

新型土壤熏蒸剂二甲基二硫研究进展

王秋霞¹ 颜冬冬¹ 方文生¹ 徐 进² 李 园¹ 曹勘程^{1*}

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 作物病虫害生物学国家重点实验室, 北京 100193;

2. 北京市农业技术推广站, 北京 100029)

摘要: 采用熏蒸剂进行土壤消毒可有效控制设施作物及高附加值作物的土传有害生物, 其中熏蒸效果突出的熏蒸剂溴甲烷由于会破坏臭氧层而被禁用, 导致土传有害生物熏蒸治理过程中缺乏高效稳定的熏蒸产品。二甲基二硫是一种新型熏蒸剂, 对有害线虫具有高活性, 可兼治部分土传病原菌及杂草。广谱、安全和高效等优点使其成为最有推广应用前景的溴甲烷替代药剂, 或将改善国内杀线虫熏蒸剂缺乏的局面。该文系统综述了国内外关于二甲基二硫对土传有害生物的防控活性、作用机制和降解、散发逃逸、扩散分布及残留等环境行为, 以及对土壤养分、微生物及非靶标生物等方面的影响, 以期二甲基二硫的开发及推广应用提供参考。

关键词: 二甲基二硫; 生物活性; 环境行为; 土壤养分; 土壤微生物

Advances in the studies on new soil fumigant dimethyl disulfide

Wang Qiuxia¹ Yan Dongdong¹ Fang Wensheng¹ Xu Jin² Li Yuan¹ Cao Aocheng^{1*}

(1. State Key Laboratory for Biology of Plant Disease and Insect Pests, Institute of Plant Protection,

Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. Beijing Agricultural

Technology Extension Station, Beijing 100029, China)

Abstract: Using fumigants for soil disinfection can effectively control soil-borne pests in facility agriculture and high-value crops. Methyl bromide, the most effective soil fumigant, was banned due to ozone destruction, resulting in significant problem of lacking efficient and stable pesticides for soil-borne pest control. Dimethyl disulfide (DMDS) is a new fumigant with good control efficacy on harmful nematodes, some soil-borne pathogens, and weeds. The characteristics of broad-spectrum, safety, and high efficiency make it one of the most promising methyl bromide alternatives, which may make up for the lack of nematicidal fumigants in China. In this paper, the research progresses in DMDS activities and mechanism of action against soil-borne pests, the environmental behaviors like degradation, emission, diffusion distribution and residue of DMDS, and the effects of DMDS on soil nutrients, microorganisms and non-target organisms are reviewed, with a view to providing a reference for the development, popularization and application of DMDS.

Key words: dimethyl disulfide; bioactivities; environmental behaviors; soil nutrients; soil microorganisms

溴甲烷是效果最好的土壤熏蒸剂, 采用其进行土壤消毒可有效控制多种土传病害, 但由于易破坏臭氧层, 被《蒙特利尔议定书》列为受控物质, 中国已

于2019年1月1日全部淘汰溴甲烷在农业上的使用, 由此导致在土传有害生物治理上缺乏高效、稳定的熏蒸产品。二甲基二硫是联合国环境规划署甲基溴

技术选择委员会推荐的溴甲烷替代品,2010年首次获得许可作为土壤熏蒸剂应用,可有效控制土传病原菌、根结线虫和部分杂草,而且臭氧消耗值为零,是溴甲烷最有应用前景的替代品(de Cal et al., 2004; Fritsch, 2005; Wang et al., 2009)。

二甲基二硫是一种挥发性有机硫化物,具大蒜及烂菜叶气味,是一种普遍存在的天然产物,来源于葱科和十字花科植物以及湿地、海洋中活体生物或土壤微生物的代谢活动,也来源于垃圾填埋及废水处理过程中的人为排放(Agelopoulos & Keller, 1994; Cabrera et al., 2014; 杨一烽, 2021),在全球的硫循环中起着重要作用(Vriens et al., 2014)。另外,二甲基二硫也可作为食品添加剂使用(Zanón et al., 2014)。

