

# 异硫氰酸烯丙酯的农用活性与应用研究进展

李迎宾, 曹永松, 罗来鑫, 张治萍, 李健强\*

(中国农业大学植物保护学院, 种子病害检验与防控北京市重点实验室, 北京 100193)

**摘要** 异硫氰酸烯丙酯(allyl isothiocyanate, AITC)是十字花科植物的组成型代谢产物之一,关于其天然抗菌杀虫活性,以及在人类医学、农业、食品等领域的应用已有大量研究。本文重点对 AITC 的制备、农用活性及残留、安全性及作用机制研究等方面进行综述,以期为 AITC 在农业中的开发应用提供理论参考和技术支撑。

**关键词** 异硫氰酸烯丙酯; 抗菌活性; 农用活性; 作用机制

**中图分类号:** S 436.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2018324

## Research progresses on the anti-microbial activity and application of allyl isothiocyanate in agriculture

LI Yingbin, CAO Yongsong, LUO Laixin, ZHANG Zhiping, LI Jianqiang

(College of Plant Protection, Beijing Key Laboratory of Seed Disease Testing and Control (BKL-SDTC), China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract** Allyl isothiocyanate, as an important constructive metabolite from cruciferous plants, has a broad biological activity and has been widely studied and applied in the fields of human medicine, agriculture, food science, et al. This review summarized the agricultural bioactivity and application of allyl isothiocyanate, including the preparation of AITC, agricultural activity, residue, safety and mechanism. The purpose of this paper is to provide more theoretical and technical support for the development and application of AITC in agricultural production.

**Key words** allyl isothiocyanate; biological activity; agricultural activity; mechanism of AITC

依赖化学农药控制农作物病虫害具有悠久的历史<sup>[1]</sup>。熏蒸剂作为合成化学农药的一种,在防控土传、仓储、采后病虫害及食品保鲜等领域具有较为广泛的应用。随着人们消费水平及对食品安全的重视程度的提高,研究开发高效、无毒、无残留的病虫害防治措施及食品保鲜手段备受关注和重视。1937年 Walker 等报道十字花科芸薹属植物,如芥菜、甘蓝中的硫代葡萄糖苷(glucosinolates,简称 GSLs)的降解产物异硫氰酸酯类化合物(isothiocyanates,简称 ITCs)具有天然抗菌活性<sup>[2]</sup>和广谱灭生性<sup>[3]</sup>,其中异硫氰酸烯丙酯(allyl isothiocyanate, AITC)作为主要降解产物,对多数植物病原真菌<sup>[4]</sup>、细菌<sup>[5]</sup>、线虫及昆虫<sup>[6]</sup>具有活性。同时,对一些人类致病菌,如大肠杆菌 *Escherichia coli*、鼠伤寒沙门氏杆菌 *Salmonella ty-*

*phimurium*、绿脓杆菌 *Pseudomonas aeruginosa*、副溶血性弧菌 *Vibrio parahaemolyticus*、幽门螺旋杆菌 *Helicobacter pylori*、念珠菌属 *Candida* sp. 等同样具有生物活性<sup>[7]</sup>。除此之外,AITC 在抗癌、心肌保护及神经保护等方面的效果和作用也受到关注<sup>[8-9]</sup>。

## 1 异硫氰酸烯丙酯及其制备工艺

### 1.1 异硫氰酸烯丙酯概述

异硫氰酸烯丙酯(AITC, 俗称为辣根素)是一类广泛存在于辣根、芥菜和山葵等十字花科蔬菜中的天然含硫次生代谢物,是 ITCs 类物质的主要种类;其在人类医学、食品和农业领域具有重要的应用价值,基于 ITCs 类物质所申请的部分专利及农药登记报道见表 1。

收稿日期: 2018-07-23

修订日期: 2018-09-11

基金项目: 云南省重大科技计划(2016ZF001);教育部高等学校博士学科点专项科研基金(优先发展领域)(20120008130006);环保部《履约》专项(C/Ⅲ/S/16/16);甲基溴替代产品研发登记项目(C/Ⅲ/S/16/067)

\* 通信作者 E-mail: lijq231@cau.edu.cn

表 1 国际上关于 ITCs 类物质在相关领域申请专利及登记情况

Table 1 Application and registration of ITCs in the world

活性领域 Field	用途 Purpose	专利/登记证 Patent/Registration	年/国家 Year/Country	参考文献 Reference
医学 Medical field	防脱发 Anti-hair loss	EP 0227799A1	1986/美国 1986/US	[13]
	治疗鼻窦炎 Treatment of nasal and sinus dysfunction	US 5248504 US 5385734	1993,1995/美国 1993,1995/US	[14-15]
	辅助治疗呼吸道感染与尿路感染 Adjuvant treatment for respiratory tract infections and urinary tract infections	—	—/德国 —/Germany	[16]
	治疗中枢神经紊乱 Treatment of central nervous system injury	US 20060116423A1	2006/美国 2006/US	[17]
	尿液防腐剂 Rasapen <sup>®</sup> , a urinary antiseptic drug	—	2009/美国 2009/US	[18]
	防腐保鲜 Antimicrobial agent	US 5880150	1999/美国 1999/US	[19]
	农业应用 Agricultural application	防治线虫 Nematode control	US 6720352B1	2004/美国 2004/US
	土壤熏蒸剂,除草剂,杀虫剂,杀菌剂 Soil fumigant, herbicide, insecticide and fungicide	WO 03065808 =US 20060270558	2006/美国 2006/US	[21]
	抗菌、杀虫、防虫、杀菌、防霉、保鲜、防腐 Antimicrobial, insecticidal, insect-proof, fungicidal, fungus-proof, freshness retention, antiseptic or preservative effect	US 5928661	1999/美国 1999/US	[22]
	扼杀植物害虫、线虫、杂草及其组合,对杂草具有特异性,特别适用于杂草抑制 Control plant pests, such as insects, nematodes, weeds, and combinations thereof, with specific embodiments being particularly useful for weed suppression	US 20180125077A1	2018/美国 2018/US	[23]
	防治番茄根结线虫病 Control of <i>Meloidogyne</i> spp. in tomato	PD 20181600	2018/中国 2018/China	—

辣根素的前体为存在于植物液泡中的 GSLs 物质,一旦将植物组织破碎,GSLs 便在黑芥子酶的催化作用下水解<sup>[10]</sup>。不同十字花科植物 GSLs 水解产物不同。Jiang 等采用 GC-MS 方法,共检测出我国辣根中含有的 9 种挥发性 ITCs 物质,名称及含量分别为异硫氰酸异丙酯(isopropyl isothiocyanate, isopropyl ITC,含量 0.1%)、异硫氰酸烯丙酯(AITC,含量 78.4%)、异硫氰酸丁酯(butyl isothiocyanate, butyl ITC,含量 0.1%)、3-丁烯基异硫氰酸酯(3-butenyl isothiocyanate,3-butenyl ITC,含量 1.5%)、2-异硫氰酸戊酯(2-pentyl isothiocyanate, 2-pentyl ITC,含量 2.1%)、异硫氰酸苯酯(phenyl isothiocyanate, phenyl ITC,含量 0.1%)、3-(甲基硫代)丙基硫代异氰酸酯(3-methylthiopropyl isothiocyanate, 3-methyl ITC,含量 0.3%)、异硫氰酸苄酯(benzyl isothiocyanate, benzyl ITC,含量 0.1%)、 $\beta$ -异硫氰酸苯乙酯( $\beta$ -phenylethyl isothiocyanate,  $\beta$ -phenylethyl ITC,含量 9.4%)。其中,AITC 为我国辣根含有的 ITCs 类物质的主要成分,其含量高于英格兰辣根、匈牙利辣根和日本辣根(44.3%~55.7%)<sup>[11-12]</sup>。

## 1.2 AITC 的制备

AITC 的化学结构式为  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ,分子量 99.16,沸点为 152℃,凝固点 -80℃,密度为 1.012 6 g/mL。常温下为淡黄色透明油状液体,具有强烈的挥发性,其制备主要有以下两种途径。

