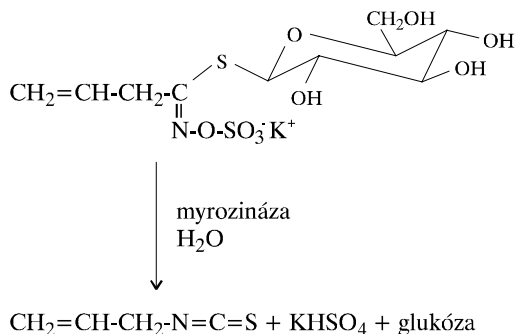


Fytochemická substancia - alylizotiokyanát

MICHAL UHER - OLGA RAJNIAKOVÁ - RUŽENA UHEROVÁ - MILAN KOVÁČ

SÚHRN. Prehľadný článok uvádza najnovšie poznatky o prírodných zdrojoch, izolácii, syntéze a použití alylizotiokyanátu, látky, ktorá je vzhľadom na svoj pôvod a vlastnosti zaradená medzi prírodné, biologicky aktívne látky rastlinného pôvodu.

Alylizotiokyanát sa nachádza vo veľkom počte rôznych druhov rastlín, ktoré sa konzumujú ako zelenina. Najčastejšie sa vyskytuje v druhoch čeľade *Brassicaceae* ako brokolica, ružičkový kel, karfiol, kapusta, horčica, ale bol identifikovaný aj v cibuli, cesnaku, chrene, repke olejke, a čínskej wasabi [1,2]. Vyskytuje sa v listoch, koreňoch a semenách vo forme glykozidu, resp. alylglukozinolátu (sinigrínu), z ktorého sa uvoľňuje enzýmovou hydrolýzou (schéma 1.).



SCHEMA 1. Tvorba alylizotiokyanátu zo sinigrínu.
SCHEME 1. Formation of allyl isothiocyanate from sinigrine.

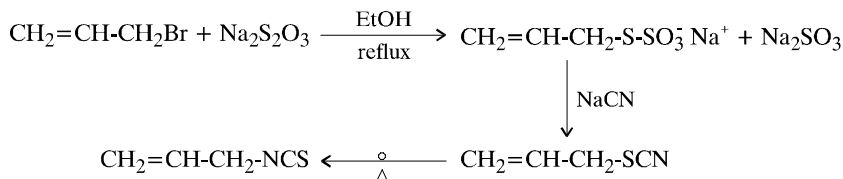
Doc. Ing. Michal UHER, CSc., Ing. Oľga RAJNIAKOVÁ, CSc., Katedra organickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.
Doc. Ing. Ružena UHEROVÁ, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.
Ing. Milan KOVÁČ, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava.

Komerčne výhodným zdrojom alylizotiokyanátu sú čierne, alebo hnedé horčičné semená, v ktorých sa horčičný olej nachádza v množstve do 1 % na hmotnosť semena. Získava sa destiláciou rozdrvených semien s vodnou parou.

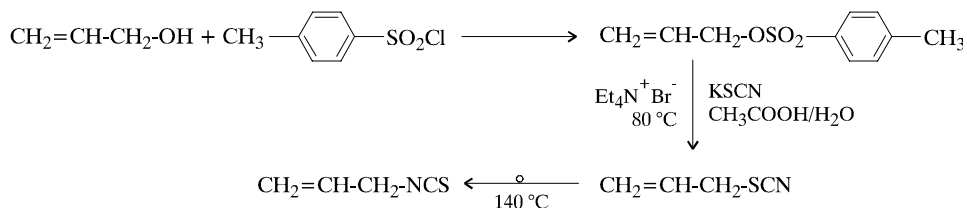
Syntetický alylizotiokyanát možno získať izomerizáciou alyltiokyanátu [3]:



Patenty z posledných rokov uvádzajú syntézu vo vodnom prostredí [4], alebo použitie fázovej transferovej katalýzy [5]. Izomerizácie tiokyanátov (alkyl, alkenyl, alkynyl, heterocyklických) je možné uskutočniť aj bez rozpúšťadla v prítomnosti tetralkylamóniových solí [6]. Emerson [7] v r. 1971 opísal využitie sírnatanu na prípravu alylizotiokyanátu, ktorý pripravil touto reakciou:



Japonskí autori v r. 1993 [8] patentovali nasledovnú prípravu:



