

文章编号: 1000-324X(2008)01-0055-06

纳米 TiO_2 半导体溶胶的光生物学效应

张 萍, 崔海信, 李玲玲

(中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘 要: 通过溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO_2 半导体溶胶材料 (nano- TiO_2 semiconductor sol, NTSS), 并测定了抗菌性能; 以黄瓜为研究对象, 初步探讨了 NTSS 在防治植物细菌性 / 真菌性病害及增加叶片光合色素含量方面的光生物学效应. 试验结果表明, 溶胶材料中 TiO_2 颗粒的结晶型为锐钛矿型, 平均粒径为 30.6nm; TiO_2 溶胶材料可在叶片等固体表面形成连续、稳定的抗菌薄膜, 具有很强的光氧化活性, 抗菌率达到 99.9%; 通过人工接种病原菌试验及田间病害调查试验发现, 黄瓜喷施一定浓度的 NTSS 后, 可显著降低叶片病斑面积、发病率及病情指数, 对黄瓜细菌性角斑病 / 霜霉病的发生具有抑制效果; 测定叶片光合色素含量发现, NTSS 对叶绿素 (Chl) 及类胡萝卜素 (Car) 的生成具有促进作用.

关 键 词: 纳米材料; TiO_2 ; 植物病害; 防治; 光合色素

中图分类号: Q61, Q63 **文献标识码:** A

Photobiological Effects of Nano- TiO_2 Semiconductors Sol

ZHANG Ping, CUI Hai-Xin, LI Ling-Ling

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Nano- TiO_2 semiconductors sol (NTSS) was synthesized through a sol-gel method, and its antibacterial abilities were identified by using bacterial pathogens of *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans* and *Xanthomonas vesicatoria*. Taking cucumber plants as experimental objects, the photobiological effects of NTSS on preventing from plant bacterial/fungal diseases and promoting contents of photosynthetic pigments were primarily studied. Results show that crystal species of TiO_2 particles synthesized in experiments are in anatase phase with average size of about 30.6nm. NTSS possesses strong oxidizing power with over 99.9% antibacterial rate by forming continuous and stable antibacterial films on surfaces of substance. Lesion areas, disease incidences and disease indexes of leaves can be significantly reduced by spraying NTSS on cucumber leaves; however, content of chlorophyll and carotenoid in leaves can be significantly promoted. It is proved that NTSS can significantly prevent and control the development and pervasion of bacterial angular leaf spot of cucumber. The experimental results lay an important theoretical foundation and technical approach for developing and applying of biofunctional nanomaterials in agricultural areas.

Key words: nanomaterial; TiO_2 ; plant disease; prevention; photosynthetic pigments

1 引言

纳米 TiO_2 半导体颗粒具有能带结构. 当 TiO_2 半导体颗粒接受紫外线照射时, 价带上的电子激发

到导带生成高活性电子 (e^-), 在价带上形成带正电荷的空穴 (h^+), 通过不断的电荷分离, 完成光能到电能的转化^[1], 这一过程类似于植物光合作用的原

收稿日期: 2007-02-06, 收到修改稿日期: 2007-04-18

基金项目: 中国农业科学院杰出人才基金; 国家 863 计划 (2006AA10A203)

作者简介: 张 萍 (1978-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 崔海信, 研究员. E-mail: haixin_cui@hotmail.com

始反应^[2,3]。吸附在纳米 TiO₂ 半导体颗粒表面的 H₂O 和 O₂ 受到激发后生成活性氧自由基^[4], 对大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌^[5] 及白菜软腐病原菌^[6] 具有 99% 以上的杀灭作用; 陈惜燕等^[7] 研究发现纳米 TiO₂ 在体外对墨兰胶孢炭疽病原真菌菌丝生长、产孢量及孢子萌发具有抑制作用; 我们的实验结果也证明, 纳米 TiO₂ 半导体溶胶材料对植物病原细菌的生长具有强烈的抑制作用。这些研究表明纳米 TiO₂ 在防治植物病害方面可能存在一定的应用价值。另外, 纳米 TiO₂ 颗粒活性高、稳定性好、无污染、对人体无害, 成为目前最具应用价值的半导体材料之一。然而, 目前有关纳米 TiO₂ 半导体材料的研究大量集中在太阳能电池、半导体元件^[1]、杀菌消毒^[7-9]、环境净化^[10-12] 与医疗卫生^[13-15] 等方面, 其在活体植物上所诱发的光生物学效应, 如防治植物病害、改善光合机能、促进植物生长发育等方面相关文献报道较少。本研究以黄瓜为研究对象, 初步研究了纳米 TiO₂ 半导体材料在防治植物细菌性 / 真菌性病害及增加叶片光合色素含量方面的光生物学效应, 并且探讨了其可能的作用机理, 为纳米 TiO₂ 半导体材料在农业上的应用提供了理论依据和技术参考。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 供试植物与菌株