### 1.2.1 从十字花科植物中提取

一些蔬菜如甘蓝中 AITC 的浓度大概在 800~1 000 mg/kg<sup>[24]</sup>,芥菜种子中含有的 AITC 浓度最高,约为 2 500~5 000 mg/kg。从辣根等十字花科植物中提取 AITC 的经典方法是水蒸气蒸馏法和超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法。以辣根为例,Wu 等<sup>[25]</sup>比较了水解时间、温度、pH 和添加剂抗氧化剂对于 AITC 前体的水解效果,最终发现采用 20 mg/g 抗氧化剂叔丁基对苯二酚 65℃水解 120 min(pH=4)时 AITC 前体物质水解程度最佳,以二氯甲烷作为萃取溶剂最优,采用超临界 CO<sub>2</sub> 液体萃取法产生的 AITC 产量为 6.10%,高于水蒸气蒸馏产率(5.83%)。郑建秋等<sup>[26]</sup>将粉碎后的芥菜籽加入反应釜容器中,采用 50℃、pH 为 4.0~6.5 的酸性水浸泡 2 h,催化芥菜籽中的 GSLs 为异硫氰酸烯丙酯,采用亚临界水

萃取技术(2Mpa、120℃)对反应釜中的物质进行萃取,然后分离反应釜中的物质,即得到含异硫氰酸烯丙酯的辣根素粗产物,产物中 AITC 含量为 66.5%,产油率为 2.3%。该制备过程不仅绿色安全,且易于操作,反应历程短,萃取率高。

1.2.2 仿生化学合成路径

从十字花科植物中提取辣根素操作复杂,能耗过高,提取效率低,难以规模生产,因此 AITC 的化学合成备受关注<sup>[27]</sup>。目前 AITC 主要通过仿生合成进行制备,其中具有工业化前景的合成途径是以烯丙基卤与硫氰酸盐作为原料,通过液固非均相反应及将溶剂改为乙醇后的均相反应。国外团队如美国、俄罗斯(RUSS2321581)、日本(JP181053)、印度等均有关于

AITC 的合成工艺<sup>[28]</sup>。国内王向辉等<sup>[29]</sup>选用 1,3-二溴丙烷、邻苯二甲酰亚胺钾、硫脲、二硫化碳及取代溴苄为原料,经 5 步反应合成了 8 个未见报道的辣根素类化合物。刘学勇等<sup>[27]</sup>综述了国内外主要的合成工艺,认为李健强、曹永松团队等采用烯丙基胺、二硫化碳和双氧水为主要原料的制备工艺简单,产品收率达 90%,含量达到 97%,具有较大的产业化生产价值<sup>[30]</sup>。

2 AITC 的农用活性

已报道,AITC 具有广谱高效的杀菌、杀线虫、杀虫作用活性(见表 2)。同时因其来源于植物且具有很高的安全性,美国环境保护署(US EPA)也许可将其登记为风险较低的生物农药之一<sup>[31]</sup>。

表 2 已报道的 AITC 具有活性的部分靶标生物

Table 2 Reported target organisms of AITC

类型 Activity types	作用靶标 Target	剂量 Dose	参考文献 Reference	
储藏期害虫 Pests in stored product	<i>Li poscelis entomophila</i> <i>Tribolium ferrugineum</i> <i>Rhyzopertha dominica</i> <i>Sitophilus zeamais</i>	空间浓度为 3 μg/mL 处理 72 h 即可杀灭全部供试成虫 Adult mortality of 100% at an atmospheric concentration of 3 μg/mL for 72 h	[25,52]	
	<i>T. castaneum</i>	所有供试的 18 个赤拟谷盗种群均对 AITC 敏感 All 18 red flour beetle populations were all susceptible to AITC		
采后病害 Postharvest diseases	<i>Monilinia laxa</i>	对孢子萌发和菌丝生长的 ED <sub>50</sub> 分别为 0.17 mg/L 和 1.90 mg/L 0.17 mg/L of ED <sub>50</sub> for conidial germination and 1.90 mg/L for mycelial growth	[46,57,104-106]	
	<i>Aspergillus flavus</i>	AITC 对黄曲霉的离体效果为 0.215 ppb <i>In vitro</i> effectiveness of AITC at 0.215 ppb against <i>A. flavus</i>		
	<i>Botrytis cinerea</i>	对孢子萌发和菌丝生长的 EC <sub>50</sub> 分别为 0.62 mg/L 和 1.35 mg/L EC <sub>50</sub> values of 1.35 mg/L for mycelium and 0.62 mg/L for conidia		
	<i>Penicillium expansum</i>	异硫氰酸烯丙酯:异硫氰酸乙酯按照 3:1 混合后,对孢子萌发和菌丝生长的抑制浓度为 0.08 和 0.14 μg/mL 0.08 and 0.14 μg/mL for conidial germination and mycelial growth at 3:1 ratio of AITC:EITC (ethyl isothiocyanate) 5 mg/L AITC 熏蒸处理 24 h,对梨蓝霉病的防控效果达到 90% Exposing pears for 24 h in a 5 mg/L AITC and reducing the incidence of blue mould by 90%		
土传病原真菌/卵菌 Soil-borne fungi/oomycetes	<i>Phytophthora capsici</i> <i>Pythium aphanidermatum</i> <i>Rhizoctonia solani</i> <i>Fusarium oxysporum</i>	EC <sub>50</sub> 在 0.94~4.96 μg/mL 之间 EC <sub>50</sub> values from 0.94 to 4.96 μg/mL	[96]	
	<i>Acidovorax citrulli</i> <i>Clavibacter michiganensis</i> subsp. <i>michiganensis</i> <i>Xanthomonas campestris</i> pv. <i>campestris</i> <i>Ralstonia solanacearum</i>	EC <sub>50</sub> 值为 0.81~1.61 μg/mL(革兰氏阴性菌)和 8.61 μg/mL(革兰氏阳性菌) EC <sub>50</sub> values are 0.81-1.61 μg/mL for G <sup>-</sup> and 8.61 μg/mL for G <sup>+</sup>		[96]
	线虫 Nematodes	<i>Meloidogyne javanica</i> LC <sub>50</sub> 值为 2.76 μg/mL,每千克土壤中添加 1 mL AITC 无根结产生 LC <sub>50</sub> value at 2.76 μg/mL and no galls after treated with AITC at 1.0 mL per kg of soil		
杂草 Weeds	<i>Arabidopsis</i> —	[107]		
食品保藏 Food storage	<i>Aspergillus parasiticus</i>	对寄生曲霉菌的 MIC 值为 20 mg/L;采用 1 mL/L 和 5 mL/L 的 AITC 处理可以降低 60% 以上的毒素产生 MIC value was 20 mg/L on <i>A. parasiticus</i> ; aflatoxins reduction of above 60% by using AITC at the concentrations of 1 and 5 mL/L	[59]	

## 2.1 对土传植物病原生物的活性

早期人们发现,芥菜籽、山葵、辣根等植物具有杀菌活性。Angus等发现将甘蓝和芥菜等植物的碎粉深埋至土壤中,可以抑制小麦全蚀病菌 *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici* 的生长,并首次将这种方法称为“生物熏蒸”<sup>[32]</sup>。由于连作或伴随灌溉,土壤中的腐霉 *Pythium* 与疫霉 *Phytophthora* 等不断在田间土壤环境中累积<sup>[33]</sup>,对此 Weerakoon等<sup>[34]</sup>以芥菜种子糠(seed meal)改良土壤,建立了一种以“生物介导”的能够长期抑制病原菌积累的策略,有效地控制了苹果园内树苗根腐病的发生<sup>[35]</sup>。研究揭示其中具有抑菌作用的成分是包括 AITC 在内的多种 ITCs 类物质。Mark等<sup>[36]</sup>研究表明,芥菜中的 AITC 在 24~48 h 内即可完全释放到土壤中。

作者团队的黄小威<sup>[37]</sup>、王彦柠等<sup>[38]</sup>研究表明,在熏蒸条件下 AITC 对供试的禾谷镰刀菌 *Fusarium graminearum*、立枯丝核菌 *Rhizoctonia solani* 等 10 余种植物病原真菌及瓜果腐霉 *Pythium aphanidermatum*、辣椒疫霉 *Phytophthora capsici* 等卵菌的菌丝生长具有显著的抑制作用,其  $EC_{50}$  分布在 0.94~24.64  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之间;对其中 12 种病原真菌的孢子萌发亦具有显著抑制作用, $EC_{50}$  分布在 0.26~0.69  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之间;试验证实,AITC 能够导致供试土传病原真菌及卵菌菌落扩展速度减慢,气生菌丝稀薄、孢子萌发率降低,病原细菌菌落数量减少、生长速度减缓,对常见的植物病原菌呈现出广谱、高效的抑菌活性,为辣根素熏蒸防控田间主要土传病害提供了理论支持。

由大丽轮枝菌 *Verticillium dahliae* 引起的棉花黄萎病是一种重要的土传植物维管束病害,严重影响棉花产量<sup>[39]</sup>。作者团队的李慧<sup>[40]</sup>前期研究表明,20%辣根素水乳剂 1 500 倍稀释液不仅对棉花黄萎病菌菌丝生长具有显著的抑制作用,同时对棉花种子出苗和幼苗生长具有安全性。刘政等<sup>[39]</sup>采用滴灌与覆膜施药的方式,连续两年对 20%辣根素水乳剂防控棉花黄萎病的田间效果进行研究,提出了该药剂防控棉花黄萎病的使用技术规程,且在合作试验地区合计辐射应用面积达到 1.4 万  $\text{hm}^2$ 。

## 2.2 对果蔬地上部病虫害靶标生物的活性

王彦柠等<sup>[38]</sup>研究表明,AITC 对番茄溃疡病菌 *Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis*、十字花科黑腐病菌 *Xanthomonas campestris* pv.

