

◆ 专论:熏蒸剂 (特约稿) ◆

改良剂对土壤熏蒸剂环境行为影响研究进展

张毅^{1,2}, 陈新华², 纪宇桐², 曹焯程², 方文生², 颜冬冬², 李园², 王秋霞^{1,2*}

(1. 三亚中国农业科学院国家南繁研究院, 海南三亚 572024; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 植物病虫害综合治理全国重点实验室, 北京 100193)

摘要:土壤熏蒸剂的环境行为直接关系到其应用效果及安全性,土壤改良剂的施用会直接影响到熏蒸剂的环境行为。系统综述了目前国内外无机、有机肥类土壤改良剂、生物炭土壤改良剂等添加后对不同熏蒸剂降解、迁移、散发、吸附、淋溶等环境行为的影响。结果表明:土壤改良剂对熏蒸剂环境行为的影响因改良剂种类、剂量、施用方式而异,可以为保障熏蒸剂应用效果、开发特定土壤改良剂、促进农业健康可持续发展提供参考。

关键词:土壤改良剂;土壤熏蒸剂;环境行为;应用效果

中图分类号:S 482.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.01.004

Advances in the effects of soil amendments on the soil fumigants' environmental fate

ZHANG Yi^{1,2}, CHEN Xinhua², JI Yutong², CAO Aocheng², FANG Wensheng², YAN Dongdong², LI Yuan², WANG Qiuxia^{1,2*}

(1. National Academy of Southern Propagation of Sanya, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hainan Sanya 572024, China; 2. State Key Laboratory for Integrated Management of Plant Diseases and Insect Pests, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: The environmental fate of soil fumigants is directly related to their control effect and safety. The application of soil amendments will directly affect the environmental fate of fumigants. The effects of inorganic and organic fertilizer soil amendments and biochar soil amendments on the degradation, migration, diffusion, adsorption and leaching of different fumigants were summarized in this review, systematically. The results showed that the impact of soil amendments on the environmental fate of fumigants varies depending on the type, dosage, and application method of the soil amendments, which could provide a reference for ensuring the application effect of fumigants, developing specific soil amendments, and promoting healthy and sustainable development of agriculture.

Key words: soil amendment; soil fumigant; environmental fate; application effect

土传病害是制约高附加值作物生产,影响设施农业健康发展的一大问题。随着保护地种植和设施农业的飞速发展,土传致病真菌、线虫、杂草和小型害虫等在土壤中连年积累,一旦发生规模性危害将造成作物产量及品质的巨大损失。目前,使用土壤熏蒸剂在作物种植前或收获后进行土壤熏蒸处理是解决土传病害行之有效的手段。土壤熏蒸剂是具有相对分子质量小、降解速率快、对非靶标生物安全等特

点的一类化合物,常用于解决果树、蔬菜、特色中草药等高附加值作物的连作障碍,恢复土壤健康。对土传病害效果最优的土壤熏蒸剂溴甲烷(methyl bromide, MB)具有破坏臭氧层的特点,因此被列入《蒙特利尔议定书》的受控物质中^[1]。在我国除必要用途豁免外,2015年后农业生产中全面禁止使用溴甲烷。因此,在近些年的研究中,科研工作者致力于寻求和开发效果稳定、成本可控的溴甲烷替

收稿日期:2024-02-02

基金项目:服务海南地方经济发展类项目(YDLH03)

作者简介:张毅(1997—),男,河南焦作人,博士研究生,主要从事熏蒸剂的环境行为研究。E-mail:zhangyihenu@163.com

通信作者:王秋霞(1977—),女,黑龙江牡丹江人,博士,研究员,主要从事土壤消毒技术与应用原理研究。E-mail:wqxasy@163.com

代土壤熏蒸剂。到目前为止,碘甲烷(methyl iodide, MeI)、氯化苦(chloropicrin, CP)、1,3-二氯丙烯(1,3-dichloropropene, 1,3-D)、硫酰氟(sulfuryl fluoride, SF)、二甲基二硫(dimethyl disulfide, DMDS)、异硫氰酸甲酯(methyl isothiocyanate, MITC)前体物质——棉隆(dazomet, DZ)和威百亩(metam-sodium, MS)、异硫氰酸烯丙酯(allyl isothiocyanate, AITC)以及乙蒜素(ethylicin)等土壤熏蒸剂在不同国家、地区获得登记使用。

与常规农药相比,土壤熏蒸剂蒸气压高、沸点低,其防控土传病害原理为当其被注射、撒施或滴灌到土壤环境后迅速转化为气体形式,从而在土壤横纵方向自由扩散,到达土传病害所在位置后以适当浓度维持一定时间,以此实现对土传病害的有效防控。但熏蒸剂施用到土壤后通常会发生一系列环环相扣的环境行为(图1),如降解、吸附、迁移、散发、残留等,均会影响熏蒸剂的应用效果。因此,明确熏蒸剂的环境行为是制定熏蒸剂施药剂量、明确其防控范围的先决条件。如Zhang等^[1-3]研究发现,蒸气压高、沸点低的MB在施用后2 h就可以扩散到施药点以下40 cm的位置;而蒸气压低、沸点高的AITC注射施用后仅能分布到施药点以下10 cm位置(表1),但易气化的特点也导致其容易散发到大气中对环境和非靶标生物造成危害。

降解行为也是影响熏蒸剂防效的重要因素,Qin等^[1-2]研究表明,随着施药剂量的增加,通常熏蒸剂降解速率减缓,这在增加分布性的同时也带来了残留风险。吸附行为也会显著影响熏蒸剂的应用效果。比表面积大、有机质含量高的土壤通常会有更强的吸附能力,这在一定程度上减弱了熏蒸剂的迁移能力及散发量,同时增加了熏蒸剂在土壤中的残留量,并可能对下茬作物产生药害作用^[4-5]。

影响熏蒸剂施用后环境行为的因素多种多样:

①熏蒸剂自身的理化性质为决定性因素;②不同环境条件下,土壤质地、含水量、温度、有机质含量等因素也起到重要的作用^[6-8]。为了扩大熏蒸剂的使用范围并最大化地发挥效果,覆盖塑料薄膜、水封(熏蒸剂施用后在地表充足灌溉,利用水的流动性封闭土壤孔隙,以减少熏蒸剂散发,增加其分布性)、压实(熏蒸剂施用后使用大型机械设备在地表来回移动,促使土壤容重增加)、添加土壤改良物等措施应用广泛^[9-10]。