2010年美国环保署批准二甲基二硫作为土壤熏蒸剂应用,商品名为Paladin®(Leocata et al., 2014),2012年在土耳其作为农药获得登记,可允许应用的作物有番茄、辣椒、茄子、葫芦科作物以及草莓等;登记资料显示大鼠急性经口毒性半数致死量(median lethal dose, LD_{50})为290~500 mg/kg,属于中等毒性;经皮毒性 LD_{50} 大于2 000 mg/kg,属于低等毒性;4 h吸入毒性 LC_{50} 为5.24 mg/L,几乎无毒性;90 d重复剂量吸入毒性试验未发现二甲基二硫对大鼠生殖器官有影响;基因突变及染色体变异均为阴性(USEPA, 2010)。但当空气中二甲基二硫浓度高于25 mg/L时会导致大鼠体重、取食量、天冬氨酸转氨酶活性、丙氨酸转氨酶活性及血液尿素氮含量等指标显著降低(Liang et al., 2015)。在中国,有关二甲基二硫作为土壤熏蒸剂的应用技术专利(专利号ZL200810000854.4)由中国农业科学院植物保护研究所转让给原来生产溴甲烷的浙江临海建新化工有限公司,该公司正在申请将二甲基二硫作为土壤熏蒸农药进行登记(申请登记资料现已递交到农业农村部农药鉴定所)。

1 二甲基二硫生物活性及作用机理研究进展

二甲基二硫不仅可以防治土壤有害线虫和土传病原菌,对部分杂草也有一定的防治作用(García-Méndez et al., 2008; Leocata et al., 2014)。宋兆欣等(2008)通过室内生物活性测定发现二甲基二硫对根结线虫的半致死浓度(half lethal concentration, LC_{50})为5.4 mg/kg,对镰刀菌的 LC_{50} 为3.8 mg/kg,对杂草马唐 *Digitaria sanguinalis* 和苘麻 *Abutilon theophrasti* 的 LC_{50} 分别为10.1 mg/kg和17.2 mg/kg。田间药效试验结果表明二甲基二硫用量为10~100 g/m²

时对番茄上南方根结线虫 *Meloidogyne incognita* 的防治效果为80%~94%,用量为10~80 g/m²时,不同浓度处理的番茄产量无显著差异(Yan et al., 2019)。李润娇(2018)报道应用60 g/m²二甲基二硫可以有效防治棚室黄瓜上的南方根结线虫。侯丽(2017)研究结果也表明使用40 g/m²二甲基二硫进行土壤消毒后可有效控制甜瓜枯萎病与根结线虫病的危害。当二甲基二硫用量为24~80 g/m²时,可有效控制草莓、甜瓜及生菜等作物田中根结线虫、立枯丝核菌 *Rhizoctonia solani* 和大丽轮枝菌 *Verticillium dahliae* 等有害生物(Fritsch, 2005; Leocata et al., 2014)。Papazlatani et al.(2016)通过实时荧光定量PCR技术比较了二甲基二硫与威百亩对土壤中主要植物病原真菌种群的影响,结果表明二甲基二硫可显著降低尖孢镰刀菌 *Fusarium oxysporum* 和立枯丝核菌的数量,且效果可维持整个番茄生长季。Pecchia et al.(2017)研究表明60 g/m²二甲基二硫可有效控制由大丽轮枝菌引起的菊花枯萎病,且防治效果与氯化苦及威百亩等无显著差异,菊花产量也显著高于空白对照。Cabrera et al.(2014)发现在葡萄生长期应用11.2~89.7 g/m²二甲基二硫可有效控制葡萄园柑橘线虫 *Tylenchulus semipenetrans*、南方根结线虫、针线虫 *Paratylenchus* spp. 和环线虫 *Mesocriconema xenoplax*,但对疫霉和尖孢镰刀菌防治效果较差。Ilieva et al.(2021)跟踪了二甲基二硫熏蒸对根结线虫的防治效果及施药后450 d的三季黄瓜产量,结果表明40 g/m²二甲基二硫对根结线虫的防治效果达96%,三季黄瓜产量分别增加65.5%、80.0%及100.0%。

Mao et al.(2014; 2019a, b)测定了二甲基二硫与棉隆、威百亩、氯化苦、1,3-二氯丙烯以及辣根素等土壤熏蒸剂联用对土传病虫害的防治效果,结果表明二甲基二硫与氯化苦、棉隆联用对根结线虫、疫霉菌、腐霉菌、镰刀菌、马唐和苘麻的防治具有显著增效作用;在黄瓜和番茄上联合施用二甲基二硫与氯化苦或棉隆的防治效果与溴甲烷相当。有研究发现单用二甲基二硫对莎草的控制效果较差,但和氯化苦或威百亩混用后对莎草和尖孢镰刀菌的控制效果显著提升(Gilardi et al., 2017; Stevens & Freenan, 2018; Yu et al., 2019)。