*campestris* 等 5 种植物病原细菌的生长具有显著抑制作用, $EC_{50}$  分布在 0.81~8.61  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之间。

北京市近几年来大力推广使用 AITC,建立了以蔬菜无病虫害育苗、产前消毒预防、产中综合防控和产后残体无害处理有机结合的“全程绿色防控”技术体系。目前,北京市蔬菜病虫全程绿色防控示范基地数量达到 20 个,覆盖了全市 10 个区(县),有效减少了病虫危害程度和化学农药用量<sup>[41]</sup>。示范试验证实,20%辣根素水乳剂对烟粉虱有很好的速效性,药后 3 d 防效达到 70.9%,且成本低廉,操作简便<sup>[42]</sup>;采用滴灌施药方法,发现其对土壤真菌中的镰刀菌杀灭效果达到 100%,对腐霉、曲霉、青霉等杀灭效果显著;设施草莓土壤经过辣根素消毒处理整个生长期内的植株成活率明显提高<sup>[43]</sup>。天津市津南区植保部门通过滴灌系统把辣根素注入土地后覆盖上一层密闭的厚膜,熏蒸处理 3 d 即可有效杀灭多种病虫,按照操作规程定植蔬菜,一季不用再除草、除虫,还能保证蔬菜的品质<sup>[44]</sup>。王晓青等在生菜定植前 7 d 采用 20%辣根素水乳剂以随水滴灌方式对连续种植 3 年以上菌核病发生严重的生菜地进行土壤熏蒸处理,定植后 7 d 使用抗重茬菌剂或使用寡雄腐霉灌根处理,对生菜菌核病防治效果可达到 80% 左右<sup>[45]</sup>。

## 2.3 对作物储藏期病虫害靶标的生物活性

AITC 因具有强烈的挥发性以及高效的抗微生物活性,且对多种食源性致病菌具有杀灭活性,研究者认为可将 AITC 开发成一种新型的包装策略,如作为“抗菌香囊(anti-microbial sachets)”防控由 *Aspergillus flavus* 引起的储藏期花生黄曲霉素的污染<sup>[46]</sup>。Tracz 等采用 AITC 对储藏期玉米粒密闭熏蒸处理 48 h 后进行通风处理,检测了玉米粒中 AITC 的残留量。结果表明,通风 24 h 后,玉米籽粒中可检测到 44.5% 的 AITC,继续密封保存 30 d 后籽粒中仍有 15.5% 的 AITC 被检测出,说明在储藏过程中,玉米粒可以作为 AITC 的吸收维持载体,通过缓释的方式逐渐散发到空气中,对储藏期玉米由 5 种真菌产生的 12 种毒素都具有显著的抑制效果<sup>[47]</sup>。Nazareth 等研究表明,AITC 可降低储藏期面粉中由寄生曲霉 *Aspergillus parasiticus* 产生的黄曲霉毒素(aflatoxin)及早熟禾镰刀菌 *Fusarium poae* 产生的白僵菌素(beauvericin)和恩镰孢菌素(enniatin)的积累<sup>[48]</sup>。除此之外,也有学者采用 AITC 对莴苣、苹果、番茄、草莓、黑莓、

悬钩子等蔬果储藏期病害进行防控研究<sup>[49-51]</sup>。在杀虫方面,AITC也具有安全高效性且与磷化氢等无交互抗性<sup>[52]</sup>,可作为一种针对储藏期害虫防控的有效策略。

## 2.4 对杂草的生物活性

Ren等<sup>[53]</sup>采用AITC进行番茄地土壤熏蒸处理,发现其不但可以有效杀灭土壤环境中的病原真菌、细菌及线虫等,同时对土壤中的杂草(LC<sub>50</sub> = 17.3~47.7 mg/kg)具有很好的杀灭活性。Matteo等也发现,十字花科作物粗提取物对大穗看麦娘 *Alopecurus myosuroides* 具有优异的生物活性<sup>[54]</sup>。Bangarwa等研究发现<sup>[55]</sup>,AITC作为除草剂控制苋科植物、马唐的效果与甲基溴相当。2018年申请的美国专利(US201801225077A1)中也表明,ITCs类特别适用于对杂草的抑制。

## 3 AITC 残留和安全性

### 3.1 AITC 残留分析方法

Tracz等<sup>[47]</sup>研究AITC防控储藏期由 *Aspergillus parasiticus*, *Fusarium tricinctum*, *F. verticillioides* 以及 *Alternaria alternata* 引起的玉米毒素产生水平时,优化了AITC在玉米粒中的残留分析条件,包括1)样品制备:将一定质量的玉米粒浸泡在甲醇中,40℃水浴中振荡30 min后再超声处理10 min,20℃ 4 000 r/min离心5 min后收集上清液,过0.22 μm滤膜;2)检测方法及条件:采用HPLC的方法,检测器为安捷伦二极管阵列检测器(LC-DAD),检测波长为236 nm,分离柱为Gemini C18(4.6 mm×150 mm,孔径3 μm),流动相为水:乙腈(V:V=60:40),流速为0.8 mL/min。

吴华等<sup>[56]</sup>建立了20%AITC在几种仓库贮藏品中的毛细管气相色谱残留分析方法。该方法以二氯甲烷为提取溶剂,采用毛细管气相色谱-火焰离子化检测仪进行测定(与国标GB29980-2013中规定的检测器一致),发现辣根素在贮藏品中的消解动态符合一级动力学方程,其半衰期为28~75 d,其降解过程主要是酶解、水解、光解。Ugolini等<sup>[57]</sup>采用固相微萃取技术,以气相色谱火焰离子化检测器进行测定AITC在草莓果实中的残留。

### 3.2 AITC 安全性评价

#### 3.2.1 对人体的安全性

1999年AITC免除了注册化学品的注册授权

和限制,并且在日本作为一种商品化的天然抗菌剂或防腐剂添加到食品中<sup>[58]</sup>;2006年美国规定AITC可作为一种“公认安全食品”添加到食品储藏罐中,用来延长食品保质期和抗腐败;2011年美国食品药品监督管理局规定AITC可作为一种食品添加剂直接加入食品中使用,而且被认为有利于人体健康<sup>[1,46]</sup>;欧洲国家也明确了AITC作为食品防腐剂和食品添加剂具有安全性<sup>[59]</sup>。

Otoni等采用AITC防控由 *Aspergillus flavus* 引起的储藏期花生黄曲霉素的污染,在前15 d约92.4%的AITC已经降解,30 d后无AITC可检出<sup>[46]</sup>。Ugolini采用0.1 mg/L AITC处理草莓果实4 h后,可使灰霉病发生降低47.4%~91.5%,且对果实的营养品质等无影响,储藏7 d后AITC残留量低于1 mg/kg<sup>[57]</sup>。Santos等采用300 μL/kg的AITC对储藏期密封保存的玉米粒真菌毒素的产生进行防控,结果表明,储藏150 d后,AITC对玉米种子的发芽势、含水量、容重以及电导率等生理指标均无影响<sup>[60]</sup>。Wu等<sup>[25]</sup>采用AITC处理稻米,其残留量低于5 μg/g。欧盟委员会规定,AITC日摄入量(tolerable daily intake, TDI)最高为每千克体重0.06 mg<sup>[61]</sup>。研究表明,一定时间后AITC残留基本检测不到或含量极低,表明采用AITC进行食品保鲜或病害防控,不太可能导致储藏产品中的残留问题,也不太可能会对人类健康产生威胁。美国国家环境保护局(United States Environmental Protection Agency)官方数据表明,AITC安全性高,对婴幼儿等也无不良反应(<https://www.epa.gov/>)。