土壤改良物是可以改善土壤理化性状、提高土壤团聚体质量、促进植物对水分和养分吸收的一类

物质。常见的土壤改良物可分为无机类(氮肥、磷肥、钾肥、草木灰等),有机类(人畜粪便、秸秆堆肥、绿肥、河泥等)和高分子类(多糖、树脂胶、纤维素、木质素等)^[11-12]。因其对恢复土壤生态健康有显著的作用,2023年1月2日中共中央、国务院发布了中央一号文件——《中共中央国务院关于做好2023年全面推进乡村振兴重点工作的意见》,将土壤改良列为加强高标准农田建设的重要部分。针对目前尚未见添加土壤改良物后对熏蒸剂环境行为影响综述的现状,本文介绍了国内外添加不同土壤改良物后不同熏蒸剂的环境行为,以期对不同熏蒸剂有效防控土传病害及助力土壤生态健康提供参考。

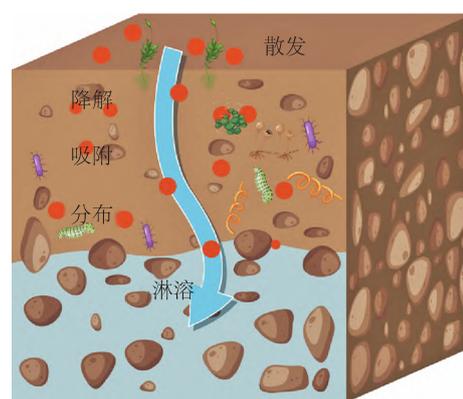


图1 熏蒸剂的环境行为

表1 特定温度下熏蒸剂的蒸气压与沸点

熏蒸剂	特定温度/°C	特定温度下的蒸气压/mmHg	沸点/°C
MB	25	1 612	3.6
MeI	25	400	41~43
SF	25	13 442	-55
CP	20	24	112
DMDS	25	28.7	109.6
1,3-D	20	26	97~112
AITC	25	4	150.7
MITC	20	21	119
ethylicin	25	0.005 33	283.7

1 降解行为

1.1 无机肥料土壤改良剂

熏蒸剂的降解行为直接影响其应用效果以及对人畜、下茬作物等非靶标生物的安全性^[13]。目前有关土壤改良剂影响熏蒸剂降解行为的研究大体上可分为促进作物生长的肥料类改良剂和促进土壤质量提升的其他类改良剂两大类。在实际生产中,

土壤熏蒸剂多应用于作物收获后或种植前,而在该阶段通常也施用无机肥料或有机肥料以防止“烧苗”现象的出现,即两者在应用时间上出现了重合。

Zhang等^[14]以尿素、磷酸二氢钠、氯化钾作为氮、磷、钾肥改良剂,并设置0.1%、0.3%及0.5%的添加比例,探究3种无机肥料对熏蒸剂AITC在砂壤土和壤土中降解行为的影响。结果表明,添加氮肥、磷肥分别可以促进、抑制AITC在土壤的降解,且随着添加量的增加,影响效果逐渐加剧。添加0.5%的氮肥后,AITC在砂壤土和壤土中的降解速率分别增加0.9和0.3倍(降解半衰期分别为12.6和26.4 h);而添加0.5%的磷肥,AITC在2种质地土壤中降解速率分别降低40%和30%。钾肥对AITC降解速率的影响与土壤性质有关,在碱性砂壤土中对其降解无影响;添加低剂量钾肥促进了AITC在酸性壤土中的降解速率,添加剂量为0.1%时AITC降解速率显著增加0.4倍,但中高剂量下降解速率与对照无显著差异。使用土壤释放的CO₂的量来反映微生物的基础呼吸,进而揭示微生物代谢活动的强弱是一种常见的评价手段^[15-16]。Zhang等^[14]对以上不同处理释放的CO₂的量进行了测定,发现AITC的降解半衰期与CO₂累积释放量显著负相关(皮尔逊相关系数为-0.704),该结果解析了添加无机肥料后,无机肥料通过影响土壤微生物活跃度来影响AITC在不同质地土壤中降解行为的作用机制。

韩大为^[17]以同样的材料进行了氮、磷、钾肥对熏蒸剂DMDS降解行为影响的研究。结果发现,氮肥和钾肥均抑制了DMDS在砂壤土中的降解速率,当添加剂量为0.5%时,DMDS的降解速率分别减少220%和30%;而磷肥的施用促进了DMDS的降解,添加0.5%磷肥时DMDS的降解速率增加0.2倍。此外,Han等^[18]还探究了硫肥对DMDS降解的影响,结果表明,硫肥同样促进了DMDS的降解速率,0.5%的添加量使DMDS的降解速率提高了0.5倍。通过对添加0.3%氮肥和硫肥处理2 d的土壤进行总DNA提取及16S rRNA高通量测序分析发现,氮肥处理土壤中的芽孢八叠球菌属(*Sporosarcina*)和链霉菌属(*Streptomyces*)的丰度显著高于其他细菌,而硫肥处理土壤中的芽孢杆菌属(*Bacillus*)的丰度比空白土壤高45.2倍。Castro等^[19]研究表明,假单胞菌属和芽孢杆菌属的多种菌可为DMDS在土壤中的降解发挥作用。而韩大为等^[17]进一步证实了Zhang等^[14]的研究成果,即特定的无机肥料用作土壤改良剂时通常为熏蒸剂降解微生物提供了大量的营养来源,极大地

增加了相应微生物的活跃度,因此起到加速熏蒸剂降解的作用。关于无机肥料影响MB、MeI降解行为的研究也证实了该结果,如Zheng等^[20-21]发现尿素的添加刺激了土壤中的硝化菌,进而使MeI、MB在砂壤土中的降解速率分别增加了0.5和0.3倍。

Fang等^[22]以尿素作为氮肥,以50、100、200 mg/kg为添加量,研究了其对DZ在砂壤土和赤红壤土中降解行为的影响。结果表明,氮肥有效抑制了DZ在2种土壤中的降解速率,且抑制效果随施用量的增加而增加。当添加量为100 mg/kg时,DZ在砂壤土和赤红壤土中的降解速率分别为对照的1.5和0.3倍。Fang等^[22]认为,氮肥施用后pH的降低不是造成DZ降解缓慢的原因。