Dugravot et al.(2003)研究发现二甲基二硫在较高浓度100 μmol/L下通过抑制昆虫中枢神经系统中的细胞色素c氧化酶来产生杀虫活性,这种效应随后降低了细胞内腺嘌呤核苷三磷酸(adenosine triphosphate, ATP)浓度,从而激活昆虫神经元ATP依赖的钾离子通道,引起重要的超极化过程,而超极化

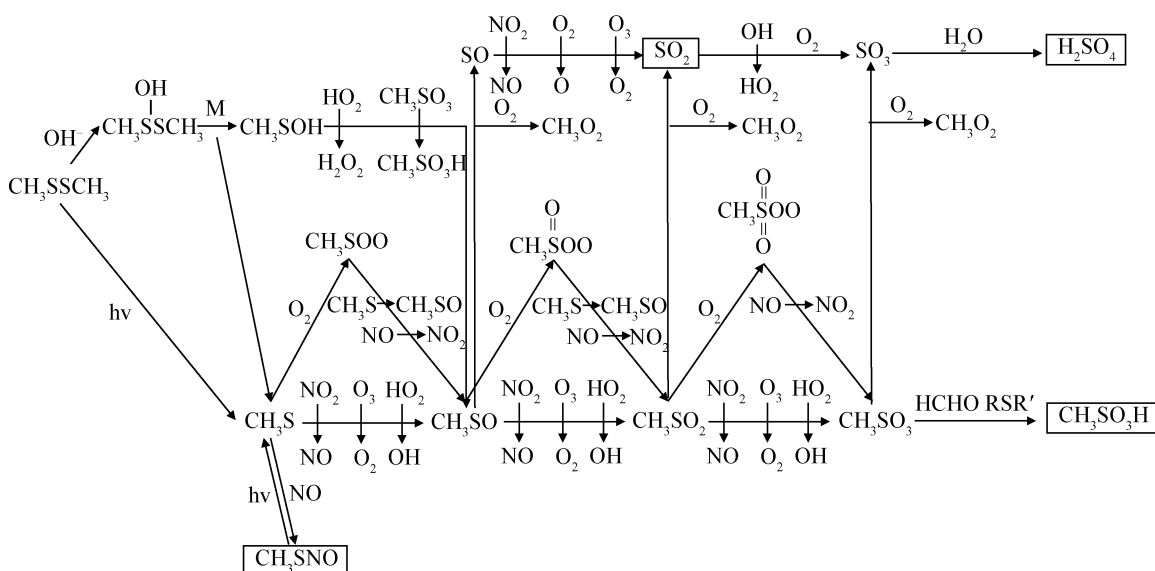
后则很难再产生动作电位。Gautier et al.(2008)证明了二甲基二硫在低浓度 $1 \mu\text{mol/L}$ 下通过引起钙离子升高从而调控钙激活的钾离子通道,显著改变昆虫的神经分泌特性,达到影响昆虫生理活动的作用。Tyagi et al.(2020)研究发现二甲基二硫主要通过破坏小核盘菌 *Sclerotinia minor* 的细胞膜对其产生抗性,并且通过改变植物的水杨酸通路从而诱导寄主植物对小核盘菌产生系统抗性。

2 二甲基二硫降解、迁移和大气散发研究进展

2.1 二甲基二硫在大气中的降解

二甲基二硫在大气中的主要消解途径是化学降

解。二甲基二硫的二硫键主要断裂方式有酸性条件下质子的亲电断裂、碱性条件下的亲核断裂和自由基断裂(Parker & Kharasch, 1959)。二甲基二硫在光下可进行自由基均裂光解反应以及羟基自由基反应,产生甲硫基和甲硫醇,继而通过系列氧化反应生成甲磺酸和硫酸(图1);在大气中的主要降解方式是羟基自由基反应,通过同位素标记示踪技术证实了二甲基二硫和羟基自由基反应产物为 CH_3SNO (Graedel, 1977)。Wine et al.(1981)发现二甲基二硫与羟基自由基的反应与温度存在负相关关系,反应活化能为负数。Hatakeyama & Akimoto(1983)开展的光照射试验结果表明大气中二甲基二硫的光降解率低于4%。



hv: 光照条件下; M: 占比小于10%的代谢途径。hv: Under the light; M: assumed to be less than 10% of the overall reaction of adduct.