#### 3.2.2 对非靶标生物的安全性

Zaborski等采用100 mg/L的AITC作驱避剂收集土壤中的蚯蚓,其收集效果与200 mg/L的福尔马林相比无显著差异,且对蚯蚓具有更小的毒性,因此认为将AITC引入土壤环境中是安全的<sup>[62]</sup>。Borek等<sup>[63]</sup>测定了AITC在6种不同土壤中的半衰期,为20~60 h,且随着土壤水分的降低和温度的升高,AITC降解速度加快。Isagro美国公司联合美国多所大学的研究人员针对以AITC为原料登记的土壤熏蒸剂“DOMINUS”进行了严格的测试,说明其在土壤中能快速降解,在作物种植前施用,土壤中不会残留,是一款环境友好型的产品<sup>[64]</sup>。Wu等认为AITC对非靶标生物具有极低的毒性,因此也易被农户接受<sup>[65]</sup>。

研究报道<sup>[36,66]</sup>表明,土壤中的有益微生物如

*Trichoderma* spp. 等对 AITC 不敏感,展现出很强的忍耐性。Weerakoon 等也发现 AITC 处理过的土壤环境中, *T. hamatum* 和 *T. virens* 仍然是主要群体<sup>[34]</sup>。美国 EPA 官方数据表明 AITC 对环境友好,对非靶标生物(除部分昆虫如蜜蜂外)无毒性作用<sup>[67]</sup>。

## 4 AITC 的农药登记与产业化应用

### 4.1 AITC 剂型研发

由于 AITC 分子量很小,化学性质活泼,常温下具有很强的挥发性和刺激性,给使用带来了不便。彭家华采用分子包结络合法,制备了 AITC 微胶囊剂。该微胶囊剂有一定的缓释作用且利用率可提高到 80% 左右<sup>[68]</sup>。中国农业大学李健强团队选用高吸附惰性材料等载体和助剂制备了多种用途的 AITC 剂型:包括水乳剂,颗粒剂,缓释型颗粒剂,缓释型纸片、塑料、块、袋等。

### 4.2 AITC 施药器械及方式

辣根素是新型植物源药剂,作为土壤处理剂可有效杀灭多种土壤微生物,防控多种土传病害。施药时可根据土传病害发生严重程度选择随水滴灌施用或在播种前或移栽前采用起垄覆膜密封后,进行土壤熏蒸。

常用施药器械有烟雾施药机、远程机动喷雾器等高效施药器。目前,由北京市果类蔬菜创新团队病虫害防控研究室联合设施设备研究室研发的辣根素土壤消毒专用施药机械已面世,该设备基本具备液态药剂土壤注射施用功能,机具采用履带式行走,稳定性高;可根据行走速度精准设定施药量;可根据消毒需要调节施药深度;采用多重防堵防漏措施,具有很高的施药安全性(<http://www.bjny.gov.cn/>)。当然,由于 AITC 具有强烈的刺激性,进行消毒时,操作人员应该进行自身防护,如佩戴护目镜、防毒面具等。

### 4.3 AITC 的农药登记

以 AITC 为原料进行的农药登记,最早是美国约旦农业公司 2000 年登记的“Dazitol”。它是一种由辣椒素及相关物质(有效含量为 0.42%)和异硫氰酸烯丙酯(有效含量为 3.7%)组成的混合物,用于土壤处理可有效杀灭或抑制土壤中的线虫、有害昆虫、病原菌及杂草<sup>[69]</sup>。目前 Dazitol 正式登记的国家或地区有智利、约旦、阿联酋、科威特、美国、希腊、土耳其、摩洛哥、黎巴嫩、以色列、墨西哥、哥伦比亚、巴西、

阿根廷、泰国、秘鲁、埃及、西班牙、伊拉克等(<http://www.ynlagensu.com/userlist/lclmsw/text-9449.html>)。除此之外,Isagro 美国公司 2014 年登记的以 AITC 为活性成分的“Dominus<sup>®</sup>”产品(<https://www.isagro.com/prodotti/fumiganti.html>)是第一款可同时用于传统及有机耕种的土壤生物熏蒸剂,对土壤中的真菌、线虫、杂草和昆虫具有广谱防治功效,其登记类别为“以天然物质为基础的生物农药”<sup>[65]</sup>。2017 年, Mardel Rose Belotinsky TriCal 公司登记了 AITC 与氯化苦的复配制剂投入市场(<http://www.trical.com/>)。

2018 年,以 AITC 为有效成分的我国自创品牌“70% 辣根素原药”(登记证号:PD20181601)和“20% 辣根素水乳剂”(登记证号:PD20181600)由云南联创利民生物工程有限公司获得首家农药登记,用于防治番茄根结线虫。

### 4.4 AITC 替代溴甲烷的应用

溴甲烷作为一种熏蒸类杀虫剂由来已久<sup>[70]</sup>。1932 年法国首先使用,1937 年后广泛使用于植物检疫熏蒸处理,我国于 1953 年开始用于熏蒸棉籽,后逐渐用于陆地或船舱中的熏蒸灭虫及仓储期杀虫<sup>[71]</sup>。根据《蒙特利尔议定书》哥本哈根修正案,发达国家和发展中国家分别于 2005 年和 2015 年淘汰使用溴甲烷。为了淘汰溴甲烷,各国科学家都在努力寻找安全、经济、有效的替代品,并取得了一些进展,如磷化氢、威百亩、氯化苦等<sup>[56]</sup>。但随着用药历史的延长,多个国家出现了包括玉米象、谷蠹、赤拟谷盗、嗜虫书虱等在内的至少 11 种储藏物害虫表现出对磷化氢,溴甲烷等的抗性<sup>[72-75]</sup>,因此,寻找新型的安全、高效、可替代溴甲烷和磷化氢的新型化学品迫在眉睫。

曹焜程等<sup>[69,78]</sup>早在 2006 年提出 AITC 是一种安全、环境相容性好的熏蒸剂,是溴甲烷的潜在替代品。近年来,国内越来越多的团队通过大量的田间实践,证明 AITC 具有广阔的应用前景。

为实现中国政府的履约目标,由环境保护部和农业部共同组织实施了农业行业甲基溴淘汰项目,举办了“2015 年农业行业甲基溴淘汰与土壤消毒技术培训班”,由北京市植保站作为执行和技术指导单位,联合中国农业科学院、中国农业大学、山东省农业环境保护和农村能源总站以及多个企业在山东、河北等省市开展辣根素土壤消毒试验,为溴甲烷替

代药剂的开发和应用提供试验数据,推动溴甲烷淘汰项目顺利实施<sup>[76]</sup>。

国内以云南联创利民生物工程有限公司为代表的企业,大力开展以 AITC 为有效成分的农药制剂开发,在马铃薯病害综合防治、棉花黄萎病、草莓根腐病、蔬菜根结线虫等主要作物种传、土传病虫害,以及大宗蔬菜黄瓜、番茄等蔬菜多种地上部病虫害治理中取得了良好的防控效果。目前,国内中国农业大学以及云南农业大学等高校也积极采用 AITC 防控魔芋细菌性软腐病、具有连作障碍的三七根腐病以及食用百合根及鳞茎腐烂病<sup>[77]</sup>等,取得了阶段性进展。

## 5 AITC 的作用机制

吴华等对 AITC 在医学领域抗肿瘤、抗癌的活性,以及其对仓储害虫、病原微生物、线虫、杂草等农业有害生物的活性研究进行了综述<sup>[79]</sup>。本文结合文献报道重点对 AITC 的作用机制进行评述。

### 5.1 诱导线虫细胞压力

Saini 等用 AITC 处理秀丽隐杆线虫 *Caenorhabditis elegans*,采用 RT-qPCR 方法研究了 AITC 对其热激蛋白基因 *HSP70* 表达的影响。结果发现,低浓度 AITC( $<0.1 \mu\text{mol/L}$ )处理对 *HSP70* 的表达无影响,而高浓度( $>0.1 \mu\text{mol/L}$ )处理,*HSP70* 的表达会增加 4~5 倍,表明 AITC 可以诱导线虫细胞压力,进而起到毒力效果<sup>[80]</sup>。