供试作物品种为黄瓜中农 118 号, 购自中国农业科学院蔬菜花卉研究所; 黄瓜细菌性角斑病原菌株和番茄细菌性疮痂病致病菌株由中国农业科学院植物保护研究所孙福在研究员惠赠, 预先调制成细菌浓度为 10⁸cfu(colony forming unit) 的菌悬液, 在 4 °C 条件下保存备用。

2.1.2 主要试剂与仪器

试验所用的无机钛盐、乙醇等试剂均为国产分析纯; 防治黄瓜霜霉病的甲霜灵农药由江苏龙灯化学有限公司生产。试验仪器有高速离心机 (Sigma 公司), 旋转蒸发仪 (BüCHI 公司), Zeta PALS- 亚微米粒度及电位分析仪 (Brookhaven 公司), JEM-2010 高分辨透射电子显微镜 (日本电子公司), X' Pert PRO MPD X 射线衍射仪 (PANalytical 公司), Li-6400 光合仪 (美国 Gene 公司), UV-2250 分光光度计 (日本岛津公司), 进口 40W 黑光灯 (型号 F40BLB) 等。

2.2 方法

2.2.1 NTSS 的制备及物性分析

纳米 TiO₂ 光半导体溶胶 (NTSS), 参考 Ichinose 等^[16] 及戈磊等^[17] 的方法制备而成。以无机钛盐为原料, 经过水解、固液分离和解胶过程制备过氧钛酸水溶液, 以过氧钛酸为前驱体化合物, 在特定条件下经过脱水、聚合等过程制备成含有纳米 TiO₂ 半导体颗粒的溶胶材料, 即 NTSS。该溶胶均匀、透明、呈淡黄色, 其中 TiO₂ 颗粒含量为 14g/L, 水分含量为 98.6%, 溶胶的 pH 值为 7.0 左右。

NTSS 材料的有效成分—TiO₂ 颗粒的粒径分布和结晶学特征分别采用亚微米粒度及电位分析仪、透射电子显微镜 (TEM) 及 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析。XRD 的测定条件为: 每步时间为 20s, 扫描步宽为 0.033°, 靶为 Cu Kα 辐射, 扫描范围 (2θ) 为 20° ~ 80°, 管压为 40kV, 管流为 40mA, 入射光路: 发散狭缝 1°、防散射狭缝 2°。反射光路: 防散射狭缝 6.6°, Ni 滤波片, 超能阵列探头, 扫描方式为连续扫描。TEM 样品的制备: 将 NTSS 放入小瓶中, 超声波振荡 20min 后转移至涂有碳膜的铜网上, 室温条件下过夜干燥, 测定时加速电压为 120kV。

2.2.2 NTSS 涂膜载玻片的制备及抗菌性能鉴定

将普通载玻片 (规格为 100mm×50mm) 以 1mm/s 的速度在 14g/L 浓度的 NTSS 中浸提一次, 室温条件下干燥 48h 后制备成 NTSS 涂膜载玻片, 然后 160 °C 干热灭菌 3h 后备用。

吸取 0.3mL 菌悬液滴加在 NTSS 涂膜载玻片上, 涂布均匀, 用塑料薄膜加以覆盖, 然后移至 40W 黑光灯下 20cm 处照射 12h, 之后用 3mL 无菌水反复冲洗载玻片, 取 0.1mL 冲洗菌液在牛肉汁培养基上涂布培养, 27 °C 条件下培养 36h 后统计菌落数。试验采用空白载玻片作为对照处理, 每个处理重复 3 次。按照以下公式计算 NTSS 的相对抗菌率:

