控同化硫酸酯还原成半胱氨酸;(2)活化 GSH 生物合成过程中所涉及的关键酶( $\gamma$ -谷氨酰半胱氨酸合成酶和谷胱甘肽合成酶);(3)诱导 GSH 还原酶(GR)的活性,从而使氧化型的谷胱甘肽还原成 GSH。

三磷酸腺苷(ATP)硫酸化酶和腺苷-5'-磷酸

化硫酸(APS)磺基转移酶是同化硫酸酯还原作用中的关键酶。氯乙酰胺类安全剂中的某些结构可以通过调控这两种酶的活性促进草本植物中的 GSH 水平,研究表明:二氯丙烯胺通过增强 ATP 硫酸化酶的活性而刺激玉米和其它植物中的谷胱甘肽水平,而达到解毒的目的<sup>[20]</sup>。Adams 等<sup>[21]</sup>的研究表明,二氯丙烯胺通过增强 ATP 硫酸化酶的活性增加了玉米和其它植物中 GSH 的含量,其中 ATP 硫酸化酶能够催化 ATP 和硫酸盐(酯)之间反应生成 APS。二氯丙烯胺和解草酮在玉米中通过增强 ATP 硫酸化酶和 APS 磺基转移酶的活性增强了半胱氨酸和谷胱甘肽水平,并且两种安全剂对后者的活性影响胜过前者。Tal 等<sup>[22]</sup>报道草啞醚提高了小麦和大麦中 GSH 水平,同时降低了半胱氨酸的水平,达到保护作物的效果。叶非等<sup>[23-25]</sup>研究显示安全剂 R-28725 在玉米中增强 GSH 的含量,减轻绿磺隆、氯嘧磺隆和咪唑乙烟酸对于作物药害的影响。Hirase 等<sup>[26]</sup>研究表明:用解草安、解草啞、解草酮和 NA 处理高粱种子后,高粱芽中半胱氨酸合成酶(CS)的活性增强,并促进了半胱氨酸的合成,增加了作物对除草剂的耐受性。

谷胱甘肽还原酶(GR)是一种辅酶 II 还原型-依赖酶,它能催化被氧化的谷胱甘肽(GSSG)还原成 GSH。安全剂也可能通过诱导 GR 的活性使受保护作物中的谷胱甘肽水平增强。研究证明,在脞草胺保护的高粱、解草啞保护的水稻以及二氯丙烯胺和 MG-191 保护的玉米中,安全剂通过诱导 GR,维持被保护作物中 GSH/GSSG 的高比率,达到 GSH 与乙酰氯苯胺和磺化氧化硫代氨基甲酸酯类除草剂结合而使作物解毒的目的<sup>[27]</sup>。此外,安全剂可以通过增强两个连续的反应(同化硫酸酯还原成半胱氨酸和酶活化 GSH 生物合成)提高被保护作物中 GSH 的含量。如安全剂在玉米和高粱中通过调节  $\gamma$ -谷氨酰半胱氨酸合成酶达到保护作物的目的<sup>[28-29]</sup>。

#### 3.2 安全剂对作物中谷胱甘肽-S-转移酶(GST<sub>s</sub>)的影响

GSTs 是二聚多功能酶,能催化亲核物质进攻亲电子底物的谷胱甘肽硫羟基团,参与保护细胞不受氧化破坏;同时,它是植物生长素的蛋白质载体,以非酶催作用的结合点暂时储存和调节植物生长素的活性<sup>[30]</sup>。安全剂可以通过诱导谷胱甘肽-S-转移酶(GSTs)的活性,增强乙酰氯苯胺和硫代氨基甲酸酯类除草剂的谷胱甘肽结合代谢作用,从而达到解