Fyzikálno-chemické vlastnosti alylizotiokyanátu

Alylizotiokyanát (CAS [57-06-7]) je bezfarebný až slabožltý olej, t.v. 150 °C, 44 °C/1,6 kPa, t.t. 80 °C, $n(D,20) = 1,5320$, $d(4,15) = 1,015$. Pary alylizotiokyanátu možno zistiť čuchom pri koncentrácii nad 0,04 mg.m⁻³. Pri vyšších koncentráciách jeho prenikavý zápach pripomínajúci horčicu alebo chren je taký silný, že v jeho prítomnosti nie je možné postrehnúť žiadnu inú vôňu. Jeho rozpustnosť vo vode je 0,1 mg.ml⁻¹, v etanole 50-100 mg.ml⁻¹, v acetóne 100 mg.ml⁻¹, v DMSO 100 mg.ml⁻¹, ďalej je rozpustný v benzéne a éteri [9].

Spektrálne charakteristiky alylizotiokyanátu

V ultrafialovej oblasti oblasti alylizotiokyanát absorbuje pri λ_{\max} 244,5 nm (metanol) [10]. Charakteristické vibrácie NCS skupiny v infračervenom spektre sú pri 2100 cm⁻¹ a 2180 cm⁻¹ [11].

V ¹H NMR spektre chemický posun protónov na α -uhlíku alylizotiokyanátu je 4,18 ppm [12]. Ako uvádza Yonemoto [13] v ¹³C NMR je chemický posun δ (ppm): C $_{\alpha}$ = 248,1; C $_{\beta}$ = 130,9; C $_{\gamma}$ = 117,3.

Biologické účinky alylizotiokyanátu

Alylizotiokyanát dráždi kožu a sliznice, zvlášť nos a oči. Prvé príznaky podráždenia očí sa u človeka dostavia už po pôsobení 10 sekúnd v koncentrácii 0,006 mg.l⁻¹. Najnižšia koncentrácia, ktorá spôsobuje pri prvom vdýchnutí mierne podráždenie sliznice, je asi 0,13 mg.l⁻¹. Na koži spôsobuje pálenie, bolesť, sčervenanie a pri dlhšom pôsobení pľuzgiere.

Okrem týchto účinkov sú opísané aj cytotoxické a cytostatické účinky alylizotiokyanátu. Dá sa predpokladať, že zvýšená citlivosť transformovaných buniek voči alylizotiokyanátu, ak je súčasťou ľudskej potravy, môže selektívnou inhibíciou rastu transformovaných buniek v mukóze črevného traktu chrániť pred rakovinou hrubého čreva a konečníka [14].

Štúdie týkajúce sa blokovania vzniku nádorov v rôznych orgánoch hloдавcov [15] predpokladajú, že mechanizmus účinku sa zakladá na inhibícii aktivovania karcinogénu cytochrómom P-450 a zvýšenej detoxikácii aktivovaného karcinogénu. Poznatok, že látky typu R-N=C=S indukujú syntézu enzýmu [16], ktorý detoxikuje elektrofilné xenobiotiká, a zároveň sú účinný-

mi ochrannými látkami voči chemickým kancerogénom, viedol autorov ku kvantitatívnemu stanoveniu izotiokyanátov v zmesiach ako aj v extraktoch získaných z rastlín. Aj keď indukcia takýchto enzýmov je hlavným predpokladaným mechanizmom chemoprotekcie [17,18], nie je ešte dostatočne preukázané, do akej miery môže byť antikancerogénny účinok zeleniny ovplyvnený obsahom v nej prítomných izotiokyanátov.

Využitie alylizotiokyanátu

Alylizotiokyanát sa státím rozkladá. Aj v prípade jeho stabilizácie pomaly tmavne a tvorí polymérne nerozpustné nečistoty. Výrobcovia udávajú záručnú dobu pol roka od otvorenia obalu. Všetky komerčne dostupné produkty sú syntetické, lebo jeho získavanie z prírodných zdrojov, napr. z horčičných semien je príliš nákladné. Viac ako 95 % svetovej spotreby sa používa v aromatických kompozíciách, v ktorých sa vyžaduje ostrý, čpavý pach pripomínajúci horčicu, redkovku, cibuľu, cesnak, chren. Pridáva sa tiež do rôznych čistiacich prostriedkov používaných v domácnosti, aby svojou nepríjemnou až odpudivou vôňou odradil deti pred požitím inak príjemne voňajúcich prípravkov. Alylizotiokyanát bol v r. 1983 zaregistrovaný v USA (US Food and Drug Administration) ako aditívum do potravín [19].