NTSS 的相对抗菌率 (%) =

$$\frac{(\text{空白的菌落数} - \text{处理的菌落数})}{\text{空白的菌落数}} \times 100\%$$

利用 SAS 软件对试验数据进行分析, 结果用 ($\bar{x} \pm s$) 表示, *t* 检验不同处理之间的差异; *P* < 0.01, 差异达到极显著水平; *P* > 0.01, 未达到极显著水平。

2.2.3 NTSS 防治植物细菌性病害试验

NTSS 防治黄瓜细菌性角斑病试验于 2006 年 6~8 月期间在中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所试验站的玻璃温室内进行, 采用营养液基质栽培, 生长至初花期开始试验处理, 处理前未

发现病虫害. 营养液中大量元素和微量元素分别参照日本山崎配方和园试配方配制^[18].

试验设置喷施 NTSS 和清水 (对照) 两个处理, 每个处理 3 个小区, 采用随机区组设计, 每小区 20 株. 喷施的 NTSS 中 TiO_2 含量为 3.5g/L, 喷施后在叶片表面形成连续均匀的薄膜, 随着叶片的生长, 间隔 5d 喷施一次, 共喷施 3 次. 于第一次喷施 NTSS 后间隔两天, 采用高压喷雾接种黄瓜细菌性角斑病原菌, 接种细菌浓度为 10^8cfu . 接种后在 $21\sim 25^\circ\text{C}$ 、饱和湿度条件下保湿 48h, 然后置于温室内正常管理.

接种后两周调查发病情况, 每小区随机选取 10 株, 调查全部叶片, 以叶片病斑面积占整个叶片面积的百分率分级, 采用 9 级分级标准, 通过比较不同处理间叶片的病斑面积、发病率和病情指数, 计算 NTSS 对黄瓜细菌性病害的防治效果, 调查和计算方法参考 GT/B 17980.110-2004^[19]. 其中, 各处理间叶片病斑面积的比较, 以发病较为集中的上数第 3~5 片叶为例. 利用 SAS 软件对试验数据进行分析, 显著性检验采用 LSD 法, $P < 0.01$, 差异达到极显著水平; $P > 0.01$, 未达到极显著水平.

2.2.4 NTSS防治植物真菌性病害试验

NTSS 防治黄瓜霜霉病试验于 2006 年秋季在农业环境与可持续发展研究所试验站的塑料大棚内进行. 8 月 27 号开始定植到栽培槽中, 定植时苗生长至两叶一心期, 采用人工基质栽培, 栽培基质为草炭土和蛭石混合物 (按 3:1 混合), 每槽种植 2 行, 每行 15 株, 株距为 0.25m, 行距为 0.6m. 每个栽培槽即为一个小区, 共设 3 个处理, 即: 空白、喷施纳米 TiO_2 溶胶及甲霜灵农药处理, 采用随机区组排列分布, 每个处理重复 3 次. 根据往年田间自然发病规律, 在黄瓜叶片尚未出现病斑时, 即开始进行试验处理. 纳米 TiO_2 溶胶的处理方法及病情的调查和统计方法参考 2.2.3 部分.

2.2.5 光合色素含量测定

称取 0.2g 喷施 NTSS 的黄瓜成熟叶片, 剪碎, 用 96% 乙醇溶液 25mL 浸提, 置于暗处 48h, 混匀后取上清液在波长 665、649 和 470nm 处测定吸光度值, 根据邹琦等人提出的方法^[20] 计算叶片中的光合色素含量. 喷施清水处理的叶片作为对照, 每个处理重复 3 次.