毒的目的<sup>[31]</sup>。有些除草剂如硫代氨基甲酸酯类在植物体内首先转变为毒性物质亚砷,安全剂是通过提高 GSTs 的活性以增加 GSH 的含量,通过轭合亚砷达到解毒的效果。Stephenson 等<sup>[32]</sup> 研究指出,氯乙酰胺类安全剂提高了丙草丹代谢所需的底物或酶的活性,二氯丙烯胺在玉米体内本身不与 GSH 轭合,但它的分解物 CDAA(2-氯-N,N-2-烯丙基乙酰胺)在玉米体内增强 GST 的活性,提高 GSH 的含量。用二氯丙烯胺、解草酮、解草啉和解草胺等安全剂预处理的玉米、水稻和高粱,都诱导了作物中 GSTs 的活性,使作物增强了对硫代氨基甲酸酯和乙酰氯苯胺类除草剂的耐受性。Ekler 等<sup>[33]</sup> 研究了 AD-67、BAS-145138、DKA-24、二氯丙烯胺和 MG-191 在玉米中对乙草胺代谢及对玉米 GSTs 活性的影响,结果表明,安全剂提高了 GSTs 的活性,促进玉米体内 GSH 的生物合成,增强除草剂与 GSH 的轭合效应,加速了除草剂在玉米体内的降解。解草啉能提高水稻对丙草胺的抗性是由于 GSTs 的活性增强,这是作物蛋白中酶量增加和对丙草胺更敏感的同功酶诱导作用的结果<sup>[34]</sup>。尽管解草酮、解草酯、解草啉、解草啉醚、解草啉和肟草安都能提高 GSTs 对标准底物 1-氯-2,4-二硝基苯(CDNB)的活性,在实际的除草剂-作物体系中,解草酮和解草啉醚能提高玉米中 GSTs,保护作物免受特丁津的药害;而解草酯、解草啉醚和肟草安能够提高小麦中 GSTs,保护作物免受丁草胺的药害<sup>[35]</sup>。Buono 等<sup>[36]</sup> 在无菌条件下从玉米的根部获得了非胚基因愈伤组织和体外再生组织,对这两种组织中的 GST 同工酶的分、纯化和表征的研究表明:解草酮大大提高了 GST 活性,解除了特丁津、异丙甲草胺和氟除草醚对作物的药害。

作物中 GSTs 活性的提高是解毒的关键之一,在玉米的八种 GST 同工酶中,有两种是安全剂诱导产生;而小麦的八种二聚体 GST 同工酶中,有五种由安全剂诱导产生<sup>[37]</sup>。目前,虽然已经获得的苯磺酰胺安全剂能诱导玉米中 GSTs 和其它酶基因编码的表达,但是,玉米中安全剂诱导 GST 活性增强的确切分子机制尚不清楚,仍需要进一步研究。

#### 4 安全剂对靶标酶 ALS 活性的影响

乙酰乳酸合成酶(ALS)是合成支链氨基酸(缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸)第一阶段的关键酶。磺酰脲类除草剂的作用是通过抑制植物体内的 ALS,间

接阻断支链氨基酸的合成,打断 DNA 的合成以抑制杂草生长。安全剂能够增加玉米根中硫酸盐的利用,增加半胱氨酸和 GSH 蛋白质硫基,从而增加 ALS 的活性。在活体条件下,NA 能提高水稻幼苗 ALS 活性,抵消了磺酰脲类除草剂对 ALS 活性的抑制。Rubin 等<sup>[38]</sup> 观察到用二氯丙烯胺处理玉米后,其根部和芽中可提取的 ALS 分别增加了 30% 和 24%。NA、CGA-92194 和解草胺都可增加玉米根中的 ALS 活性,其中 NA 的效果最好。路凯等<sup>[39]</sup> 研究表明:在离体条件下,NA 对水稻幼苗 ALS 的活力影响很小,且未能减轻胺苯磺隆对 ALS 活力的抑制作用;活体条件下,NA 提高幼苗 ALS 活力达 40%,抵消了胺苯磺隆对 ALS 活力的抑制作用。Nemat 等<sup>[40]</sup> 发现 NA 和解草啉能够增加玉米和高粱中的 ALS 水平,达到保护大豆免受氟啶黄隆的药害。然而,也有结果不同的报道,Millhomme 等<sup>[41]</sup> 发现用安全剂处理幼苗根部制备的 ALS 萃取物对灭草啉和甲磺隆的抑制作用较差。Barrett<sup>[42]</sup> 在对咪唑啉酮除草剂灭草啉的研究发现,经安全剂处理的植物中 ALS 活性未见增强。

不同的安全剂对作物中 ALS 的影响不完全一致,尽管它们都起到了保护作物免受除草剂药害的作用,但其保护作物的途径不同。因此,安全剂对于除草剂靶标活性的影响不是保护作物的唯一因素。