此外,也有研究关注于亲核试剂,如硫代硫酸铵(ammonium thiosulfate,ATS)、二硫代氨基甲酸钠(Na-DEDTC)、二硫代氨基甲酸铵(NH₄-DEDTC)对含卤素的熏蒸剂降解行为的影响。Zheng等^[21]发现,当添加浓度为1 mmol/kg时,ATS、Na-DEDTC和NH₄-DEDTC增加了MeI在砂壤土中的降解速率,其中ATS的加速效果约是Na-DEDTC和NH₄-DEDTC的10倍,无机态的ATS分布更均匀是产生该结果的主要原因。Qin等^[23]探究了不同稀释倍数下ATS对熏蒸剂1,3-D和CP降解的影响,结果发现,随着稀释倍数的降低,2种熏蒸剂降解速率显著增加。当ATS与水质比为4:1时,1,3-D和CP的降解速率分别增加8和2倍。1,3-D和CP的混配制剂在美国以Telone® C-35(1,3-D与CP质量比为65:35)登记为土壤熏蒸剂,用以同时防治土传真菌、线虫和杂草。Zheng等^[24]也探究了ATS和Na-DEDTC以0.5 mmol/kg添加时对2种熏蒸剂竞争性降解的影响。结果表明,ATS和Na-DEDTC添加后分别使CP在砂壤土中的降解速率增加了1.8和0.9倍。进一步分析认为,添加ATS和Na-DEDTC类亲核试剂后,硫代硫酸盐阴离子(S₂O₃²⁻)与含卤素的熏蒸剂中卤素所连的C原子发生亲核反应导致了其加速降解;同时,与Na-DEDTC相比,以无机离子形式存在的ATS更难被土壤吸附是造成ATS促进CP降解效果更显著的主要原因。

1.2 有机肥料土壤改良剂

草木灰、人畜粪便等有机肥料除含有丰富的氮、磷、钾等植物所需的营养元素外,还含有相当数量的微量元素、有机碳、氨基酸、维生素等,且原料易得,来源广泛,因此常用作土壤改良剂。Zhang等^[14]系统研究了草木灰和鸡粪对AITC在砂壤土和壤土中降解的影响。结果发现:2种有机肥料均显著加快了

AITC在2种土壤中的降解速率,添加3%草木灰后, AITC在砂壤土和壤土中的降解速率分别增加1.0和1.9倍;而添加5%的鸡粪处理可使AITC在2种土壤中降解速率提高6.9和2.4倍。且该效应随着2种改良剂施用量的增加而增加。此外,当鸡粪进行灭菌处理时, AITC在2种土壤中的降解速率仅分别提高0.7和0.5倍。Zhang等^[14]通过对土壤微生物活跃度的进一步测定,发现草木灰和鸡粪加速AITC在2种土壤中降解速率,草木灰和鸡粪多样且丰富的营养成分为微生物的繁殖提供了基础。此外,鸡粪本身富含的微生物也在一定程度上加速了AITC的降解速率。Han等^[18]则以牛粪和草木灰作为肥料探究了其对DMDS降解的影响。与AITC不同,牛粪和草木灰的添加剂量与DMDS的降解速率呈显著负相关(R^2 分别为-0.996、-0.933),当草木灰和牛粪的添加比例分别为3%和5%时,DMDS的降解速率分别降低50%和150%。吸附动力学试验结果发现,牛粪和草木灰吸附DMDS达到平衡时吸附量分别为185.3、12.1 mg/kg,推测可能是吸附导致DMDS与微生物接触频率降低,进而导致降解速率减慢。但笔者认为微生物的作用同样不可忽视。对比前人试验发现,类似的有机肥料土壤改良剂对不同结构土壤熏蒸剂的降解行为产生了完全相反的结果,而AITC和DMDS在土壤中主要降解途径均为生物降解(AITC和DMDS在土壤中生物降解所占比例分别为67.67%~89.73%和36.92%~94.24%)^[18,25]。因此,吸附作用也不能完全解释该现象。笔者推测不同类型的AITC和DMDS有着不同类型的降解微生物,当鸡粪或牛粪、草木灰施用后,其富含的营养物质更适合降解AITC的土壤微生物的大量增殖,导致其抢先占据优势生态位。而降解DMDS的假单胞菌属和芽孢菌属占比降低,最终造成相似的有机肥料对AITC和DMDS的降解行为产生完全相反的影响,但具体机制需通过分子生物学手段进一步分析明确。Dungan等^[20]将5%的牛粪、鸡粪、淤泥风干物、森林堆肥4种有机肥料添加到含有(Z)-1,3-D和(E)-1,3-D的砂壤土,探究其对1,3-D降解的影响。结果发现,除淤泥风干物外,其余3种有机肥均促进了(Z)-1,3-D和(E)-1,3-D的降解速率,促进效果随添加量的增加而增加,其中牛粪促进效果最显著,但相同处理顺反式之间无显著差异。温度升高10℃,牛粪处理组(Z)-1,3-D和(E)-1,3-D的降解速率提升0.9~1.3倍,因此认为微生物降解可能是加速熏蒸剂降解的主要原因。同时其通过灭菌处理,明确了有机肥料携带的微生物

增加了1,3-D的生物降解,是1,3-D降解加速的背后机制。

降解类型为化学降解的熏蒸剂受有机肥料土壤改良剂影响的机制与上述不同。Fang等^[22]研究了干鸡粪添加比例为1%、2.5%、5%对DZ在砂壤土和赤红壤土中降解影响。结果发现,干鸡粪的添加抑制了DZ在2种土壤中的降解速率,5%添加量时,DZ降解速率相比对照分别降低260%和80%,且随着添加量的增加干鸡粪的抑制效果增强。Ruzo等^[8]研究表明,DZ在土壤中降解途径主要为水解,故Fang等^[22]认为干鸡粪的吸附作用减弱了DZ与土壤水的结合效果是其抑制DZ降解的主要原因。

1.3 其他土壤改良剂

目前用生物炭等改良剂改善土壤质量、提高土壤保水保肥的应用极其广泛。生物炭表面携带的自由基与土壤熏蒸剂发生反应是改变熏蒸剂降解行为的一种类型。如Zhang等^[14]以牛粪、松木和玉米秸秆为原材料,在300、500及700℃下热解制成9种生物炭,探究其对AITC在砂壤土和壤土中降解的影响。结果发现:在砂壤土中,除低温热解制成的牛粪生物炭外,其余8种生物炭的添加均在不同程度上加快了AITC的降解速率,总体呈随热解温度的提升促进降解效果更显著的趋势。当热解温度提高时生物炭的比表面积、pH以及灰分含量均增加,比表面积的增加导致吸附AITC的量增加而降解速率减慢,表明生物炭的吸附作用不是影响AITC降解行为的关键。AITC在土壤中的降解速率与pH和有机质含量均呈负相关,因此综合结果表现为生物炭添加后pH和有机质含量的改变更大程度影响了AITC的降解行为。而在壤土中,生物炭对AITC降解行为的影响同砂壤土一致。通过土壤理化性质测定发现,9种生物炭使用后2种土壤的pH最多可提高0.5和0.3,原为碱性的砂壤土变化趋势更为明显;土壤有机质含量随着热解温度的增加而降低,但整体仍高于对照处理。综合分析发现,添加生物炭后对AITC降解的促进作用贡献度大小排序分别为pH、有机质含量、土壤吸附作用。Kyriakou等^[27]研究表明,AITC的官能团异硫氨基易受H₂O和OH⁻的亲核攻击极不稳定,为该结论提供了支撑。