图1 二甲基二硫在大气中的光降解途径(Graedel, 1977)

Fig. 1 Photodegradation pathway of dimethyl disulfide in the atmosphere (Graedel, 1977)

2.2 二甲基二硫在水中的降解

Han et al.(2017a)系统研究了二甲基二硫在水中的降解动态,发现其在灭菌和未灭菌稻田水中的降解半衰期差异不显著,其中在稻田水中通过生物降解的二甲基二硫量占总降解量的21.5%,表明二甲基二硫水解的主要方式不是生物降解;该研究还发现二甲基二硫在水体中的降解受pH和温度影响较大,其在pH为9、7和5的缓冲溶液中水解半衰期分别为10.5、10.8和13.9 d,表明二甲基二硫在酸性条件下降解较慢。二甲基二硫水解产物主要为硫酸和甲磺酸,碱性条件有利于终产物发生中和反应,所以在碱性条件下的水解速率更高(Yin et al., 1990)。当pH为7时,二甲基二硫在15、25、45和65℃温度条件下的降解半衰期分别为15.8、10.8、9.8和7.7 d,

表明二甲基二硫的水解速率与温度呈正相关。

2.3 二甲基二硫在土壤中的降解

二甲基二硫在土壤中的主要降解方式为生物降解(Smith & Kelly, 1988; Ito et al., 2007; Qin et al., 2016)。Han et al.(2018)研究也发现在不同土壤中通过生物降解的二甲基二硫量占总降解量的36.92%~94.24%。Ito et al.(2007)研究表明荧光假单胞菌 *Pseudomonas fluorescens* 可降解二甲基二硫,中间产物为甲硫醇,最终降解产物为甲醛和硫化氢。而在厌氧条件下,经还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸辅酶I(nicotinamide adenine dinucleotide, NADH)作用后,一分子的二甲基二硫可生成两分子的甲硫醇,继而氧化生成甲醛,终产物为二氧化碳和硫酸盐(图2)(Smith & Kelly, 1988)。

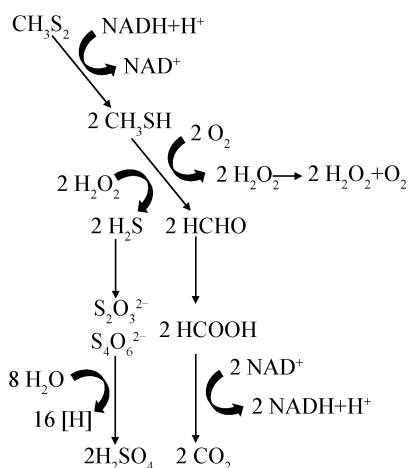


图2 二甲基二硫的生物降解过程 (Smith & Kelly, 1988)

Fig. 2 Biodegradation pathway of dimethyl disulfide (Smith & Kelly, 1988)

二甲基二硫在土壤中的降解行为受土壤类型、温度、含水量以及施药量的影响较大。Qin et al. (2016)研究表明 20 mg/kg 二甲基二硫在不同类型土壤中的降解半衰期在 2.2~5.0 d 之间。Han et al. (2018)研究表明 25 mg/kg 二甲基二硫在 10 种不同土壤中的降解半衰期在 0.7~7.9 d 之间。方楠 (2017)对二甲基二硫在番茄和土壤中的消解动态规律进行了研究,结果显示其在番茄和土壤中的最终残留量均小于最低检测浓度 0.01 mg/kg;且其在吉林省长春市、河北省廊坊市和山东省青岛市土壤中的降解半衰期在 0.3~6.5 d 之间。综上所述,二甲基二硫的降解半衰期与土壤类型紧密相关。Han et al. (2018)等通过相关性分析发现二甲基二硫在土壤中的降解半衰期与有机质含量呈正相关,与土壤 pH 呈负相关;且其在土壤中的降解速率随着土壤温度的升高而先增加后降低,在土壤含水量为 5%~15% 范围内随着土壤含水量的增加而加快。用土壤基础呼吸作用所释放的 CO_2 作为指标评价土壤微生物的代谢活动,发现在一定范围内土壤微生物代谢活动随着土壤含水量的增加而增强,由此加速了二甲基二硫在土壤中的降解 (Han et al., 2018)。Qin et al. (2016)研究结果表明,二甲基二硫在土壤中的用量从 20 mg/kg 上升到 80 mg/kg 后,其降解半衰期延长了 3.4~17.3 倍。Han et al. (2018)研究也表明当二甲基二硫施用量从 15 mg/kg 上升到 45 mg/kg 后,其降解半衰期增加了 2.3 倍。