### 5.2 对昆虫的毒力机制

Wu 等采用 AITC 熏蒸处理玉米象,透射电镜观察发现,线粒体基质变得稀疏且空泡化现象严重。进一步作者又研究了 AITC 对玉米象中谷胱甘肽 S-转移酶、过氧化氢酶、细胞色素 C 氧化酶和乙酰胆碱酯酶的活性,结果表明,4 种酶的活性均与 AITC 的处理时间和剂量有关,即低剂量呈现活性增强,高剂量呈现活性抑制。作者推测,线粒体可能是 AITC 的作用位点之一且细胞色素 C 氧化酶可能是 AITC 的作用靶标蛋白<sup>[81]</sup>;进一步研究表明,AITC 对线粒体复合物 IV 的抑制效果比复合物 I 更为明显,预示了线粒体复合物 IV 可能是 AITC 的初级靶标<sup>[82]</sup>。同时,通过克隆玉米象中细胞色素 C 氧化酶亚基 II,并纯化该蛋白,进一步分析了 AITC 对该酶的活性,采用同源建模(homology modeling)以及分子对接(molecular docking)分析认为,AITC 中的硫原子可

以与细胞色素 C 氧化酶亚基 II 上的一个亮氨酸残基结合<sup>[83]</sup>。进一步结合 RNA-seq 数据,发现 AITC 熏蒸处理玉米象后,玉米象 117 个基因出现过表达,271 个基因下调表达。KEGG 富集分析表明,大多数基因富集集中在“折叠、分类和降解”、“运输和分解代谢”、“能量代谢”和“碳水化合物代谢”。提出了细胞骨架丢失和线粒体功能障碍是 AITC 对玉米象的致死机制<sup>[84]</sup>。

### 5.3 抑制植物病原菌的相关机制

已报道 AITC 具有抗癌活性,胞内靶标涉及多种,如细胞色素 P-450(CYP450)、抗氧化过程、肿瘤发生、细胞凋亡、细胞周期与转移等过程相关的蛋白<sup>[85]</sup>。

Bailey 等报道了甘蓝中 ITCs 类物质自然水解产物,包括硫化氢、二硫化碳以及其他胺化成分,发现部分水解产物同样具有抑菌活性<sup>[86]</sup>;Tang 等也描述了微生物对 ITCs 类物质的降解,认为苜蓿胺(benzylamine)为主要产物<sup>[87]</sup>。Kawakishi 等认为,ITCs 可通过破坏蛋白之间的二硫键,影响细菌细胞的蛋白质结构<sup>[88]</sup>;Kojima 等对多种 ITC 物质进行了测试,发现其均可显著性抑制酵母的细胞色素 C 氧化酶的活性,影响酵母细胞的代谢功能<sup>[89]</sup>,但与典型的呼吸抑制剂如 KCN 与抗霉素 A 相比,AITC 对待测酵母的 MIC 浓度却低了 100 倍左右,说明 AITC 并不是一种强烈的呼吸抑制剂,也说明抑制氧摄取并不是 AITC 的主要抑菌机制<sup>[90]</sup>;Lim 等发现,ITCs 类物质也可影响  $\beta$ -半乳糖苷酶活性,诱导细胞代谢物泄露,抑制革兰氏阴性细菌生长<sup>[91]</sup>。Delaquis 等则认为,ITCs 类物质可能是发挥了氧化磷酸化解偶联剂的作用,因为对于严格好氧的真菌而言,其对 ITCs 类物质具有更高的敏感性<sup>[5]</sup>。ITCs 完整的作用机制至今仍然不清楚<sup>[92]</sup>,以往的文献中也并没有揭示单一的作用位点,因此,其作用机制通常被认为是作为一种非特异性的抑制剂。

Isshiki 等研究了 AITC 对多种细菌的抑制效果。结果表明,相比革兰氏阳性菌,阴性细菌对 AITC 的敏感性更高<sup>[93]</sup>。Lin 等发现,处于指数期细菌比处于稳定期细菌对 AITC 敏感性更高;同时,通过比较青霉素、链霉素、多黏菌素 B 以及 AITC,认为 AITC 的作用机制与多黏菌素 B 更为接近,因为多黏菌素 B 具有一个亲水性七肽环和一个疏水链,使其具有两性分子的属性,而 AITC 同样具有两性分子属性,

即含有一个极性的末端和一个非极性末端链,这使得 AITC 可以更容易改变胞膜通透性<sup>[10, 90, 94]</sup>。

AITC 对害虫的作用机制尚未完全建立<sup>[25]</sup>,也有很多假说提出,一些人认为 AITC 可以与含硫基团、二硫键、蛋白质的氨基酸、氨基酸残基发生非特异性以及不可逆的结合。Murata 等<sup>[95]</sup>认为 AITC 还可诱导 DNA 损伤。

王彦柠<sup>[96]</sup>通过扫描电镜观测菌丝表面形态发现,经 AITC 熏蒸处理的供试菌菌丝出现不同程度的皱缩、畸形、瘤状突起及内容物外渗等现象,透射电镜可观测到菌丝外壁及膜结构破裂受损,细胞壁不规则增厚或消解,甚至出现细胞壁剥落;进一步研究发现,AITC 可增加细胞膜通透性,对供试真菌具有低浓度促进呼吸高浓度抑制呼吸的双重作用,且随着药剂处理浓度的增加,供试靶标菌菌丝中 ATP 含量及能荷值均降低。

#### 5.4 AITC 诱导植物抗性机制

研究表明,AITC 对于植物生长和存活是一种重要的防卫成分<sup>[97]</sup>。Sporshem 等研究发现<sup>[98]</sup>,AITC 通过可逆地抑制高尔基体、内质网、过氧化物酶体和液泡中依赖肌动蛋白的细胞内转运。Khokon 等研究报道,AITC 可以诱导蚕豆、拟南芥气孔关闭,从而保护自身避免水分丧失或潜在病原菌的侵袭<sup>[99-100]</sup>。Wang 等<sup>[101]</sup>研究表明,AITC 可以增强蓝莓果实 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产生和自由基形成,从而对病原菌产生高强度的氧化压力,提高蓝莓对病原菌的抵抗作用。除此之外,ITCs 类物质作为化感物质、硫储存物质,以及在耐热、细胞凋亡、生长抑制、信号转导等方面也发挥重要作用。Calmes 等以 *Alternaria brassicicola* 作为模式菌株,研究了其与十字花科蔬菜大白菜的互作过程。结果表明,植物体内的 GSLs 降解产物(即 ITCs 类物质)可诱导 *A. brassicicola* 胞内氧消耗降低、活性氧 ROS 积累下降,线粒体膜电位下降。同时发现,*A. brassicicola* 中一个涉及 MAP 激酶基因(*AbHog1*)和一个转录因子(*AbAP1*)参与了植物与病原菌的互作过程<sup>[102-103]</sup>。

## 6 展望

随着农业生产集约化程度不断提高,特别是设施农业快速发展,导致土传病虫害的问题日益突出;同时,农药化肥等的不合理使用也对空气、土壤和水体等造成了严重的面源污染。甲基溴是国际上公认

的土壤熏蒸效果最好的药剂<sup>[77]</sup>,但由于其具有破坏臭氧层作用,联合国已将其禁用。2016 年由科技部首次启动“化学肥料和农药减施增效综合技术研发”项目,提出“优先选用生物农药或高效低毒低残留化学农药”。AITC 作为一种广谱、高效、安全的生物熏蒸剂,各国学者对其生物活性的研究已较为宽广,这充分表明辣根素是极具应用潜力的一类化合物。

#### 6.1 拓展 AITC 研究,为作物绿色防控提供新举措

AITC 是一类国内外高度关注和重视研究开发的药剂,可以满足和适应于保护地或覆膜栽培、仓储期病虫害的防控等方面。推动植物病虫害的源头控制,播种或移栽前通过土壤熏蒸处理,可从源头降低田间初始病虫数量,有效降低病虫害的发生危害;生长期对棚室进行熏蒸消毒,还可以有效降低蔬菜霜霉病、白粉病等多种气传病害和烟粉虱、蓟马等小型害虫的为害。一药多靶标,实现对作物生长不同阶段病虫害的预防和治理。同时,因其为植物源农药,具有环境友好特征,可使其对环境造成污染的程度降至最低。