Fang等^[22]进行了不同环境因素下生物炭影响MITC降解行为的研究。依据对MITC的作用将生物炭分为抑制型、促进型和无作用3种类型。①抑制型生物炭具有较大的比表面积,施用MITC后对其产生强吸附作用造成降解速率减慢。②促进型生物炭通

常有较大的H与C原子比(0.05~0.45),添加后会诱导产生更多的羟基自由基,进而促进MITC降解,相关性分析发现生物炭的H与C原子比与MITC在土壤中的降解速率呈显著正相关($R^2=0.95, p \leq 0.01$),在试验条件下均随生物炭添加剂量(0%、0.5%、1%),温度(15℃、30℃、40℃)的增加效果增强;不同类型生物炭对MITC降解的影响程度在不同质地土壤中表现不同。③无作用型熏蒸剂使用后对MITC的吸附作用和降解作用呈平衡状态,综合表现为降解速率不变。Fang等^[22]还发现,通过灭菌处理,抑制型生物炭可能增大生物降解作用而减小化学降解作用;促进型生物炭增大了化学降解作用而减小了生物降解作用。Liu等^[28]将白玉兰木在300、500和700℃下热解制成3种生物炭,探究在5%施用量下其对CP在砂壤土中降解的影响,发现随着添加量和热解温度的增加,CP在砂壤土中降解速率逐渐增加,但1%和5%等2个施用量下降解速率无显著差异;进一步分析认为生物炭的添加主要通过促进CP的脱氯反应来促进其降解。

生物炭具有的多孔结构,隔绝土壤熏蒸剂与微生物的接触几率也可以影响其降解行为。如Han等^[29]分析得出生物炭的吸附作用造成土壤微生物与

DMDS接触几率下降,导致降解速率被抑制的结论。其将坚果壳、松树皮、小麦秸秆、紫荇泽兰等8种植物材料在400~800℃热解制成生物炭,以1%的添加量加入砂壤土中,探究其对DMDS降解行为的影响,见表2。表中生物炭BC-1~BC-6由美国农业部土壤、水管理处提供,BC-7由北京大兴区李家厂沼气站煅烧而成,BC-8购买于北京化工厂。供试生物炭均过2 mm筛,并且经高温灭菌处理。结果表明,除BC-1处理DMDS降解速率与对照无显著差异外,其余处理均显著抑制了DMDS的降解(处理组DMDS降解速率降低10%~460%)。吸附动力学试验表明,8种生物炭对DMDS的平衡吸附量为12.80~372.98 mg/g,但与降解行为并无相关性。根据文献报道,不同材料及煅烧温度下生成的生物炭含有不同类型的环境持久性自由基(environmentally persistent free radicals, EPFRs)^[30],其可与土壤液相水发生反应,生成强氧化性的羟基自由基^[31],而DMDS的官能团二硫键具有还原性,因此笔者猜测不同生物炭对DMDS降解行为影响不同可能是EPFRs造成的结果,而Han等^[29]的试验处理均对DMDS降解产生一定程度的抑制作用,可能是由于土壤微生物种群及丰度改变所造成。

表2 不同类型生物炭的理化性质

生物炭类型	原料	煅烧温度/ ℃	pH	比表面积/ (m ² /g)	平均孔径/ nm	质量分数/%				
						C	O	H	N	Ash
BC-1	坚果壳	550~650	6.20	0.55	15.78	93.15	1.68	2.56	0.67	1.92
BC-2	混合硬木	700~800	8.40	78.11	4.71	23.57	3.06	0.21	0.25	72.78
BC-3	松树皮	650	9.54	369.99	2.02	64.33	6.16	1.16	3.11	25.20
BC-4	小麦秸秆	550	8.86	24.73	11.67	81.83	4.75	0.32	0.52	12.53
BC-5	木屑	500	6.02	1.25	15.71	81.39	13.21	3.08	0.31	2.00
BC-6	木屑	500	10.20	36.14	4.08	82.94	4.13	1.70	0.42	15.12
BC-7	紫荆泽兰	500	10.50	162.18	2.62	68.43	4.01	0.72	0.93	4.50
BC-8	木块	400	9.23	7.69	4.53	76.17	14.35	2.68	0.99	5.86

目前关于沸石影响熏蒸剂降解行为的研究仅有Zhang等^[14]探究了3种粒径(<250 μm、250~830 μm、>830 μm)下灭菌沸石对AITC在砂壤土和壤土中降解的影响。结果发现,3种粒径沸石可使AITC的降解速率分别增加0.7~0.9和0.5~0.6倍,不同粒径处理之间无显著差异。理化性质分析结果表明,沸石孔隙通道中富含的K⁺离子与土壤中的H⁺交换,从而使弱碱性砂壤土(7.2)和酸性壤土(5.4)的pH分别提高了0.4~0.5和1.5~1.7。而Liu等^[25]研究结果表明,AITC降解速率与pH显著负相关,因此认为沸石

的添加增加了土壤的pH是加速AITC降解的主要原因。

2 散发行为

熏蒸剂的散发行为是指当其施用后穿透土壤及其表面所覆薄膜而进入大气的行为。熏蒸剂的散发行为直接关系到对人畜等非靶标生物的安全性及对环境的破坏程度,如不加以控制,20%~90%的熏蒸剂施用后会进入大气^[32]。效果最佳、应用最广的土壤熏蒸剂溴甲烷因其具有极易散发的特点,施用

后有部分气体进入大气破坏了臭氧层,因此被《蒙特利尔议定书》列为受控物质^[33-34]。目前控制熏蒸剂散发的主要措施有覆盖塑料薄膜、浇水封闭、增加土壤容重、添加土壤改良物等,其中添加土壤改良物的原理为促进熏蒸剂在土壤中的降解或增加其在土壤中的吸附量,具有效果、成本可控,适用范围广等优点^[34]。如Gan等^[35]通过在土壤中加入不同体积的ATS,探究其对减少熏蒸剂散发的影响,结果发现当添加量从0 mL增加到3 mL时,1,3-D和MB的累积散发量从42.9%和61%降低至4.9%和7.2%,ATS的增加显著降低了2种熏蒸剂的散发。Gan等^[35-37]的研究还表明,ATS的施用对ITC类熏蒸剂(AITC和MITC)的散发无效果。通过Zheng等^[24]对ATS加速CP和1,3-D降解的分析,笔者推断ITC类熏蒸剂的官能团异硫氰基($-N=C=S$)极性适中,与ATS的官能团发生亲核反应难度较大,从而不适合ATS改良剂的施用。