Alylizotiokyanát sa výhodne používa na ochranu pred mikrobiálnym znehodnotením potravín, liekov, kozmetických prípravkov a agrochemikálií. Spôsob jeho aplikácie je formou emulzie vo vode (emulgátormi sú fosfolipidy) [20] alebo v podobe jeho pár [21,22], ($MIC = 45-180 \text{ ng.ml}^{-1}$), kedy má alylizotiokyanát výraznú účinnosť proti *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis* a *Salmonella typhimurium*. Antibakteriálny účinok je vyšší voči gramnegatívnym ako grampozitívnym baktériám. Obdobné stabilizujúce účinky mala aj zmes alylizotiokyanátu s etanolom [23], resp. s etanolovým extraktom z čajových lístkov [24]. Napr. výrobky z ryže ani po 20 dňoch skladovania nevykazovali prítomnosť plesní [25]. Alylizotiokyanát rozpustený v etanole a zmiešaný napr. s karagénanom poskytuje gél, ktorý výrobcovia odporúčajú umiestniť v chladničke, nakoľko má antimikrobiálny, dezodorizačný a stabilizačný účinok [26].

Ochranu húb možno docieľiť prídavkom alylizotiokyanátu na infuzóriových hlinkách do obalu [27], alebo pridaním 100 dielov alylizotiokyanátu a 50-200 dielov chitozanu k uhorkám [28]. Veľmi dobré výsledky sa dosiahli v stabilizovaní zeleninových štiav prídavkom 0,1 % alylizotiokyanátu [29]. Podobne to bolo aj v prípade ovocia a zeleniny [30]. Zistil sa tiež jeho sti-

mulujúci účinok na rast sójových klíčkov [31]. Na konzervovanie mletého hovädzieho mäsa sa použil alylizotiokyanát v koncentrácii 0,1 % s nadväzným tepelným spracovaním, čím sa zaistila antimikrobiálna nezávadnosť [32].

Mikrobicídne účinky alylizotiokyanátu našli významné využitie v obalovej technike zvlášť tam, kde ide o skladovanie potravín, kozmetických prípravkov a liekov. Napr. v kontajneroch na skladovanie potravín boli použité pásy vyrobené z polyetylénu [33], alebo akrylátového polyméru [34] a impregnované alylizotiokyanátom. Ako nosič alylizotiokyanátu môže byť použitý aj filtračný papier [35,36], alebo silikagél [37,38], pričom popri antimikrobiálnych účinkoch sa využívajú aj jeho dezodorizačné vlastnosti [39,40].

Iný spôsob ochrany horeuvedených produktov spočíva v tom, že sa do obalu pridá granulát pripravený zo suspenzie amorfného fosforečnanu amónneho [41-43] (výhodná je prítomnosť Ag^+ iónov). Takto pripravený granulát vykazuje žiadúce difundovanie alylizotiokyanátu do ošetrovaného priestoru aj pri vysokej relatívnej vlhkosti. Obdobne sa výhodne využíva inkludovaný alylizotiokyanát s cyklodextrínom, pričom takto upravené preparáty môžu byť vo forme pások [44-46], alebo tyčínok [2,47,48]. Koncentrácia používaná na zabránenie mikrobiálnej infekcii sa pohybuje okolo 0,1 %.

Okrem horeuvedených možností použitia bolo patentované využitie alylizotiokyanátov na vnútornú úpravu kontajnerov na kuchynské odpady [48].

Na krátkodobé skladovanie rýb a rybích výrobkov boli použité ľad obsahujúci alylizotiokyanát [49], alebo zmes inkludovaného alylizotiokyanátu s cyklodextrínmi a karboxylovými kyselinami [50]. Pri skladovaní sardínok boli použité polyvinylidénové alebo polyetylénové vrecúška naplnené plynom obsahujúcim dusík a oxid uhličitý v pomere 63 : 37, ku ktorému bol pridaný plyný alylizotiokyanát. Počas 14 dní skladovania pri -10°C nebol pozorovaný rast baktérií [51]. Podobne boli skladované sladké zemiaky (*Helianthus tuberosus* a *Ipomoea batata*) pri 25°C po dobu 7 dní [52]. Pary získané v kontajneri zo suchého ľadu a alylizotiokyanátu boli využité na konzervovanie dreva [53].