#### 6.2 推动 AITC 产业化,为国家甲基溴替代提供新路径

国家甲基溴替代过程并非一蹴而就。自 2003 年批准《蒙特利尔议定书》哥本哈根修正案以来,中国就一直致力于甲基溴的替代工作。2008 年起,农业部、环境保护部和联合国工业发展组织共同启动了农业甲基溴淘汰项目,农业部科技教育司作为具体实施单位,专设农业行业甲基溴淘汰项目办公室,协调各地方政府、科研单位、企事业单位、农户等开启了长达 10 年的履约征程,最终筛选出了对靶标菌灭菌活性高、对食品安全及对非靶标微生物干扰小的替代熏蒸剂,辣根素便名列其中。基于无残留的绿色土壤配套处理措施,很好地解决了多种作物土传病虫害的危害,农业部于 2011 年宣布撤销甲基溴在草莓、番茄、黄瓜等作物上的登记。随着生姜产业的异军突起,土传病害造成的问题凸显。氯化苦作为唯一登记的替代品,无法有效控制根结线虫。为避免对行业的冲击,2014 年中国又向联合国臭氧保护秘书处提出申请,为部分生姜产区甲基溴防控根结线虫争取到一定的豁免权。国家项目办综合考虑履约形式及国家对高毒农药逐步淘汰战略,最终承诺 2019 年 1 月 1 日起全面禁止甲基溴在农业上的使用。2018 年我国已经实现 AITC 为有效成分的自创品牌“70%辣

根素原药”(登记证号:PD20181601)和“20%辣根素水乳剂”(登记证号:PD20181600)首家登记,有望为我国甲基溴替代提供新的路径。

### 6.3 强化 AITC 应用培训,打通技术推广“最后一公里”

辣根素作为一种新型土壤消毒剂,因其强烈的挥发刺激性,加之农户对土壤消毒的认知水平整体偏低,导致其在推广应用面临一定的挑战。因此,应不断加强对剂型、施药器械等的研究开发以及对田间应用效果、安全性等的评价研究,同时做好宣传普及推广;倡议创设全国辣根素应用技术合作联盟,加大投入力度,增强与地方农技服务中心、植保站等的合作,形成系统,通过开设辣根素应用技术培训班,不断强化管理人员、生产企业、经销商及农户等的认知水平。通过试验示范和田间现场反馈,不断完善和制定辣根素的使用技术规程;不断加强农户对土壤熏蒸的认知,严格按照使用技术规程操作,确保农事操作人员和作物生产安全。

### 参考文献

[1] TRONCOSO R, ESPINOZA C, SNCHEZESTRADA A, et al. Analysis of the isothiocyanates present in cabbage leaves extract and their potential application to control *Alternaria* rot in bell peppers [J]. Food Research International, 2005, 38(6): 701-708.

[2] WALKER J C, MORELL S, FOSTER H H. Toxicity of mustard oils and related sulfur compounds to certain fungi [J]. American Journal of Botany, 1937, 24(8): 536-541.

[3] ROSA E A S, RODRIGUES P M F. Towards a more sustainable agriculture system: The effect of glucosinolates on the control of soil-borne diseases [J]. Journal of Pomology and Horticultural Science, 1999, 74(6): 667-674.

[4] SMOLINSKA U, MORRA M J, KNUDSEN G R, et al. Isothiocyanates produced by Brassicaceae species as inhibitors of *Fusarium oxysporum* [J]. Plant Disease, 2003, 87(4): 407-412.

[5] DELAQUIS P J, MAZZA G. Antimicrobial properties of isothiocyanates and their role in food preservation [J]. Food Technology, 1995, 49(11): 73-84.

[6] KERMANSHAI R, MCCARRY B E, ROSENFELD J, et al. Benzyl isothiocyanate is the chief or sole anthelmintic in papaya seed extracts [J]. Phytochemistry, 2001, 57(3): 427-435.

[7] FAHEY J W, ZALCMANN A T, TALALAY P. The chemical diversity and distribution of glucosinolates and isothiocyanates among plants [J]. Phytochemistry, 2001, 32(10): 5-51.

[8] WILLIAMS J R, RAYBURN J R, CLINE G R, et al. Effect of allyl isothiocyanate on developmental toxicity in exposed *Xenopus laevis* embryos [J]. Toxicology Reports, 2015, 2: 222-227.

[9] CLARKE D B. Glucosinolates, structures and analysis in food [J]. Analytical Methods, 2010, 2(4): 310-325.

[10] FENWICK G R, HEANEY R K, MULLIN W J. Glucosinolates and their breakdown products in food plants [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1983, 18(2): 123-201.

[11] GILBERT J, NURSTEN H E. Volatile constituents of horseradish roots [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1972, 23(4): 527-539.

[12] JIANG Zitao, LI Rong, YU J C. Pungent components from thioglucosides in *Armoracia rusticana* grown in China, obtained by enzymatic hydrolysis [J]. Food Technology and Biotechnology, 2006, 44(1): 41-45.

[13] DARKO L L. Allyl isothiocyanate and use thereof to inhibit hair loss: 0227799A1 [P]. 1986-12-31.

[14] FRIEDMAN W H. Horseradish preparation for the treatment of nasal and sinus dysfunction: 5385734 [P]. 1995-1-31.

[15] FRIEDMAN W H. Method of treatment for nasal and sinus dysfunction: 5248504 [P]. 1993-9-28.

[16] AGNETA R, MLLERS C, RIVELLI A R. Horseradish (*Armoracia rusticana*), a neglected medical and condiment species with a relevant glucosinolate profile: a review [J]. Genetic Resources and Crop Evolution, 2013, 60(7): 1923-1943.

[17] DASH P K. Methods and compositions for treatment of central nervous system injury with isothiocyanates: 20060116423A1 [P]. 2006-6-1.

[18] SHEHATA A, MULWA R M S, BABADOOST M, et al. Horseradish: botany, horticulture, breeding [J]. Horticultural Reviews, 2009, 35: 221-261.

[19] FUJITA M, KAMEI K, KAWAZU K, et al. Antimicrobial agent containing allyl isothiocyanate and method for controlling release speed of allyl isothiocyanate: 5928661 [P]. 1999-7-27.

[20] RODRIGUEZ K R. Compositions and process for nematode control: 6720352B1 [P]. 2004-4-13.

[21] RIORDAN F. Novel soil fumigant, herbicide, larvicide, ovicide and fungicide: 7087553B2 [P]. 2006-8-8.

[22] FUJITA M, HIROHAMA S, HAYASHI Y, et al. Controlled release composition containing volatile compound: 5928661 [P]. 1999-7-27.

[23] MORRA M J. A method for using mustard meal or an extract thereof: 20180125077A1 [P]. 2018-5-10.

[24] KUSHAD M M, BROWN A F, KURILICH A C, et al. Variation of glucosinolates in vegetable crops of *Brassica oleracea* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(4): 1541-1548.

[25] WU Hua, ZHANG Guoan, ZENG Shuiyun, et al. Extraction of allyl isothiocyanate from horseradish (*Armoracia rusticana*) and its fumigant insecticidal activity on four stored-product pests of paddy [J]. Pest Management Science, 2009, 65(9): 1003-1008.

[26] 郑建秋, 李健强, 石尚柏, 等. 以芥菜籽为原料提取辣根素的方法: 101768611A [P]. 2010-7-7.