添加有机肥料也是减少熏蒸剂散发的有效措施。Gan等^[38-40]研究表明,在土壤表层5 cm中添加5%的有机肥料改良剂(鸡粪、牛粪、生物固体-粪便混合物)可以分别减少18%的MB、46%的1,3-D和99%的MITC散发到大气中。但影响有机肥料改良剂减少熏蒸剂散发效果的因素众多,实际生产中需要同时兼顾才能获得较好的效果。Gao等^[41]以4.94 kg/m²的剂量添加新鲜牛粪以探究1,3-D的散发效果。结果发现,1,3-D经新鲜牛粪处理,累计散发量相比空白对照增加了8.1%,与实际生产中常用的聚乙烯薄膜(PE)覆盖组相比,累计散发量增加26.6%。分析认为牛粪的添加减少了表层土壤容重,使1,3-D更易穿透土壤散发。因此,添加有机肥料并结合水封或压实措施可进一步减少熏蒸剂的散发。

生物炭因其吸附、降解性能可控等优点成为控制熏蒸剂散发的有效材料。Wang等^[42]在400℃热解制成稻壳生物炭(BR)和绿色废弃物生物炭(BG,原材料主要为樟树枝叶),探究其对熏蒸剂CP和1,3-D施用2周后散发行为的影响,以不使用任何薄膜及土壤改良剂为对照。结果发现,按照土柱20 cm深度容土量的1%施用2种生物炭悬浮液时,BR处理减少2种熏蒸剂散发的效果最为优异,仅有0.27%和0.56%的1,3-D和CP散至大气中。对1,3-D散发的阻隔效果是对照,覆盖PE、ATS、BG处理的128、91、69、6倍;对CP散发的阻隔效果是对照、PE、ATS、BG处理的15、4、3、12倍(ATS剂量为7.65 mg/kg),与减少熏蒸剂散发的不透性膜(VIF)效果相当。通过进一步试验,猜

测生物炭促进了2种熏蒸剂的化学降解和吸附,以及生物炭促进了土壤微生物的恢复是减少其散发的主要原因,展现了生物炭在减少熏蒸剂散发、保障对非靶标生物安全性方面的潜力。Wang等^[42-43]按照2%和5%的比例,将400℃下热解得到的木块生物炭和土柱0~5 cm土壤充分混合,随着生物炭施用量的增加,CP累积散发的减少量从85.7%增加至97.7%;同时,通过吸附动力学试验,明确了当生物炭吸附量较小时,1%及以下的施用量不会影响CP对土传病害、根结线虫的有效防控。Gao等^[44]按照2、4 kg/m²的添加量将椰子壳在550℃下热解制成的生物炭与15 cm深度土壤均匀混合,发现生物炭的添加显著减少了CP和1,3-D的散发速率和累计散发量,应用效果与VIF薄膜相当。Wang等^[45]研究了400℃热解得到的木块生物炭在0、0.5%、1%、2%、5%添加量下对1,3-D散发的影响,发现0.5%以上的添加量就可减少92%以上的1,3-D散发,这是因为涡旋结构的生物炭表面具有的羧基、酚羟基等的极性官能团,对1,3-D具有吸附作用。

Wang等^[46]将杏仁壳在550℃(ASB 550)、900℃(ASB 900)及椰子壳在550℃(CSB 550)下热解制成3种生物炭以探究温度、添加量、生物炭种类对减少田间CP和1,3-D散发的影响。结果发现,所有处理均显著降低了熏蒸剂的峰值散发速率和累积散发量。但当ASB 550的添加量由在3 kg/m²提高至6 kg/m²时对1,3-D累积散发的影响无显著区别,与对照相比,散发量均减少50%。而ASB 900和CSB 550在3和6 kg/m²添加量下均能减少74.5%~100%的CP和1,3-D散发,充分显示了2种生物炭的应用潜力。进一步分析发现,生物炭吸附的作用是减少CP和1,3-D散发的关键因素,2种熏蒸剂的累计散发减少量与最大吸附量显著正相关(皮尔逊相关系数 $R^2=0.62$ 、 0.86 , $p<0.01$)。

DMDS作为一种高蒸气压土壤熏蒸剂,施用土壤改良剂用以减缓其散发十分必要。Wang等^[42]将500℃下木块热解(BC-1,14.43 m²/g)及700~800℃下入侵植物紫茎泽兰热解(BC-2,113.8 m²/g)制成的2种生物炭,按照1%的添加量与土柱1/10高度土壤均匀混合,测定2种比表面积差异显著的生物炭对DMDS散发的影响。结果发现,比表面积小、吸附能力小的BC-1对DMDS累计散发的减弱作用反而优于BC-2,表明吸附作用不是决定性作用。笔者推测2种生物炭对DMDS降解行为的影响发挥了更大的作用。

3 迁移及残留行为

土传病害通常分布在土壤耕作层(0~30 cm深度),但一些多年生或深根植物如果树、山药、大葱等根系可分布在土壤1 m以下,这为土传病害危害深层根系造成了可乘之机。余清等^[47]发现根结线虫在1 m以下土层中仍有分布。因此,明确熏蒸剂的迁移行为是确定其对土传病害防控范围的先决条件。目前一些土壤熏蒸剂由于本身蒸气压低、沸点高或土壤吸附作用强等特点,施用后在土壤中分布效果不佳。Zhang等^[3]发现,熏蒸剂AITC注射后仅能扩散到施药点以下10 cm位置,大大限制了其对土传病害的防控效果。而使用土壤改良剂减少熏蒸剂的吸附及散发行为,进而增强其在土壤中的迁移成为行之有效的措施,但迁移性强也会有一定的负面影响。如Wang等^[48]发现蒸气压高、迁移性强的熏蒸剂施用在土壤深层其分布效果极好,但均匀的分布也带来了残留风险,实际生产中往往需要更长的敞气时间才能确保对下茬作物的安全性。