添加土壤改良剂会改变土壤理化性质与土壤微生物群落,继而会影响二甲基二硫在土壤中的降解行为。Han et al. (2017b; 2018)研究了有机肥、化学肥料和生物炭 3 种土壤改良剂对二甲基二硫在土壤

中降解行为的影响,结果表明土壤中添加有机肥、生物炭、氮肥或钾肥会抑制二甲基二硫的降解速率;而添加磷肥或硫肥可促进二甲基二硫的降解。Han et al. (2018)测定了有机肥与生物炭对二甲基二硫的吸附性,结果表明有机肥与生物炭对其有强吸附性,该作用减少了二甲基二硫与土壤微生物的接触,从而导致二甲基二硫降解变缓;而在添加化学肥料后土壤微生物群落发生改变,继而影响了二甲基二硫在土壤中的降解。二甲基二硫与其他熏蒸剂混用也会影响其在土壤中的消解。Stevens & Freeman (2018)研究发现二甲基二硫和氯化苦混用后在土壤中的持久性较其单独使用时增加。

2.4 二甲基二硫在土壤中的迁移及大气散发

熏蒸剂气化后快速扩散至有害生物所在的土壤层才能发挥作用。因此熏蒸剂在土壤中的扩散迁移分布、大气散发与其防治效果密切相关。熏蒸剂在土壤中的迁移和大气散发与其水溶性、蒸气压、沸点和亨利常数等自身理化性质有关,也与施用方式及用量、土壤特性、温湿度、土壤改良剂及土壤表面覆盖措施有关 (Gan et al., 1996; Zhang & Wang, 2007)。

熏蒸剂应用到土壤中后覆盖塑料薄膜可有效控制熏蒸剂挥发逃逸。Qian et al. (2011)于室内测定了 13 个厂家生产的 27 种塑料薄膜对二甲基二硫的阻隔性,发现完全不透膜对二甲基二硫的阻隔性最强,但随着环境温度的增加阻隔性变差,环境温度每增加 10°C ,膜的穿透系数增加了 1.5~2.0 倍;Wang et al. (2019)系统评价了 4 种塑料薄膜对二甲基二硫的阻隔性,其中聚偏二氯乙烯 (polyvinylidene chloride, PVDC) 膜和乙烯乙烯醇共聚物 (ethylene vinyl alcohol copolymer, EVOH) 膜对二甲基二硫的阻隔性显著优于聚乙烯 (polyethylene, PE) 膜和聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 膜;4 种薄膜的阻隔性均随着温度的升高而降低,影响幅度大小依次为 PVC 膜 > PE 膜 > EVOH 膜 > PVDC 膜;4 种薄膜的阻隔性受湿度的影响程度不一致,其中 EVOH 膜受影响最大,PE 膜受影响较小,PVC 膜和 PVDC 膜基本不受影响。

Mcavoy & Freeman (2013)研究发现土壤表面覆盖完全不透膜能显著降低二甲基二硫向大气中的挥发逃逸量,二甲基二硫用量较常规用量减少 40%~50%。Wang et al. (2018)研究也表明覆膜显著影响二甲基二硫的散发、迁移行为,在 40 g/m^2 和 80 g/m^2 用量下,裸土中二甲基二硫的挥发逃逸量为施用量的 74.8% 和 68.9%,覆盖 PE 膜后其逃逸量为施用量的 4.2% 和 9.6%,覆盖完全不透膜后其逃逸量为施用量的 0.02% 和 0.2%;且覆膜后显著增加了二甲基

二硫在土壤中的迁移能力,进而增加了深层土壤中二甲基二硫气体的浓度,二甲基二硫以 40 g/m²施用 72 h 后,覆盖 PE 膜和完全不透膜的 60 cm 深土层中二甲基二硫气体浓度分别为裸土处理的 6 倍和 7 倍。