- [27] 刘学勇, 刘瑶. 异硫氰酸烯丙酯合成的研究进展[J]. 辽宁化工, 2012, 41(11): 1164 - 1166.
- [28] KIM S, YI K Y. Di-2-pyridyl thionocarbonate, a new reagent for the preparation of isothiocyanates and carbodiimides[J]. Tetrahedron Letters, 1985, 26(13): 1661 - 1664.
- [29] 王向辉, 邵艳东, 谢灵杰. 辣根素类化合物的合成及抑菌活性研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(12): 1862 - 1866.
- [30] 李健强, 郑建秋, 曹永松, 等. 制取异硫氰酸烯丙酯的方法: 101735128B [P]. 2013 - 11 - 20.
- [31] 王以燕, 袁善奎, 李友顺. 美国 EPA 登记的生物农药有效成分名录[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(8): 1 - 11.
- [32] ANGUS J F, GARDNER P A, KIRKEGAARD J A, et al. Biofumigation: Isothiocyanates released from brassica roots inhibit growth of the take-all fungus [J]. Plant and Soil, 1994, 162(1): 107 - 112.
- [33] YAMAK F, PEEVER T L, GROVE G G, et al. Occurrence and identification of *Phytophthora* spp. pathogenic to pear fruit in irrigation water in the Wenatchee River Valley of Washington State [J]. Phytopathology, 2002, 92(11): 1210.
- [34] WEERAKOON D M N, REARDON C L, PAULITZ T C, et al. Long-term suppression of *Pythium abopressorium* induced by *Brassica juncea* seed meal amendment is biologically mediated [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2012, 51: 44 - 52.
- [35] YIM B, HANSCHEN F S, WREDE A, et al. Effects of biofumigation using *Brassica juncea* and *Raphanus sativus* in comparison to disinfection using basamid on apple plant growth and soil microbial communities at three field sites with replant disease [J]. Plant and Soil, 2016, 406(1/2): 389 - 408.
- [36] MARK M, JACK B. Efficacy of brassicaceous seed meal formulations for the control of apple replant disease in conventional and organic production systems [J]. Plant Disease, 2010, 94(7): 424 - 429.
- [37] 黄小威. 辣根素种子消毒效果及防治果蔬贮藏期主要病害研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [38] 王彦柠, 李迎宾, 黄小威, 等. 辣根素对常见植物病原菌的抑菌活性研究[J]. 中国科技论文, 2018, 13(6): 692 - 697.
- [39] 刘政, 李迎宾, 孙艳, 等. 20%辣根素水乳剂防控棉花黄萎病的研究[J]. 中国科技论文, 2017, 12(24): 2817 - 2821.
- [40] 李慧, 武静雅, 刘娜, 等. 中国植物病理学会 2012 年学术年会论文集[C]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2012.
- [41] 钟欣. 20 个绿色防控示范基地带动北京蔬菜安全生产[N]. 农民日报, 2013 - 11 - 8.
- [42] 孙海, 郑翔, 王晓青, 等. 高效防治烟粉虱的药剂筛选[J]. 中国蔬菜, 2015(8): 46 - 49.
- [43] 肖长坤, 张涛, 陈海明, 等. 20%辣根素水剂对设施草莓土壤消毒的效果[J]. 中国蔬菜, 2010(21): 29 - 31.
- [44] 中国农业信息网. 天津市津南区植保部门引入农业新技术培育放心菜[J]. 南方农业, 2017, 11(25): 85.
- [45] 王晓青, 金红云, 孙艳艳, 等. 中国植物病理学会 2015 年学术年会论文集[C]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2015.
- [46] OTONI C G, SOARES N D F F, DA SILVA W A, et al. Use of allyl isothiocyanate containing sachets to reduce *Aspergillus flavus* sporulation in peanuts [J]. Packaging Technology and Science, 2014, 27(7): 549 - 558.
- [47] TRACZ B L, BORDIN K, NAZARETH T D M, et al. Assessment of allyl isothiocyanate as a fumigant to avoid mycotoxin production during corn storage [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 75: 692 - 696.
- [48] NAZARETH T M, BORDIN K, MANYES L, et al. Gaseous allyl isothiocyanate to inhibit the production of aflatoxins, beauvericin and enniatins by *Aspergillus parasiticus* and *Fusarium poae* in wheat flour [J]. Food Control, 2016, 62: 317 - 321.
- [49] LIN C M, KIM J, DU W X, et al. Bactericidal activity of isothiocyanate against pathogens on fresh produce [J]. Journal of Food Protection, 2000, 63(1): 25 - 30.
- [50] CHANJIRAKUL K, WANG S Y, WANG C Y, et al. Effect of natural volatile compounds on antioxidant capacity and antioxidant enzymes in raspberries [J]. Postharvest Biology and Technology, 2006, 40(2): 106 - 115.
- [51] CHANJIRAKUL K, WANG S Y, WANG C Y, et al. Natural volatile treatments increase free-radical scavenging capacity of strawberries and blackberries [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2007, 87(8): 1463 - 1472.
- [52] SANTOS J C, FARONI L R A, SOUSA A H, et al. Fumigant toxicity of allyl isothiocyanate to populations of the red flour beetle *Tribolium castaneum* [J]. Journal of Stored Products Research, 2011, 47(3): 238 - 243.
- [53] REN Zongji, LI Yuan, FANG Wensheng, et al. Evaluation of allyl isothiocyanate as a soil fumigant against soil-borne diseases in commercial tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) production in China [J]. Pest Management Science, 2018, 74(9): 2146 - 2155.
- [54] MATTEO R, BACK M A, READE J P H, et al. Effectiveness of defatted seed meals from Brassicaceae with or without crude glycerin against black grass (*Alopecurus myosuroides* Huds.) [J]. Industrial Crops and Products, 2017, 111: 506 - 512.
- [55] BANGARWA S K, NORSWORTHY J K, GBUR E E. Allyl isothiocyanate as a methyl bromide alternative for weed management in polyethylene-mulched tomato [J]. Weed Technology, 2012, 26(3): 449 - 454.
- [56] 吴华, 王朝军, 曾水云, 等. 仓库贮藏品中辣根素残留降解动态研究[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 163 - 166.
- [57] UGOLINI L, MARTINI C, LAZZERI L, et al. Control of postharvest grey mould (*Botrytis cinerea* Per. ; Fr.) on strawberries by glucosinolate-derived allyl isothiocyanate treatments [J]. Postharvest Biology and Technology, 2014, 90: 34 - 39.
- [58] DONG S L. Packaging containing natural antimicrobial or antioxidative agents [M]. American Academic Press, 2005: 108 - 122.
- [59] SALADINO F, QUILES J M, LUCIANO F B, et al. Shelf life improvement of the loaf bread using allyl, phenyl and benzyl isothiocyanates against *Aspergillus parasiticus* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 78: 208 - 214.