V poľnohospodárstve našiel alylizotiokyanát uplatnenie ako akaricídny, ovicídny [54] a insekticídny [55] prípravok. Pridaním alylizotiokyanátu do pôdy v subletálnych dávkach pre drôtovca (*Limoniuss californicus*) sa zistilo, že trojnásobným ošetrením pôdy v intervale 137 dní výrazne poklesla požerová aktivita drôtovca, čím sa znížili ním spôsobené straty na úrode. Japonskí autori [56] patentovali alylizotiokyanát ako mikrobicídny a fungicídny prípravok pre poľnohospodárske výrobky. Aj v týchto prípadoch bol

alylizotiokyanát nanesený na vlákny materiál, alebo laminované prúžky a jeho pomalým uvoľňovaním sa dosiahla ochrana agrochemických produktov [57].

Nie menej zaujímavou a patentovanou vlastnosťou alylizotiokyanátu sú jeho repelentné účinky. Zistilo sa, že mikrokapsulovaný alylizotiokyanát v kombinácii s terpénoidnými látkami ako citral, linalol a pinén vykazuje výrazné odpudzujúce účinky voči hmyzu u domácich zvierat [58].

Rovnako bolo zistené, že laminované prúžky impregnované alylizotiokyanátom vykazujú insekticídne a repelentné účinky. Výhodou ich použitia je jednoduchá manipulácia a dlhodobá účinnosť vďaka pomalej difúzii alylizotiokyanátu do ošetrovaného prostredia [59].

Podľa japonských autorov [60] mnohé z izotiokyanátov, medzi nimi aj alylizotiokyanát majú výrazné repelentné účinky voči slávke (*Mitilis edulis* L.), ktorá spôsobuje nánosy v chladiacich zariadeniach elektrární. Testovacia metóda, ktorú títo autori použili, sa ukázala byť vhodnou na vyhľadávanie látok, ktoré vykazujú účinnosť proti vytváraní nánosov.

Záver

V súčasnosti je priemyselne využívaných pomerne málo biologicky účinných látok, ktorých účinná zložka je súčasťou biologického materiálu, resp. súčasťou potravinárskych surovín.

Alylizotiokyanát je práve takouto fytochemickou substanciou a príkladom možnosti širokého využitia predovšetkým jeho cytostatických, insekticídnych, či antimikrobiálnych účinkov.

Literatúra

1. SAKURAI, H. - KASHIMAS, N. - KUMAGAI, H. - SEKI, T. - OKUMA, K. - ARIGA, T. - IRIMA, K.: Determination of volatile compounds of upland wasabe by GC-MS. Bull. Coll. Agric. Veter. Med. (Nihon Univ.), 50, 1993, s. 34-43.
2. CHIN, H. W. - LINDSAY, R. C.: Volatile sulfur compounds formed in disrupted tissues of different cabbage cultivars. J. Fd Sci., 58, 1993, č. 4, s. 835-841.
3. LI, Q. - YIN, C. - GU, X.: Improvement on synthesis of allylisothiocyanate. Huxue Tongbar, 1993, s. 41-42.
4. Pat. CS 228451. JEZEK, K. - CERNY, M. - VOTAVA, V. - ZAJÍC, R. - MOSTECKÝ, J. - KUBELKA, V.: Organické isothiokyanáty. 15.7.1986.