3 结果

3.1 NTSS材料的物性表征

NTSS 样品的 TEM 照片如图 1 所示. 其中: 图 1(a) 为晶体颗粒分布情况; 图 1(b) 为颗粒形状. TEM 观察发现, 颗粒呈锥形, 在溶胶样品中均匀分散, 测量颗粒晶格的条纹间距约为 0.347nm, 与锐钛矿 TiO_2 的 (101) 晶面基本相吻合. XRD 分析结果显示 (见图 2), 溶胶中的 TiO_2 颗粒主要为锐钛矿相的纳米晶, 其中衍射角 (2θ) 为 25.37° 、 37.91° 和 48.16° , 分别属于锐钛矿相 (101)、(004) 和 (200) 晶面的衍射峰; 另外, 材料中还含有少量的板钛矿, 衍射角 (2θ) 为 30.8° . 依据 Scherrer 公式, 用衍射峰 (用锐钛矿的 (101) 晶面) 的半宽高计算得出, TiO_2 颗粒的平均晶粒尺寸为 16.3nm. 粒度仪分析结果表明, 样品中 TiO_2 颗粒的粒径分布范围在 3.9~97.9nm 之间, 平均有效粒径为 30.6nm, 分散度为 0.219, 证实了溶胶中 TiO_2 颗粒尺度达到纳米级, 在溶胶中具有良好的分散度和稳定性.

3.2 NTSS的抗菌性能

试验所用的 NTSS 溶胶具有良好的成膜能力和附着性, 能够在载玻片表面形成连续、稳定的抗菌薄膜. 通过对 NTSS 的抗菌性能鉴定发现, NTSS 涂膜载玻片对黄瓜细菌性角斑病原菌和番茄细菌性疮痂病原菌的相对抗菌率达到 99% 以上 (见表 1), 由此证明, 由 NTSS 形成的 TiO_2 光半导体薄膜对植物细菌性病原菌具有直接接触杀作用. 此外试验中还发现, NTSS 在载玻片表面形成的 TiO_2 薄膜

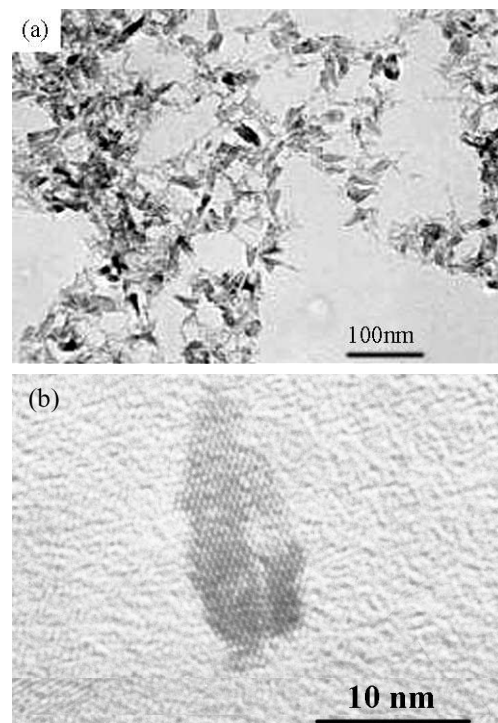


图 1 纳米 TiO_2 半导体溶胶材料的透射电镜照片
Fig. 1 TEM images of nano- TiO_2 semiconductor sol

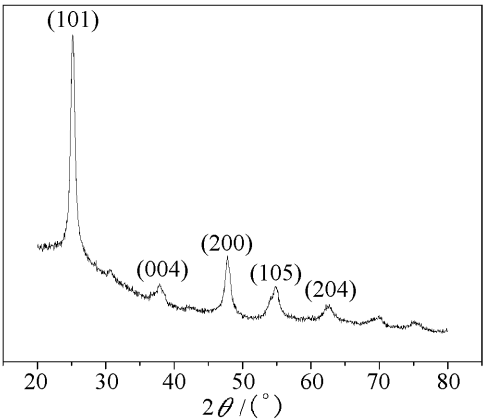


图 2 纳米 TiO_2 半导体溶胶材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of nano- TiO_2 semiconductor sol

接近于透明，具有一定的附着强度，连续使用数次后仍然不会脱落，这提示 NTSS 喷涂到植物叶片表面后可以发挥连续、持久的抗菌抑病作用。

3.3 NTSS防治黄瓜细菌性角斑病

黄瓜叶片喷施 NTSS 后，表面会形成一层白色、透明的连续性薄膜。接种细菌性角斑病病原菌第 14d 后，通过调查叶片病情发现，喷施 NTSS 的叶片病斑面积、发病率和病情指数均低于对照组，且差异达到极显著水平，喷施 NTSS 对细菌性角斑病的防治效果为 56.19%(见表 2); 由此可以进一步