#### 5 展望

除草剂安全剂可以通过调节作物中酶的活性,改善作物对除草剂的耐力,但是,对于安全剂在分子水平上的作用机制尚不十分清楚。因此,在除草剂和安全剂复杂的生理生化和分子相互作用中,详细剖析各种作用对安全剂活性的主次影响将成为后续研究的重点。在安全剂机制研究方面,作者认为以下几点需进一步探究:(1)在分子水平上进行安全剂机制的研究,特别是使用比较分子场分析对安全剂进行构效关系研究;(2)在作物中,安全剂对作物基因表达的影响与调节作用,以及与安全剂相关的生化和生理效应研究;(3)除草剂与安全剂在作物中的生理、生化与分子之间相互作用的研究,以确定影响安全剂作用的主次过程;(4)在安全剂作用下,催化 GSH 轭合除草剂关键 GST 酶表证的研究;(5)细胞色素 P450 单氧酶在保护作物中的影响与作用模式,以及其它一些氧化酶代谢的研究;(6)确定安全剂对除草剂及其环境的影响,包括对除草剂在土

壤和微生物中代谢的影响,尤其是对高残效除草剂在土壤中代谢的影响。

### 参 考 文 献(References)

- [1] Hoffman O L. Inhibition of auxin effects by 2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid. *Plant Physiology*, 1953, 28(4): 622 – 628
- [2] 付颖,叶非. 二氯乙酰胺类除草剂安全剂的作用机制. *世界农药*, 2003, 25(2): 27 – 31
- [3] Davies J, Caseley J C. Herbicide safeners: a review. *Pesticide Science*, 1999, 55(11): 1043 – 1058
- [4] Hatzios K K. Metabolism-based herbicide resistance: regulation by safeners. *Weed Science*, 2004, 52(3): 454 – 467
- [5] Nelson E A, Penner D. Leaching of isoxaflutole and the herbicide safeners R-29148 and furilazole. *Weed Technology*, 2007, 21(1): 106 – 109
- [6] Bunting J A, Sprague C L, Riechers D E. Physiological basis for tolerance of corn hybrids to foramsulfuron. *Weed Science*, 2004, 52(5): 711 – 717
- [7] Fuerst E P, Lamoureux G L. Mode of action of the dichloroacetamide antidote BAS 145 – 138 in corn. II. Effects on metabolism, absorption, and mobility of metazachlor. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1992, 42(1): 78 – 87
- [8] Werck-Reichhart D, Hehn A, Didierjean L. Cytochrome P450 for engineering herbicide resistance. *Trends in Plant Science*, 2000, 5(3): 116 – 123
- [9] 李颖娇,叶非. 除草剂安全剂对作物细胞色素 P450 及其他酶活性和水平的影响. *农药学学报*, 2003, 5(3): 9 – 15
- [10] Deng F, Hatzios K K. Characterization of cytochrome P450-mediated bensulfuron-methyl O-demethylation in rice. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2003, 74(2): 102 – 115
- [11] Frear D S, Swanson H R, Thalacker F W. Induced microsomal oxidation of diclofop, triasulfuron, chlorsulfuron, and linuron in wheat. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1994, 41(3): 274 – 287
- [12] Koeppe M K, Hirata C M, Brown H M, et al. Basis of selectivity of the herbicide rimsulfuron in maize. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2000, 66(3): 170 – 181
- [13] Thalacker F W, Swanson H R, Frear D S. Characterization, purification and reconstitution of an inducible cytochrome P450-dependent triasulfuron hydroxylase from wheat. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1994, 49(3): 209 – 223
- [14] Persans M W, Schuler M A. Differential induction of cytochrome P450-mediated triasulfuron metabolism by naphthalic anhydride and triasulfuron. *Plant Physiology*, 1995, 109(4): 1485 – 1490
- [15] 吕康博,叶非. 除草剂安全剂 BAS-145138 生物活性研究进展. *世界农药*, 2002, 24(3): 21 – 23
- [16] Ralston J L. Promoter analysis and herbicide metabolism capabilities of a safener-inducible cytochrome P450 from corn. University of Kentucky (Ph. D dissertation), 2001: 1 – 84
- [17] Yanada T, Kambara Y, Imaishi H, et al. Molecular cloning of novel cytochrome P450 species induced by chemical treatments [2,4-D] in cultured tobacco cells. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2000, 68(1): 11 – 25
- [18] Kandel S, Morant M, Benveniste I, et al. Cloning, functional expression, and characterization of CYP709C1, the first subterminal hydroxylase of long chain fatty acid in plants. Induction by chemicals and methyljasmonate. *The Journal of Biological Chemistry*, 2005, 280(43): 35881 – 35889
- [19] Persans M W, Wang J, Schuler M A. Characterization of maize cytochrome P450 monooxygenases induced in response to safeners and bacterial pathogens. *Plant Physiology*, 2001, 125(2): 1126 – 1138
- [20] Matola T, Jablonkai I. Safening efficacy of halogenated acetals, ketals and amides and relationship between the structure and effect on glutathione and glutathione S-transferases in maize. *Crop Protection*, 2007, 26(3): 278 – 284
- [21] Adams C A, Blee E, Casida J E. Dichloroacetamide herbicide antidotes enhance sulfate metabolism in corn roots. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1983, 19(3): 350 – 360
- [22] Tal J A, Romano M L, Stephenson G R, et al. Glutathione conjugation: a detoxification pathway for fenoxaprop-ethyl in barley, crabgrass, oat, and wheat. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1993, 46(3): 190 – 199
- [23] 叶非,曲虹云. 安全剂 R-28725 保护玉米免受绿磺隆药害的机理. *植物保护学报*, 2003, 30(2): 187 – 192
- [24] 叶非,曲虹云. 安全剂 R-28725 保护玉米免受氯磺隆药害的机理研究. *农药学学报*, 2002, 4(2): 57 – 61
- [25] 叶非,曲虹云. 安全剂 R-28725 保护玉米免受咪唑乙烟酸药害的机理研究. *农药学学报*, 2002, 4(1): 18 – 22
- [26] Hirase K, Molin W T. Effect of flurazole and other safeners for chloroacetanilide herbicides on cysteine synthase in sorghum roots. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2001, 71(2): 116 – 123
- [27] Hirase K, Molin W T. Sulfur assimilation in plants and weed control: potential targets for novel herbicides and action sites of certain safeners. *Weed Biology and Management*, 2003, 3(3): 147 – 157
- [28] Zhang Q, Dean E R. Proteomics: An emerging technology for weed science research. *Weed Science*, 2008, 56(2): 306 – 313
- [29] Wu J R, Omokawa H, Hatzios K K. Glutathione S-transferase activity in unsafened and fenclorim-safened rice (*Oryza sativa*). *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1996, 54(3): 220 – 229