5. Pat. USSR 1162184. Armijanskij filial vsesojuznogo naučno-issledovatel'skogo instituta chimičeskich reaktivov i osobo čistych chimičeskich veščestv. KALAJDZYJAN, A. E. - KURGYNIJAN, K. A.: Metod polučenia alylizocyanata. 20.5.1995.
6. Pat. JP 0543541. Sankyo Kagaku Kk. KUKUCHI, K. - INOMATA SH.: Preparation of isothiocyanic acid esters by isomerisation of thiocyanates. 23.2.1993.
7. EMERSON, D. W.: The preparation and isomerisation of allyl thiocyanate. J. Chem. Educ., 48, 1971, č. 1, s. 81-82.
8. Pat. JP 04297451. Sankyo Chemical Co. Ltd. KIKUCHI, K. - INOMATA, SH.: Preparation of isothiocyanates from sulphonates. 21.10.1992.
9. Compendium of safety data sheets for reasearch and industrial chemicals. Vol.1. Ed. L. H. KEITH, D. B. WALTERS. Deerfield Beach (Florida), VCH Publishers, Inc. 1985. 453 s.
10. SVÁTEK, E. - ZAHRADNÍK, R. - KJAER, A.: Absorbtion spectra of alkyl isothiocyanates and N-alkyl monothiocarbamates. Acta chim. scand., 13, 1959, s. 442-455.
11. HAM, N. S. - WILLIS, J. B.: The vibrational spectra of organic isothiocyanates. Spectrochim. Acta, 16, 1960, č. 3, s. 279-301.
12. MATHIAS, A.: The analysis of alkyl thiocyanates and isothiocyanates by NMR. Tetrahedron, 21, 1965, č. 5, s. 1073-1075.
13. YONEMOTO, T.: Substituents effects on the carbon-13 shifts in allyl compounds. J. Magn. Reson., 13, 1974, č. 2, s. 153-157.
14. Status of certain additional over-the-counter drug cateregory II. and III. active ingredients. United States Food and Drug Administration, Fed. Registr. 10 May 1993, 5827636-44: Chem. Abstr. 119,55828, 1993.
15. MUSK, S. R. R. - JOHNSON, I. T.: Allyl isothiocyanate is selectively toxic to transformed cells of human colorectal tumor line HT29. Carcinogenesis, 14, 1993, č. 10, s. 2079-2083.
16. TALALAY, P. - ZHANG, Y.: Chemoprotection against cancer by isothiocyanates and glucosinolates. In: Biochemical Society Transaction 24, Symposium on bioactive components of food. Vol. 24, 1966, č. 3, s. 806-810.
17. ZHANG, Y. - CHO - C. GYU. - POSNER, G. H. - TALALAY, P.: A major inducer of anti-cancerogenic protective enzymes from broccoli: Isolation and elucidation of structure. Anal. Biochem., 205, 1992, č. 1, s. 100-107.
18. TALALAY, P. - DE LONG, - M. J. - PROCHASKA, H. J.: Identification of chemical signal regulating the induction of enzymes that protect against chemical cancerogenesis. Proc. nat. Acad. Sci. USA, 85, 1988, č. 22, s. 8261-8265.
19. TALALAY, P.: Mechanisms of induction of enzymes that protect against chemical cancerogenesis. Adv. Enzyme Regul., 28. 1989, s. 237-250.
20. Pat. JP 0647272. Green Cross Corp. Toshin Kagaku Kk. TAKADA, A. - NUMATA, A. - MIZUKAMI, J. - OZAWA, A.: Preparation of allyl isothiocyanate. 10.7.1992.
21. TOKUOKA, K. - ISSHIKI, K.: Possibility of application of allyl isothiocyanate vapor for food preservation. J. Jap. Soc. Fd Sci. Technol. (Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi), 41, 1994, č. 9, s. 595-599.
22. OGAWA, T. - ISSHIKI, K.: Antimicrobial activity of volatile from edible herbs. J. Jap. Soc. Fd Sci. Technol. (Nippon Shokuhin Kagaku Kogoku Kaishi), 43, 1996, č. 5, s. 535-540.
23. Pat. JP 06217746. Mitsubishi Gas Chemical Co. HOSHINO, J.: Food preservation in package with deoxidation agent and ethanol. 27.1.1993.
24. Pat. JP 05201822. Green Cross Corp. KUMAKI, Y. - MIZUKAMI, J. - TAKADA, A. - NUMATA A. - SEKYAMA, T.: Antimicrobial compositions containing alkyl isothiocyanate and green tea extracts. 23. 1. 1992.
25. Pat. JP 05339160. MIZUKAMI, J. - TAKADA, A. - NUMATA, A. - SEKYAMA, T.: Isothiocyanate propellant compositions and their apparatus. 11. 6. 1992.