Wang等^[48]在土壤表面添加了0、1%、5%的鸡粪(CK、CM-1、CM-2),探究其对熏蒸剂DMDS在砂壤土中迁移的影响。结果表明,添加1%、5%的鸡粪处理降低了DMDS在土壤中的分布浓度,施药点上下土层达到峰值浓度比CK提前6~12 h,且峰值浓度显著降低。5和40 cm处CM-2处理的峰值浓度是CK的0.6和0.5倍。降解和吸附试验结果表明,不同处理间DMDS降解速率不存在显著差异,但鸡粪对DMDS吸附量较大,吸附作用在该试验中起到了抑制DMDS迁移的关键作用。鸡粪的添加也适当减少了揭膜时DMDS在土壤中的总残留量,覆膜熏蒸21 d后土柱系统中CK、CM-1、CM-2处理DMDS总残留分别为施药的0.3%、0.3%和0.2%。该试验在平均温度30℃下进行,且覆膜熏蒸时间达21 d,DMDS在3个处理中降解半衰期为1.0~1.2 d。笔者猜测各处理间残留量差距较小可能是该试验条件下多数DMDS均被降解的缘故。

Wang等^[43]探究了ATS、BR和BG对CP及1,3-D迁移行为的影响。结果发现,BR、BG、ATS的施用均减弱了1,3-D和CP在土壤中的分布性,与对照相比,施用土壤改良剂处理中1,3-D和CP的初始峰值浓度之和均约为对照组的50%,且本试验未对熏蒸揭膜后各土层残留进行检测。但Gan等^[49]研究表明,ATS的施用不会造成熏蒸剂效果的下降,这为分布浓度与ATS相似的2种生物炭应用提供了参考依据。

Wang等^[46]在ASB 550、ASB 900及CSB 550等3种生物炭对CP和1,3-D迁移影响的研究中,以深度70 cm土层为例,施药3 d后,6 kg/m²添加量下ASB 550、ASB 900处理及3 kg/m²添加量下CSB 550处理,70 cm土层深度的1,3-D和CP浓度均与VIF处理无差异,且显著低于对照处理。以效果最好的6 kg/m² CSB 550处理为例,在整个试验周期中,除施药点(45~75 cm)附近熏蒸剂累积剂量大于对照处理外,其余位置累积剂量为对照处理的27%~71%。揭膜后残留结果表明,分布性弱的土壤改良剂处理1,3-D各土层残留均小于对照处理,而3 kg/m²的CSB 550处理和6 kg/m²的ASB 900处理中10~20 cm处CP残留大于对照处理,吸附及降解试验结果明确了吸附行为为主导作用。

4 吸附及淋溶行为

除熏蒸剂典型环境降解、散发、迁移行为外,特定熏蒸剂的吸附及淋溶行为也影响施用效果并危害非靶标安全,使用改良剂进行针对性的改良目前也有报道^[50]。首先,不同结构熏蒸剂在土壤中的吸附原理不同,强极性土壤熏蒸剂如MB、MeI、CP、1,3-D等通常易分配于土壤液相中,并易与土壤中黏土矿物表面的金属离子发生络合作用而被吸附;而弱极性土壤熏蒸剂如DMDS、MITC、AITC等与腐殖质等含有的 π -电子受体结构形成 π - π 电子供受体而被吸附^[51-52]。因此,熏蒸剂的吸附行为因土壤质地及熏蒸剂类型不同而差异明显。为了保障熏蒸剂在特定环境下的防治效果,应明确土壤改良剂对熏蒸吸附行为的影响进而筛选合适的改良剂。如Qin等^[53]发现CP和1,3-D在干燥、含沙量大的土壤中迁移更快,易造成更大的散发及降解损耗,而含沙量大土壤通常位于干旱地区,此时进行水封来减少熏蒸剂散发不切实际。应根据不同条件制成生物炭等改良剂对熏蒸剂吸附动力学、吸附等温线的研究筛选出适宜的土壤改良剂,改良剂进入土壤后通过吸附作用增加熏蒸剂在土壤中的分布性。

在熏蒸剂中,1,3-D对水生动物毒性极大并有长期持续影响^[54]。Guo等^[50]的淋溶试验证实了在粉壤土残留量为CP浓度49%的前提下,经淋溶后,1,3-D在淋溶液中的浓度显著高于CP和MITC。添加稀释倍数为10倍的堆肥溶液并未减少3种熏蒸剂淋溶液的浓度,但5 mmol/L的ATS水溶液通过亲核攻击使其发生脱卤反应,显著降低了1,3-D和CP在淋溶液中的浓度,其应用原理与加速降解相同。

5 展望

土壤改良剂具有成本可控、效果可调等优点,当其被添加到土壤中会直接影响土壤熏蒸剂的吸附及降解行为,进一步改变熏蒸剂的散发、迁移和残留行为,是一类理想的调控熏蒸剂应用效果、保障施用安全性、减轻影响生态环境程度的物质。针对目前土壤熏蒸剂应用时存在的问题,应进一步探索适用特定场景的土壤改良剂。①目前,探究土壤改良剂对熏蒸剂环境行为影响的试验多在室内进行,前期探索得到的规律是否适用于环境复杂、影响因素多样的田间需要进一步研究。②有研究表明,不同类型化学肥料用作土壤改良剂时通常对熏蒸剂的降解产生截然相反效果,而实际生产中施用氮、磷、钾等多种元素的复合肥也十分常见。因此,需要探究该情景下熏蒸剂的环境行为及作用机制。③实际生产中发现DZ多次施用后土壤团聚体稳定性、保水性下降,未来可开发具有选择性吸附能力、与DZ及其降解产物MITC环境相容的土壤改良剂,在保障DZ应用效果的同时提高土壤的保水能力。④ITC类土壤熏蒸剂MITC、AITC等在环境中极易受到水分子和羟基的亲核攻击而发生降解,但其理化性质决定了其扩散能力有限。因此,开发并施用比表面积大、表面分布中等极性官能团的土壤改良剂可以增加ITC类熏蒸剂在土壤中的分布时间,保持其应用效果的稳定性。总体而言,土壤改良剂的应用对于保障熏蒸剂应用稳定性、拓宽应用范围、促进集约化种植、健康可持续发展意义重大。

参考文献

[1] MUNNECKE D E, VAN GUNDY S D. Movement of fumigants in soil, dosage responses, and differential effects[J]. Annual Review of Phytopathology, 1979, 17(1): 405-429.

[2] QIN R J, GAO S D, AJWA H, et al. Effect of application rate on fumigant degradation in five agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2016, 541: 528-534.

[3] ZHANG Y, FANG W S, YAN D D, et al. Comparison of drip-irrigated or injected allyl isothiocyanate against key soil-borne pathogens and weeds[J]. Pest Management Science, 2023, 79(10): 3860-3870.