Wang et al. (2018) 研究了二甲基二硫在红壤土、砂壤土及黑土中的散发、迁移和残留行为规律,结果表明土壤类型对二甲基二硫的散发、迁移等环境行为影响较大,砂壤土以及红壤土中二甲基二硫的累积散发逃逸量(15% 左右)显著高于黑土(7% 左右);二甲基二硫在砂壤土中的迁移能力最强,在黑土中的迁移能力次之,在红壤土中的迁移能力最弱;揭膜后黑土中二甲基二硫的残留量最高,红壤土中的残留量次之,砂壤土中的残留量最低。土壤含水量对二甲基二硫迁移的影响也较大,Sumner & Culpepper (2008) 研究表明土壤含水量从 5% 升到 10% 时,二甲基二硫散发损失量降低了 42.6%;王献礼 (2019) 研究表明土壤含水量为 6%~18% 时,二甲基二硫在土壤中的迁移能力与土壤含水量呈负相关,迁移能力随土壤含水量的增加而不断降低。Wang et al. (2016) 研究发现土壤表面添加生物炭可显著降低二甲基二硫向大气中的挥发逃逸量,其原理在于生物炭可吸附挥发的二甲基二硫。

Fritsch (2005) 对比了注射施药和滴灌施药后土壤中二甲基二硫扩散的差异,结果表明二甲基二硫气体在土壤中扩散迅速,尤其是注射施药后二甲基二硫的扩散相较于滴灌施药更加均匀,土壤 15~30 cm 深度气体浓度-时间曲线下面积(area under the concentration, AUC) 在 3 821~7 783 g·h⁻¹·m⁻³ 之间,滴灌施药后 15 cm 深度土壤中二甲基二硫的 AUC 值高于 30 cm 深度土壤,但统计学上无显著差异,滴灌用水量 6 L/m² 和 12 L/m² 处理对土壤中二甲基二硫 AUC 值的影响差异不显著。

3 二甲基二硫对土壤养分和微生物的影响

3.1 二甲基二硫对土壤养分的影响

熏蒸消毒药剂在土壤中不仅仅只是发挥杀灭土传病原微生物的作用,同时也会显著促进作物生长,发挥一定的“肥料效应”。土壤消毒后土壤中养分形态的转变和养分有效性的提高可能是熏蒸剂“肥料效应”体现的重要原因(Ruzo, 2006; 王前等, 2018)。张大琪等 (2020) 对土壤理化性质数据进行分析发现二甲基二硫能显著增加土壤铵态氮含量,抑制土壤中铵态氮转化为硝态氮的过程,减少硝态氮的产生,提高植物可吸收态氮素水平。二甲基二硫处理土壤的有机质含量和电导率均显著高于未处理土壤。

Yan et al. (2013a, b) 采用硝化作用动力学模型拟合了 4 种典型土壤在熏蒸后的硝态氮含量随时间的变化,动力性特征参数表明熏蒸处理延缓了土壤硝化作用进程,未熏蒸对照土壤中最大硝化速率发生时间 $t_{\max}$ 出现在第 2~3 周,即土壤中铵态氮在 2~3 周内通过硝化作用可转化为硝态氮,而熏蒸处理的土壤中最大硝化速率发生时间 $t_{\max}$ 均大于未熏蒸处理土壤;熏蒸处理对酸性土壤的硝化作用抑制时间最长,对砂壤土硝化作用抑制时间最短;熏蒸处理后土壤硝化作用短期被显著抑制,后期土壤硝化作用能力逐渐恢复,土壤 pH 和质地是影响硝化作用恢复速度的主要因子。熏蒸剂通过促进氮素的矿化作用,延缓土壤硝化作用进程,干扰土壤中的反硝化作用,有助于减少土壤中氮素的流失,提高氮肥的利用率。同时熏蒸剂也会影响土壤中磷形态和组成,熏蒸处理后可以增加土壤中有效磷的含量,进而促进作物对磷的吸收和利用(Huang et al., 2020)