- [60] SANTOS S B, MARTINS M A, FARONI L R D, et al. Quality of maize grains treated with allyl isothiocyanate stored in hermetic bags [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2010, 46(2): 111–117.
- [61] EUROPE C O. Chemically defined flavouring substances [M]. France: Strasbourg, 2000.
- [62] ZABORSKI E R. Allyl isothiocyanate: an alternative chemical expellant for sampling earthworms [J]. *Applied Soil Ecology*, 2003, 22(1): 87–95.
- [63] BOREK V, MORRA M J, BROWN P D, et al. Transformation of the glucosinolate derived allelochemicals allyl isothiocyanate and allylnitrile in soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, 43(7): 1935–1940.
- [64] 农药导航网. 美国环保署批准登记 Isagro 的生物土壤熏蒸剂 DOMINUS[EB/OL]. [2015-12-02]. <http://www.agr123.com/Catalog/mtgc/2015/12/2/151221613318482.html>.
- [65] WU Hua, WANG Chaojun, BIAN Xiaowei, et al. Nematicidal efficacy of isothiocyanates against root knot nematode *Meloidogyne javanica* in cucumber [J]. *Crop Protection*, 2011, 30(1): 33–37.
- [66] GALLETTI S, SALA E, LEONI O, et al. *Trichoderma* spp. tolerance to *Brassica carinata* seed meal for a combined use in biofumigation [J]. *Biological Control*, 2008, 45(3): 319–327.
- [67] AGENCY U S E P. Oriental mustard seed; allyl isothiocyanate (aitc) (014921) fact sheet [EB/OL]. [2015-9-16]. [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/registration/fs\\_PC-014921\\_01-Jan-09.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-014921_01-Jan-09.pdf).
- [68] 彭家华. 辣根素土壤熏蒸剂剂型研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- [69] 曹堃程, 褚世海, 郭美霞, 等. 一种潜在的溴甲烷土壤消毒替代品—异硫氰酸烯丙酯[J]. *农药*, 2006, 45(7): 461–462.
- [70] JALIL M, ROSS I J, RODRIGUEZ J G. Methyl bromide and phosphine as fumigants for some acarid mites [J]. *Journal of Stored Products Research*, 1970, 6(1): 33–37.
- [71] 王怀训. 溴甲烷使用方法及注意事项[J]. *农药科学与管理*, 2001(6): 37.
- [72] PIMENTEL M A, FARONI L R, TOTOLA M R, et al. Phosphine resistance, respiration rate and fitness consequences in stored product insects [J]. *Pest Management Science*, 2007, 63(9): 876–881.
- [73] MILLS K A. Resistance to the fumigant hydrogen phosphide in some stored-product species associated with repeated inadequate treatments [J]. *Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Allgemeine und Angewandte Entomologie*, 1983, 4: 98–101.
- [74] TAYLOR R W D. Phosphine—a major fumigant at risk [J]. *International Pest Control*, 1989, 31(1): 10–14.
- [75] 梁永生, 冉莉. 谷蠹、米象和锈赤扁谷盗的 PH<sub>3</sub> 抗性品系对杀螟松和氯化苦的交互抗性研究[J]. *粮食储藏*, 2000, 29(4): 7–12.
- [76] 中国农药信息网. 2015 年农业生产全面禁止使用甲基溴[J]. *植物医生*, 2014(1): 24.
- [77] 李一寒, 何思琪, 孟嫣, 等. 北京昌平区食用百合根及鳞茎腐烂的病原菌分离与鉴定[J]. *北京农学院学报*, 2018, 33(2): 32–37.
- [78] 王腾飞. 辣根素: 植物中提取的土壤熏蒸剂[N]. *农民日报*, 2015-4-9.
- [79] 吴华, 冯俊涛, 何军. 辣根素的生物活性研究进展[J]. *中国生物防治学报*, 2013, 29(2): 301–306.
- [80] SAINI A K, TYLER R T, SHIM Y Y, et al. Allyl isothiocyanate induced stress response in *Caenorhabditis elegans* [J]. *BMC Research Notes*, 2011, 4(1): 502.
- [81] WU Hua, LIU Xueru, YU Dongdong, et al. Effect of allyl isothiocyanate on ultra-structure and the activities of four enzymes in adult *Sitophilus zeamais* [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2014, 109(1): 12–17.
- [82] ZHANG Chao, WU Hua, ZHAO Yuan, et al. Comparative studies on mitochondrial electron transport chain complexes of *Sitophilus zeamais* treated with allyl isothiocyanate and calcium phosphide [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2016, 126: 70–75.
- [83] HOU Changliang, WANG Jingbo, WU Hua, et al. Molecular cloning and expression analysis of cytochrome c oxidase subunit II from *Sitophilus zeamais* [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2016, 478(4): 1660–1666.
- [84] ZHANG Chao, MA Ziqing, ZHANG Xing, et al. Transcriptional alterations in *Sitophilus zeamais* in response to allyl isothiocyanate fumigation [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2017, 137: 62–70.
- [85] KUMAR G, TULI H S, MITTAL S, et al. Isothiocyanates: a class of bioactive metabolites with chemopreventive potential [J]. *Tumor Biology*, 2015, 36(6): 4005–4016.
- [86] BAILEY S D, BAZINET M L, DRISCOLL J L, et al. The volatile sulfur components of cabbage [J]. *Journal of Food Science*, 1961, 26(2): 163–170.
- [87] TANG C S, BHOTHIPAKSA K, FRANK H A. Bacterial degradation of benzyl isothiocyanate [J]. *Applied Microbiology*, 1972, 23(6): 1145–1148.
- [88] KAWAKISHI S, KANEKO T. Interaction of proteins with allyl isothiocyanate [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1987, 49(5): 454–459.
- [89] KDJIMA M. Studies on the effects of isothiocyanates and their analogues on microorganisms; I. Effects of isothiocyanates on the oxygen uptake of yeasts [J]. *Journal of Fermentation Technology*, 1971, 49: 740–746.
- [90] LIN C M, WEI C I. Antibacterial mechanism of allyl isothiocyanate [J]. *Journal of Food Protection*, 2000, 63(6): 727–734.
- [91] LIM L T, TUNG M A. Vapor pressure of allyl isothiocyanate and its transport in PVDC/PVC copolymer packaging film [J]. *Journal of Food Science*, 1997, 62(5): 1061–1066.
- [92] ASMAA M S F, GHADA S E S, SALWA R S H, et al. Effect of *Bifidobacterium longum* and allyl isothiocyanate on survival of *Salmonella typhimurium* in fermented sausage [J]. *New York Science Journal*, 2013, 6(2): 66–70.
- [93] ISSHIKI K, TOKUOKA K, MORI R, et al. Preliminary ex-

- amination of allyl isothiocyanate vapor for food preservation [J]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 1992, 56(9): 1476 - 1477.
- [94] LUCCHINI J J, CORRE J, CREMIEUX A. Antibacterial activity of phenolic compounds and aromatic alcohols [J]. *Research in Microbiology*, 1990, 141(4): 499 - 510.
- [95] MURATA M, YAMASHITA N, INOUE S, et al. Mechanism of oxidative DNA damage induced by AITC free radical [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2000, 28(5): 797 - 805.
- [96] 王彦柠. 辣根素的抑菌活性及其作用机制初探[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- [97] OLIVIER C, VAUGHN S F, MIZUBUTI E S G, et al. Variation in allyl isothiocyanate production within *Brassica* species and correlation with fungicidal activity [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 1999, 25(12): 2687 - 2701.
- [98] SPORSHEIM B, ØVERBY A, BONES A M. Allyl isothiocyanate inhibits actin-dependent intracellular transport in *Arabidopsis thaliana* [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16(12): 29134 - 29147.
- [99] KHOKON M A R, JAHAN M S, RAHMAN T, et al. Allyl isothiocyanate (AITC) induces stomatal closure in *Arabidopsis* [J]. *Plant Cell and Environment*, 2011, 34(11): 1900 - 1906.
- [100] SOBAHAN M A, AKTER N, OKUMA E, et al. Allyl isothiocyanate induces stomatal closure in *Vicia faba* [J]. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 2015, 79(10): 1737 - 1742.
- [101] WANG S Y, CHEN C T, YIN J J. Effect of allyl isothiocyanate on antioxidants and fruit decay of blueberries [J]. *Food Chemistry*, 2010, 120(1): 199 - 204.
- [102] CALMES B, N'GUYEN G, DUMUR J, et al. Glucosinolate-derived isothiocyanates impact mitochondrial function in fungal cells and elicit an oxidative stress response necessary for growth recovery [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2015, 6: 414.
- [103] BONES A M, HARA M, ROSSITER J T, et al. Physiology and cellular mechanisms of isothiocyanates and other glucosinolate degradation products in plants [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2015, 6: 1105.
- [104] MARI M, LEONI O, BERNARDI R, et al. Control of brown rot on stonefruit by synthetic and glucosinolate derived isothiocyanates [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 47(1): 61 - 67.
- [105] WU Hua, ZHANG Xing, ZHANG Guoan, et al. Antifungal vapour-phase activity of a combination of allyl isothiocyanate and ethyl isothiocyanate against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum* infection on apples [J]. *Journal of Phytopathology*, 2011, 159(6): 450 - 455.
- [106] MARI M, LEONI O, IORI R, et al. Antifungal vapour-phase activity of allyl-isothiocyanate against *Penicillium expansum* on pears [J]. *Plant Pathology*, 2002, 51(2): 231 - 236.
- [107] HARA M, YATSUZUKA Y, TABATA K, et al. Exogenously applied isothiocyanates enhance glutathione S-transferase expression in *Arabidopsis* but act as herbicides at higher concentrations [J]. *Journal of Plant Physiology*, 2010, 167(8): 643 - 649.

(责任编辑: 杨明丽)

## 征订启事

## 欢迎订阅 2019 年《中国稻米》杂志

《中国稻米》是由农业部主管,中国水稻研究所主办,全国农业技术推广服务中心等单位协办的全国性水稻科学技术期刊,兼具学术性、技术性、知识性、信息性等特点。2014 年被国家新闻出版广电总局认定为首批学术类期刊,为中文核心期刊和中国科技核心期刊,曾荣获全国农业期刊金犁奖技术类一等奖、浙江省优秀科技期刊二等奖等奖项。据《中国科技期刊引证报告》(核心版)统计,《中国稻米》2016 年的影响因子为 0.572。适合我国水稻产区各级技术人员及农业与粮食行政管理人员、科研教学人员和稻农阅读。本刊为双月刊,标准大 16 开本,单月 20 日出版。每期定价 10.00 元,全年 60.00 元,全国公开发行,邮发代码:32-31,国内刊号:CN33-1201/S,国际统一刊号:ISSN 1006-8082。欢迎新老读者到当地邮局订阅,也可直接汇款到本刊编辑部订阅。

地 址:浙江省杭州市富阳区新桥水稻所路 28 号

邮 编:311400

E-mail: zgdm@163.com

网 址: www.zgdm.net

电 话: 0571-63370271, 63370368



微信搜一搜

中国稻米