[4] TANG X, CAO A, ZHANG Y, et al. Soil properties affect vapor-phase adsorption to regulate dimethyl disulfide diffusion in soil[J]. Science of the Total Environment, 2022, 825: 154012.

[5] TANG X, CAO A, ZHANG Y, et al. Effects of soil factors on dimethyl disulfide desorption and the risk of phytotoxicity to

newly-planted seedlings[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 262: 115313.

[6] AJWA H, NTOW W J, QIN R, et al. Properties of soil fumigants and their fate in the environment[M]. 3rd. KRIEGER R. Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology. New York: Academic Press, 2010: 315-330.

[7] RICE P J, RICE P J, ARTHUR E L, et al. Advances in pesticide environmental fate and exposure assessments[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(14): 5367-5376.

[8] RUZO L O. Physical, chemical and environmental properties of selected chemical alternatives for the pre-plant use of methyl bromide as soil fumigant[J]. Pest Management Science: Formerly Pesticide Science, 2006, 62(2): 99-113.

[9] GAO S, HANSON B D, QIN R, et al. Comparisons of soil surface sealing methods to reduce fumigant emission loss[J]. Journal of Environmental Quality, 2011, 40(5): 1480-1487.

[10] GAO S, HANSON B D, WANG D, et al. Methods evaluated to minimize emissions from preplant soil fumigation[J]. California Agriculture, 2011, 65(1): 41-46.

[11] CHEN Y, CAMPS-ARBESTAIN M, SHEN Q, et al. The long-term role of organic amendments in building soil nutrient fertility: a meta-analysis and review[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2018, 111: 103-125.

[12] 陈义群, 董元华. 土壤改良剂的研究与应用进展[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1282-1289.

[13] MA Q, GAN J, PAPIERNIK S, et al. Degradation of soil fumigants as affected by initial concentration and temperature[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(4): 1278-1286.

[14] ZHANG Y, LIU J, CAO A, et al. Effects of fertilizers and soil amendments on the degradation rate of allyl isothiocyanate in two typical soils of China[J]. Pest Management Science, 2022, 78(12): 5191-5202.

[15] 杨桂生, 宋长春, 宋艳宇, 等. 三江平原小叶章湿地剖面土壤微生物活性特征[J]. 生态学报, 2010, 30(22): 6146-6153.

[16] MUÑOZ-LEOZ B, RUIZ-ROMERA E, ANTIGÜEDAD I, et al. Tebuconazole application decreases soil microbial biomass and activity[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2011, 43(10): 2176-2183.

[17] 韩大为. 新型土壤熏蒸剂二甲基二硫降解行为研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.

[18] HAN D, YAN D, WANG Q, et al. Effects of soil type, temperature, moisture, application dose, fertilizer, and organic amendments on chemical properties and biodegradation of dimethyl disulfide in soil[J]. Land Degradation & Development, 2018, 29(12): 4282-4290.

[19] CASTRO C E, WADE R S, BELSER N. Biodehalogenation: the metabolism of chloropicrin by *Pseudomonas* sp. [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1983, 31(6): 1184-1187.

[20] OU L T, JOY P J, THOMAS J E, et al. Stimulation of microbial

- degradation of methyl bromide in soil during oxidation of an ammonia fertilizer by nitrifiers[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 717-722.
- [21] ZHENG W, PAPIERNIK S K, GUO M, et al. Accelerated degradation of methyl iodide by agrochemicals[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(3): 673-679.
- [22] FANG W S, WANG Q X, YAN D D, et al. Environmental factors and soil amendment affect the decomposition rate of dazomet fumigant[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2018, 47(5): 1223-1231.
- [23] QIN R, GAO S D, HANSON B D, et al. Effect of drip application of ammonium thiosulfate on fumigant degradation in soil columns[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(20): 8193-8199.
- [24] ZHENG W, PAPIERNIK S K, GUO M, et al. Competitive degradation between the fumigants chloropicrin and 1,3-dichloropropene in unamended and amended soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(5): 1735-1742.
- [25] LIU J, WANG X, FANG W, et al. Soil properties, presence of microorganisms, application dose, soil moisture and temperature influence the degradation rate of allyl isothiocyanate in soil[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125540.
- [26] DUNGAN R S, GAN J, YATES S R. Effect of temperature, organic amendment rate and moisture content on the degradation of 1,3-dichloropropene in soil[J]. *Pest Management Science*, 2001, 57(12): 1107-1113.
- [27] KYRIAKOU S, TRAFALIS D T, DELIGIORGI M V, et al. Assessment of methodological pipelines for the determination of isothiocyanates derived from natural sources[J]. *Antioxidants*, 2022, 11(4): 642.
- [28] LIU P, WANG Q, YAN D, et al. Effects of biochar amendment on chloropicrin adsorption and degradation in soil[J]. *Energies*, 2016, 9(11): 869.
- [29] HAN D W, YAN D D, CAO A C, et al. Degradation of dimethyl disulphide in soil with or without biochar amendment[J]. *Pest Management Science*, 2017, 73(9): 1830-1836.
- [30] YUAN J, WEN Y, DIONYSIOU D D, et al. Biochar as a novel carbon-negative electron source and mediator: electron exchange capacity (EEC) and environmentally persistent free radicals (EPFRs): a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132313.
- [31] PAN B, LI H, LANG D, et al. Environmentally persistent free radicals: occurrence, formation mechanisms and implications[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 320-331.
- [32] YATES S R, GAN J, PAPIERNIK S K, et al. Reducing fumigant emissions after soil application[J]. *Phytopathology*, 2002, 92(12): 1344-1348.
- [33] 曹塳程. 溴甲烷及其替代产品[J]. *农药*, 2003(6): 1-5.
- [34] GAO S, QIN R, MCDONALD J A, et al. Field tests of surface seals and soil treatments to reduce fumigant emissions from shank injection of Telone C35[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 405(1-3): 206-214.
- [35] GAN J, BECKER J O, ERNST F F, et al. Surface application of ammonium thiosulfate fertilizer to reduce volatilization of 1,3-dichloropropene from soil[J]. *Pest Management Science: Formerly Pesticide Science*, 2000, 56(3): 264-270.
- [36] YATES S, ASHWORTH D, ZHANG Q. Effect of surface application of ammonium thiosulfate on field-scale emissions of 1,3-dichloropropene[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 316-323.
- [37] GAN J, YATES S, BECKER J, et al. Surface amendment of fertilizer ammonium thiosulfate to reduce methyl bromide emission from soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(16): 2438-2441.
- [38] GAN J, YATES S, CROWLEY D, et al. Acceleration of 1,3-dichloropropene degradation by organic amendments and potential application for emissions reduction[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(2):408-414.
- [39] GAN J, YATES S, PAPIERNIK S, et al. Application of organic amendments to reduce volatile pesticide emissions from soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(20): 3094-3098.
- [40] YATES S, GAN J, PAPIERNIK S, et al. Reducing fumigant emissions after soil application[J]. *Phytopathology*, 2002, 92(12): 1344-1348.
- [41] GAO S, QIN R, HANSON B D, et al. Effects of manure and water applications on 1,3-dichloropropene and chloropicrin emissions in a field trial[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(12): 5428-5834.
- [42] WANG Q, FANG W, YAN D, et al. The effects of biochar amendment on dimethyl disulfide emission and efficacy against soil-borne pests[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2016, 227: 1-9.
- [43] WANG Q, YAN D, LIU P, et al. Chloropicrin emission reduction by soil amendment with biochar[J]. *Plos One*, 2015, 10(6): e0129448.
- [44] GAO S, DOLL D A, STANGHELLINI M S, et al. Deep injection and the potential of biochar to reduce fumigant emissions and effects on nematode control[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223: 469-477.
- [45] WANG Q, MAO L, WANG D, et al. Emission reduction of 1,3-dichloropropene by soil amendment with biochar[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2014, 43(5): 1656-1662.
- [46] WANG Q, GAO S, WANG D, et al. Biochar significantly reduced fumigant emissions and benefited germination and plant growth under field conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 303: 1344-1348.