- [30] Farago S C, Brunold C, Kreuz K. Herbicide safeners and glutathione metabolism. *Physiologia Plantarum*, 1994, 91(3): 537 – 542
- [31] Buono D D, Scarponi L, Espen L. Glutathione S-transferases in *Festuca arundinacea*. Identification, characterization and inducibility by safener benoxacor. *Phytochemistry*, 2007, 68(21): 2614 – 2624
- [32] Stephenson G R, Ezra G. Chemical approaches for improving herbicide selectivity and crop tolerance. *Weed Science*, 1987, 35(1): 24 – 27
- [33] Ekler Z, Dutka F, Stephenson G R. Safener effects on acetochlor toxicity, uptake, metabolism and glutathione S-transferase activity in maize. *Weed Research*, 1993, 33(4): 311 – 318
- [34] Scarponi L, Buono D D, Vischetti C. Effect of pretilachlor and fenclorim on carbohydrate and protein formation in relation to their persistence in rice. *Pest Management Science*, 2005, 61(4): 371 – 376
- [35] Scarponi L, Quagliarini E, Buono D D. Induction of wheat and maize glutathione S-transferase by some herbicide safeners and their effect on enzyme activity against butachlor and terbutylazine. *Pest Management Science*, 2006, 62(10): 927 – 932
- [36] Buono D D, Micheli M, Scarponi L, et al. Activity of glutathione S-transferase toward some herbicides and its regulation by benoxacor in non-embryogenic callus and in vitro regenerated tissues of *Zea mays*. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2006, 85(2): 61 – 67
- [37] Cummins I, O'Hagan D, Jablonkai I, et al. Cloning, characterization and regulation of a family of phi class glutathione transferases from wheat. *Plant Molecular Biology*, 2003, 52(3): 591 – 603
- [38] Rubin B, Casida J E. R-25788 effects on chlorsulfuron injury and acetohydroxyacid synthase activity. *Weed Science*, 1985, 33(4): 462 – 468
- [39] 路凯, 钱传范. 萘二甲酸酐减轻胺苯磺隆对水稻药害的作用机制. *植物保护学报*, 2000, 27(3): 268 – 272
- [40] Nemat A M M, Hassan N M. Efficacy of branched-chain amino acids and naphthalic anhydride for soybean protection from rimsulfuron toxicity. *Egyptian Journal of Botany*, 2000, 38(1/2): 205 – 221
- [41] Milhomme H, Roux C, Bastide J. Safeners as corn seedling protectants against acetolactate synthase inhibitors. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1991, 46(9/10): 945 – 949
- [42] Barrett M. Reduction of imazaquin injury to corn (*Zea mays*) and sorghum (*Sorghum bicolor*) with antidotes. *Weed Science*, 1989, 37(1): 34 – 41