26. Pat. JP 07112018. Hayashi Shoji Kk. Nakatsu Masaru. ASANARI, J.: Allyl isothiocyanate containing gel preparation for use as antimicrobial agents, deodorants and preservatives. 15.10.1993.
27. Pat. JP 0304886. Green Cross Corp. OBARA, J. - MIZUKAMI, J. - TADA, A. - NUMATA, A. - SEKYAMA, T.: Preservation of mushroom with isothiocyanates. 29.2.1992.
28. Pat. JP 071781. Mitsui Shokuhin Kogyo; Yaizau Suisan Kagaku Kogyo Kk. TORIGOE, K. - TADA, A. - MIZUKAMI, Y. - NUMATA, A. - SEKYAMA, T. - MATAHIRA, Y.: Allyl isothiocyanate and chitosan as microbicides in food. 30.6.1993.
29. Pat. JP 0654671. Toppan Printing Co. Ltd. HONMA, J. - NAKAZAWA, N. - SHIOKAWA, SH. - TOMITA, T.: Sterilization method for vegetable juices. 6.8.1992.
30. Pat. JP 06113735. Sumomoto Seika Kk. AKUTSU, S. - AI, K.: Preservatives for fruits and vegetables. 6.10.1992.
31. Pat. JP 07179312. Green Cross Corp. MIZUKAMI, J. - SEKYAMA, T. - KUMAKI, Y. - TAKADA, A. - NUMATA, A.: Method of production increase of bean sprout. 21.12.1993.
32. DRDAK, M. - RAJNIAKOVÁ, A - BUCHTOVÁ, V.: Mustard phytoncides in the process of food preservatives. In: Bioavailability '93. Nutritional, chemical and food processing implication of nutrient availability. Ettlingen, Ber. Bundesforschungsanst. Ernähr. 1993, s. 457-461.
33. Pat JP 0717580. Dainippon Printing Co. Ltd. KUROKI, Y. - YAMAZAKI, T. - MITA, K.: Sheets containing microbicidal isothiocyanate as preservative of produce. 20.1.1995.
34. Pat. JP 717578. Dainippon Printing Co. Ltd. YAMAZAKI, J. - MIRA, K.: Sheets containing preservative of produce. 20.1.1995.
35. Pat. JP 04357953. YAMADA, N. - ISHII, K.: Fibrous antimicrobial carriers for preservatives of food and medical preparatives. 6.2.1991.
36. Pat. JP 05111528. Oijiro Yakugaki Kenkyusho Kk. YAMADA, N.: Deodorants containing allyl isothiocyanate. 18.10.1991.
37. Pat. JP 06183920. Green Cross Co. TAKADA, A. - NUMATA, A. - MIZUKAMI, J. - SEKYAMA, T.: Evaporation composition containing isothiocyanate acid esters as sterilants in food packing. 4.6.1991.
38. Pat. JP 05284954. Yamamoto Tooru, Igari Masamichi. YAMAMOTO, T.: Slow release isothiocyanate ester for preservation of foods. 9.4.1992.
39. Pat. JP 05317004. Kao Corp. YOKOYAMA, T. - NAKAJIMA, K. - NAKAJIMA, Y. - FUKANAGA, T.: Foods containing phospholipides and isothiocyanate esters. 25.5.1992.
40. Pat. JP 05153955. Kao Corp. AKIBA, SH.: Manufacture of vinegar with isothiocyanates containing spices. 6.12.1991.
41. Pat. JP 07101710. Seiksui Plastics. SAEKEI, T. - MASHIZUME, M.: Amorphous Ca phosphate particle-based antibacterial granules for various application. 6.10.1993.
42. Pat. JP 08143404. Sekisui Kaseihin Kogyo Kk., Tanaka Navikazu. SAEIKI, T. - MORI-FUJI, M.: Antimicrobial particles containing included microbicides. 17.11.1994.
43. Pat. JP 0799948. Sekisui Plastics. SAEIKI, T. - HASHIZUME, M.: Antimicrobial particles for medical goods, food and cosmetics. 6.10.1993.
44. Pat. JP 0717576. Dainippon Printing Co. Ltd. KUROKI, J. - YAMAZAKI, T. - MITA, K.: Packages containing microbicidal isothiocyanate for preserving produce. 20.1.1995.
45. Pat. JP 0670728. Selasui Plastics; Efupiko Kk. MATSUI, T. - OOTANI, M. - SHIRAKAWA, K.: Plastic containers containing fungicides. 24.8.1992.
46. Pat. JP 0880597. Kyodo Printing Co Ltd. OIKAWA, T. - FUKUSHIMA, Y. - ISHII, K. - TAKESUE, M. - MUTO, Y.: Antimicrobial laminates and bags, containers and molden cups therefrom with extended release of antimicrobial agents. 14.7.1994.
47. Pat. 05155723. Green Cross Corp. Nogakama Yoichi. MIZUKAMI, J. - TAKADA, A. - NUMATA, A. - SEKYAMA, T.: Fungicides containing mold-free fumigant increase stickes. 5.12.1991.