(下转第50页)

- and their antimicrobial and nematicidal activities[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2015, 52(3): 853-860.
- [46] AVULA S, MALLADI S, KARTHIK P, et al. Microwave-assisted synthesis of novel spiro phosphonyl thiazolo pyrazole glycosides as potential nematicidal agents[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2019, 56(4): 1291-1295.
- [47] CHEPKIRUI C, CHENG T, MATASYOH J, et al. An unprecedented spiro furan-2,1'-indene-3-one derivative and other nematicidal and antimicrobial metabolites from *Sanghuangporus* sp. (Hymenochaetaceae, basidiomycota) collected in Kenya[J]. *Phytochemistry Letters*, 2018, 25: 141-146.
- [48] HAO Z K, ZHANG S Y, QI H, et al. A novel spiro-heterocycle milbemycin metabolite from a genetically engineered strain of *Streptomyces bingchenggensis*[J]. *Natural Product Research*, 2023, 37(3): 449-454.
- [49] HEGAB M I, GIRGIS A S, AHMED-FARAG I S. Novel regioselective synthesis of 3'*H*,4*H*-spiro [chromene-3,2'-[1,3,4]thiadiazol]-4-one containing compounds[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2006, 43(5): 1237-1242.
- [50] MISHRIKY N, GIRGIS A S, HOSNI H M, et al. Regio- and stereoselective synthesis of spiro 1-benzothiepine-4(5*H*),3'(3*H*)-pyrazol-5-ones[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2006, 43(6): 1549-1556.
- [51] YE N, CHEN C H, CHEN T, et al. Design, synthesis, and biological evaluation of a series of benzo [*de*][1,7]naphthyridin-7(8*H*)-ones bearing a functionalized longer chain appendage as novel parp1 inhibitors[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 56(7): 2885-2903.
- [52] YE N, WU Q Q, ZHU L Y, et al. Further sar study on 11-*O*-substituted aporphine analogues: identification of highly potent dopamine D₃ receptor ligands[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2011, 19(6): 1999-2008.
- [53] KALYAANAMOORTHY S, CHEN Y P P. Structure-based drug design to augment hit discovery[J]. *Drug Discovery Today*, 2011, 16(17-18): 831-839.
- [54] ISERT C, ATZ K, SCHNEIDER G. Structure-based drug design with geometric deep learning[J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 2023, 79: 102548.
- [55] REKER D, SCHNEIDER G. Active-learning strategies in computer-assisted drug discovery[J]. *Drug Discovery Today*, 2015, 20(4): 458-465.
- [56] CHEN H J, WANG C Z, DING C Y, et al. A combined bioinformatics and chemoinformatics approach for developing asymmetric bivalent ampa receptor positive allosteric modulators as neuroprotective agents[J]. *Chemmedchem*, 2013, 8(2): 226-230.
- [57] CHEN H J, ZHOU X B, WANG A L, et al. Evolutions in fragment-based drug design: the deconstruction-reconstruction approach[J]. *Drug Discovery Today*, 2015, 20(1): 105-113.
- [58] OSBORNE J, PANOVA S, RAPT M, et al. Fragments: Where are we now?[J]. *Biochemical Society Transactions*, 2020, 48(1): 271-280.
- [59] HAJDUK P J, GREER J. A decade of fragment-based drug design: strategic advances and lessons learned[J]. *Nature Reviews. Drug Discovery*, 2007, 6(3): 211-219.
- [60] CHEN H J, YANG Z D, DING C Y, et al. Fragment-based drug design and identification of hjc0123, a novel orally bioavailable stat3 inhibitor for cancer therapy[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 62: 498-507.
- [61] GUO S X, HE F, SONG B A, et al. Future direction of agrochemical development for plant disease in china[J]. *Food and Energy Security*, 2021, 10(4): e293.

(编辑:胡新宇)

(上接第 31 页)

119113.

- [47] 余清, 刘月静. 文山州烟草根结线虫发生规律及分布研究[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(12): 295-298.
- [48] WANG X, ZHANG Y, CAO A, et al. Effects of soil type, moisture content and organic amendment rate on dimethyl disulfide distribution and persistency in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 285: 117198.
- [49] GAN J, HUTCHINSON C, ERNST F F, et al. Column system for concurrent assessment of emission potential and pest control of soil fumigants[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(2): 657-661.
- [50] GUO M, YATES S R, ZHENG W, et al. Leaching potential of persistent soil fumigant residues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(22): 5181-5185.
- [51] 张莹. 土壤不同组分对极性和非极性芳香族化合物的吸附/解吸的影响研究[D]. 天津: 南开大学, 2012.
- [52] AHMED A A, THIELE-BRUHN S, AZIZ S G, et al. Interaction of polar and nonpolar organic pollutants with soil organic matter: sorption experiments and molecular dynamics simulation [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 508: 276-87.
- [53] QIN R, GAO S, AJWA H. Emission and distribution of fumigants as affected by soil moistures in three different textured soils[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 866-872.
- [54] DEACON S, ALIX A, KNOWLES S, et al. Integrating ecosystem services into crop protection and pest management: case study with the soil fumigant 1,3-dichloropropene and its use in tomato production in Italy[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2016, 12(4): 801-810.

(编辑:胡新宇)