证实，NTSS 在植物叶片表面形成的光半导体薄膜在太阳光激发状态下所产生的活性氧类物质，可以直接触杀病原细菌，抑制细菌的生长，阻断其对植物的侵染，抗御病害的侵袭、传播与扩散 (见图 3(a)). 此外，试验观察发现，喷施 NTSS 后的叶片与对照相比，病原侵染部位形成枯斑的速度明显加快，光半导体薄膜所产生的活性氧可能进一步“诱导”植物体产生过敏反应等免疫抗性，间接地抑制了病情的恶化与扩散。

表 1 NTSS的相对抗菌率

Table 1 Identification of antibacterial rate of NTSS			
Bacterial pathogens	Experimental treatments	Survivals /cfu	Antibacterial rate/%
<i>Pseudomonas syringae</i>	Control	1944±45.6A	
	NTSS	1.6±0.5B	99.9
<i>Xanthomonas vesicatoria</i>	Control	1393.7±37A	
	NTSS	0B	100

The values indicated with different letters are significantly different at $P=0.01$ by using t -test. Values are means±SE of 9 measurements

表 2 NTSS对黄瓜细菌性角斑病的防治效果调查(%)

Table 2 Investigation of control efficiency of NTSS to <i>P.syringae. pv. lachrymans</i> (%)						
Experimental treatments	Lesion areas			Disease incidences	Disease indexes	Control efficiency
	3 rd leaf	4 th leaf	5 th leaf			
Control	14.83A	21.17A	20.33A	100A	40.33A	—
NTSS	5.67B	6.83B	7.33B	85.58B	17.67B	56.19

Different letters indicate significance differences ($P < 0.01$) within each row. The same as below

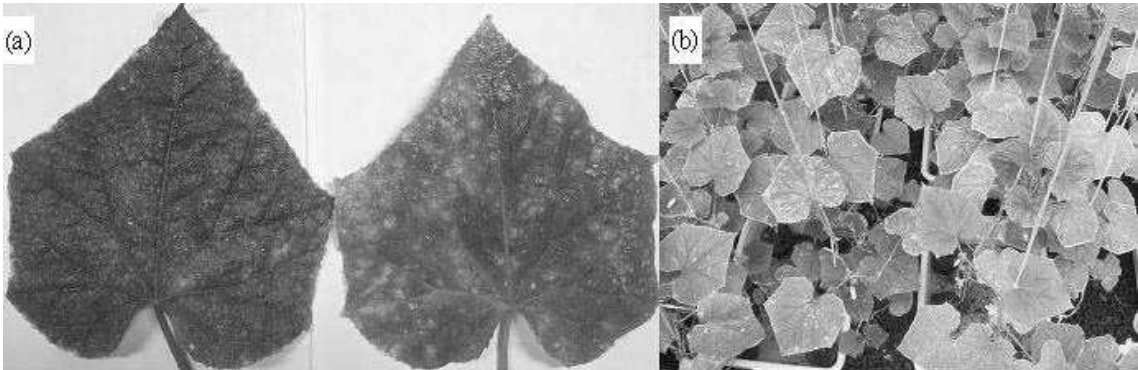


图 3 NTSS 防治黄瓜细菌性角斑病的现场图片

Fig. 3 Photos on control efficiency of *P.syringae. pv. lachrymans* treated by NTSS

(a) Left leaf was treated by NTSS, right leaf was treated by water; (b) Left leaves were treated by water, right leaves were treated by NTSS

表 3 NTSS对黄瓜霜霉病的防治效果调查(%)

Table 3 Investigation of control efficiency of NTSS to *Pseudoperonosporacubensis* (%)

Experimental treatments	Lesion areas			Disease incidences	Disease indexes	Control efficiency
	7 th leaf	8 th leaf	9 th leaf			
Control	18.77A	26.43A	33.5A	76.19A	39.17A	—
NTSS	4.47B	6.37A	8.5B	26.78B	7.8B	80.09A
Metalaxyl	2.33B	4.27B	5.37B	18.24B	4.89B	87.52A

3.4 NTSS防治黄瓜霜霉病

为了进一步验证纳米 TiO₂ 光半导体材料的病害防治效果, 田间栽培试验于 2006 年 8 月 27 日号定植, 9 月 14 日开始喷药处理, 喷施前未发现病害. 10 月 9 日病情调查时, 喷施纳米 TiO₂ 溶胶和农药处理组的黄瓜叶片病斑面积、发病率和病情指数均比对照组低. 喷施纳米 TiO₂ 溶胶和农药处理对黄瓜霜霉病的防治效果分别为 80.09% 和 87.52%, 二者间差异不显著 (见表 3), 进一步验证了纳米 TiO₂ 溶胶对植物真菌性病害的发生具有一定的防治效应.