48. Pat. Eur. Pat. Appl. EP 573918. Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. TAMIOKA, T. - TOMITA, K. - YONEMURA, M.: Composite plating coating. 5.11.1992.
49. Pat. JP 05148112. Green Cross Corp. EBARA, K. - MIZUKAMI, J. - TAKADA, A. - NUMATA, A. - KYAMA, T.: ICI (iodinechloride) containing allyl isothiocyanate. 27.11.1991.
50. Pat. JP 06225741. Kyokuto Int. KOMATA, T. - KAJIWARA, SH. - KABUTO, Y. - NARUSE, H.: Food preservatives with allyl isothiocyanate inclusion compounds. 2.2.1993.
51. Pat. JP 0870764. Green Cross Corp. MIZUKAMI, J. - TAKADA, A. - OBARA, J. SEKYAMA, T.: Gas compounds containing allyl isothiocyanate for preservation of fishes or shellfishes. 2.9.1994.
52. Pat. JP 05336881. Toppan Printing Co. Ltd. HONMA, J. - TOMITA, T. - NAKAZAWA, N. - NAKAGAWA, K.: Processing of yam with allyl isothiocyanate gas. 8.6.1992.
53. Pat. JP 0639811. Nippon Oxygen Co Ltd. Green Cross Corp. TSUNODA, K. - YAMAMOTO, T. - IMAMURA, H. SEKYAMA, T. - MIZUKAMI, J.: Method of preserving wood. 27.7.1992.
54. ADACHI, M. - MORIMOTO, Y.: Acaricidal and ovicidal effects of volatile chemical plants on dermatophigoides, control of mites in beddigs. Kyoto-fu Eisei Kogai Kenkyusho Nenpo, 38, 1993, s. 93-95.
55. WILLIAMS, L. I. - MORRA, M. J. - BROWN, P. D. - MCCAFFREY, J. P.: Toxicity of allyl isothiocyanate-amended soil to *Limoniuss californicus* (Mann.) (*Coleoptera Elateridae*) wireworms. J. chem. Ecol., 19, 1993, s. 1033 - 46.
56. Pat. JP 06199614. Green Cross Corp. MIZUKAMI, J. - OZAWA, J. - SEKYAMA, T. - KAWAKAMI, Y.: Microbicides containing allyl isothiocyanate as agricultural preservatives. 18.1.1993.
57. Pat. JP 07187910. Sumitomo Chemical Co. SAKURAI, M. - NOGAMATSU, T. - SATO, T. : Slow-release agrochemical preparations. 27.12.1993.
58. Pat. JP 0776502. Mikasa Kagaku Kogyo Kk., Nippon Kagaku Kk. NARASAKI, M. - MORITA, H. - OKUI, K. - JUKI, T.: Animal and insect repellent microcapsules with terpenes and amine derivatives. 7.9.1993
59. Pat. JP 06312903. Dainippon Co. Ltd. KUROKI, J. - YAMAZAKI, T.: Laminated sheets containing insecticides for domestic use. 28.4.1993.
60. INA, K. - TAKASAWA, R. - YAGI, A. - ETOH, H. - SAKATA, K.: Isothiocyanates as an attaching repellent against the blue mussel *Mytilus edulis*. Agric. biol. Chem., 53, 1989, č. 12, s. 3323-3325.

Do redakcie došlo 10.9.1997.

Phytochemical substance - allyl isothiocyanate

UHER, M. - RAJNIAKOVÁ, O. - UHEROVÁ, R. - KOVÁČ, M.:
Bull. potrav. Výsk., 36, 1997, p. 103-111.

SUMMARY. The review presents recent knowledge on natural sources, isolation, synthesis and application of allylthiocyanate, which according to its origin and properties belongs to natural biologically-active compounds of plant origin.