3.5 NTSS对光合色素含量的影响

调查中发现, 植株喷施 NTSS 后, 叶片变绿 (见图 3(b)). 通过测定叶片光合色素含量发现, NTSS 对叶绿素 (Chl) 及类胡萝卜素 (Car) 含量的增加均有促进作用. 与对照叶片相比, 喷施 NTSS 的叶片单位鲜重的 Chl 含量增加了 1.6 倍, 其中 Chl a 含量增加了约 1.9 倍, Chl b 含量增加了约 0.9 倍, Car 含量增加了约 1.7 倍 (见图 4).

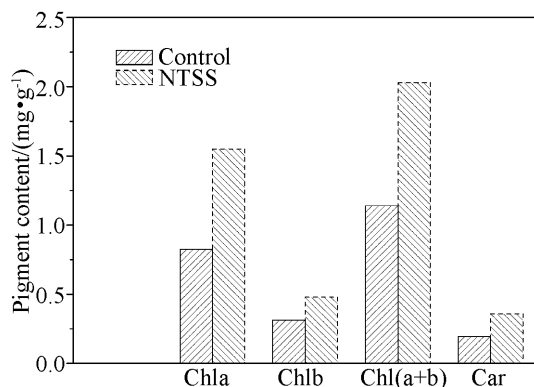


图 4 NTSS 对黄瓜叶片光和色素含量的影响

Fig. 4 Effects of NTSS on contents of photosynthetic pigments in cucumber leaves

4 讨论

实验制备的 NTSS 是一种有效成分为纳米级锐钛矿型 TiO₂ 半导体颗粒的溶胶材料, 具有良好

的成膜能力和附着性, 喷施在叶片表面后, 容易形成一层连续、透明、功效持久的 TiO₂ 半导体薄膜. 在太阳光照射下, 纳米 TiO₂ 颗粒能够激活吸附在其表面的 H₂O 和 O₂, 产生氢氧自由基 (·OH) 和超氧阴离子自由基 (O₂⁻) 等活性氧类物质 [4]. 有研究表明, 活性氧类物质对各种细菌、真菌具有杀灭作用 [7-9,13-15], 可以直接攻击病原物, 造成病原物细胞膜过氧化, 使膜通透性增大, 降低病原物活性, 抑制其繁殖, 甚至杀死病原物 [21], 进而阻止病原菌对植物叶片的侵染和危害. 此外, 大量有关植物与病原菌互作研究的文献报道, 植物细胞与病原菌相互作用早期阶段也存在活性氧迸发现象 [21,22]. TiO₂ 半导体薄膜在叶片表面光催化产生的活性氧类物质, 推测能参与诱发植物自身免疫抗性的建立, 可能通过以下方式间接抗御植物病原菌的侵染, (1) 加速植物细胞壁中结构蛋白的交联, 从而加固细胞壁结构, 增强对病原物水解酶的抵抗能力 [22]; (2) 作为被侵染细胞过敏性坏死的局部触发信号, 诱导病原侵染部位的坏死及枯斑的形成 [23]; (3) 作为可扩散的信号诱导邻近细胞防卫机制的启动 [21,23]; (4) 可能参与了系统获得抗性的建立, 引起一系列下游防卫反应的发生, 如植保素的合成、防卫基因的表达等 [24]. 因此, 植物喷施 NTSS 所产生的活性氧能否作为可扩散信号激活自身的防御系统及诱发其免疫抗性的建立等过程还有待于大量的研究来进一步证实.

植物体喷施 NTSS 后, 促进了叶片单位鲜重 Chl 含量的增加, 单位面积内捕获光能及转化光能的功能单位随着增多, 这对温室弱光条件下改善植物的光合效率具有一定的积极效应. 同时, Car 具有强氧化作用, 能淬灭对光合膜具有潜在破坏作用的单线态氧和其他活性氧类物质, 清除活性氧在体内的大量聚集 [25]. 因此, NTSS 引起叶片中 Car 含量的增加, 可以起到保护光合机构的完整性, 促进光合作用顺利进行的功效. 此外, 纳米 TiO₂ 颗粒在太阳光照射下, 能够光催化产生电子

- 空穴对, 推测这样分解出来的 e^- 、 h^+ 并行于植物光反应阶段的电子传递, 可以作为植物光合作用的补充, 参与光合作用过程、提高光合效率、促进植物的生长发育。

5 结论

1. 纳米 TiO_2 半导体材料对植物病原菌具有广谱、持效的杀灭特点。

2. 用纳米 TiO_2 半导体溶胶喷施植物体叶片后形成一层连续、透明的抗菌薄膜, 显著降低了黄瓜细菌性和真菌性病害的发病率和病情指数, 对植物细菌性 / 真菌性病害的发生与危害具有一定的防治效果。

3. 喷施纳米 TiO_2 半导体材料对叶绿素及类胡萝卜素生成具有促进作用。

4. 开发以纳米 TiO_2 半导体为主要有效成分的植物抗菌剂与保护剂具有一定的现实性和可能性, 有可能为作物病害的无公害防治, 特别是设施园艺作物食品安全性的提高开辟新途径。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238** (5358): 37–38.
- [2] Crabtree R H. *Science*, 1998, **282** (5396): 2000–2001.
- [3] Hong F S, Zhou J, Liu C, *et al.* *Biol. Trace Element Res.*, 2005, **105** (3): 269–279.
- [4] Mill A, Le Hunte S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **108** (1): 1–35.
- [5] 李炜罡, 吕维平, 王海滨, 等. 化工新型材料, 2003, **31** (3): 7–10.
- [6] 李 敏, 王振岭, 石恒真, 等 (LI Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (6): 1261–1266.
- [7] 陈惜燕, 王利国, 李 玲, 等. 中国生物防治, 2005, **21** (4): 269–272.
- [8] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* *FEMS Microbiol. Lett.*, 1985, **29** (4): 211–214.
- [9] Sunada K, Kikuchi Y, Hashimoto K, *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32** (5): 726–728.
- [10] Obee T N, Brown R T. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29** (5): 1223–1231.
- [11] Fujihira M, Satoh Y, Osa T. *Nature*, 1981, **293** (2): 206–208.
- [12] Bahnamann D. *Sol. Ener. Mater.*, 1991, **24** (3): 564–583.
- [13] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, **54** (6): 1330–1333.
- [14] 黄宁平, 黄 丹, 徐敏华, 等. 生物化学与生物物理进展, 1997, **24** (5): 470–473.
- [15] Cai R X, Hashimoto K, Kubota Y, *et al.* *Chem. Lett.*, 1992, **3** (3): 427–430.
- [16] Ichinose H, Kawahara A, Katsuki H. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, **104** (10): 914–917.
- [17] 戈 磊, 徐明霞, 方海波, 等. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2005, **33** (3): 330–334.
- [18] 郭世荣. 无土栽培学. 北京: 中国农业出版社, 2003. 111–116.
- [19] GB/T 17980. 110-2004, 农药 – 田间药效试验准则 (二) – 第 110 部分: 杀菌剂防治黄瓜细菌性角斑病.
- [20] 邹 琦. 植物生理生化实验指导. 北京: 中国农业出版社, 2000. 36–39.
- [21] Sutherland M W. *Physiol. Mol. Plant Pathol.*, 1991, **39**: 79–93.
- [22] Bradley D J, Kjellbom P, Lamb C J. *Cell*, 1992, **70** (1): 21–30.
- [23] 朱国锋, 瞿礼嘉, 顾红雅, 等. 植物学报 (Acta Botanica Sinica), 1997, **39** (6): 561–569.
- [24] 王慧忠. 山地农业生物学报, 2005, **24** (1): 170–175.
- [25] Bungard R A, Ruban A V, Hibberd J M, *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, **96** (3): 1135–1139.