3.2 二甲基二硫对土壤微生物的影响

熏蒸剂是广谱性药剂,控制根结线虫和土传病原菌的同时对土壤非靶标微生物也会产生一定影响(Ridge & Theodorou, 1972; Ridge, 1976)。谢红薇等 (2012) 利用 Biolog 方法调查土壤微生物多样性,发现采用二甲基二硫进行土壤消毒会在一定程度上抑制微生物多样性指数如 Shannon 多样性指数、Simpson 多样性指数和 McIntosh 多样性指数等,但后期可恢复。Yakabe et al. (2010) 研究发现二甲基二硫消毒后的土壤更利于有益菌的定殖。方文生 (2019) 利用高通量测序和实时荧光定量 PCR 技术研究了二甲基二硫对酸性红壤和碱性潮土中微生物的影响,发现其可短暂抑制土壤总细菌生物量、多样性及群落结构等;而且在酸性红壤中对土壤总细菌的抑制作用相对碱性潮土更明显,在碱性潮土中,二甲基二硫熏蒸尽管降低了细菌总丰度,但 16S rRNA 基因拷贝数只在第 24 天显著低于未熏蒸处理;而在酸性潮土中,熏蒸后第 10、24、38 和 59 天 16S rRNA 基因拷贝数均显著低于未熏蒸处理;此外,在碱性潮土中细菌总丰度在第 38 天时可恢复到对照水平,而在酸性红壤中,直到培养结束时(59 d)细菌总丰度仍未恢复。

Fang et al. (2019) 通过对土壤氮循环功能微生物的定量检测发现,二甲基二硫土壤消毒可短暂降低参与氮循环通路中的硝化基因 *AOAamoA*、*AOBamoA* 和 *nxrB*、固氮基因 *nifH* 以及反硝化基因 *napA*、*narG*、*nirS*、*nirK*、*qnorB*、*cnorB* 和 *nosZ* 这 11 个功能基因的丰度,但这些功能基因的丰度不仅随着时间可逐渐

恢复到对照水平,甚至部分功能基因如 *AOBamoA*、*nxrB*、*nirK*、*nirS*、*qnorB* 和 *cnorB* 的丰度在熏蒸后期还显著高于对照水平;此外,采用二甲基二硫进行土壤消毒会促进固氮弓菌属 *Azoarcus* 和中慢生根瘤菌属 *Mesorhizobium* 生长,但对固氮菌类芽胞杆菌属 *Paenibacillus* 和硝化细菌硝化螺菌属 *Nitrospira* 有短暂抑制作用。该研究还发现二甲基二硫对土壤中反硝化细菌的影响较小,但在熏蒸后期的 10~59 d 会增加链霉菌属 *Streptomyces*、无色杆菌属 *Achromobacter* 和假单胞菌属 *Pseudomonas* 等的丰度。功能微生物群落组成及丰度的变化会影响土壤生态服务功能, Fang et al. (2019) 对施用过二甲基二硫熏蒸的土壤进行宏转录组测序,发现氨氧化过程中 *amoA* 基因的表达受到抑制,参与反硝化作用、厌氧氨氧化作用、固氮作用、硝酸盐同化/异化成铵过程以及有机氮代谢等过程基因家族基因的表达受到刺激,表明采用二甲基二硫进行土壤消毒可让参与氮循环的功能微生物活跃度增加,促进氮转化过程变强。

4 二甲基二硫对非靶标生物的影响

高浓度二甲基二硫会刺激人的皮肤、眼睛和呼吸道,长时间吸入后会对人体的消化系统、内分泌系统、血液循环系统以及神经系统产生一定影响(杨一烽, 2021)。Ilieva et al. (2021) 研究了应用二甲基二硫进行土壤消毒后对 44 种非靶标线虫的影响,结果表明非靶标线虫群落在施药后 5 个月恢复到对照水平,产生的负面影响有限。USEPA (2010) 研究数据表明二甲基二硫对蜜蜂无毒,对以虹鳉 *Oncorhynchus mykiss* 为代表的冷水鱼类具有高毒性,对以斑马鱼 *Danio rerio* 为代表的温水鱼类具有中等毒性,对淡水无脊椎动物水蚤 *Daphnia magna* 和糠虾 *Americamysis bahia* 等具有中等毒性,对河口海洋鱼类羊头小鱼 *Cyprinodon variegatus* 具有中等毒性,对北美鹌鹑 *Colinus virginianus* 急性经口毒性为高毒。

5 展望

综上所述,二甲基二硫对有害线虫具有高活性,与氯化苦、威百亩或者棉隆联用可提高对土传病原菌或杂草的防治效果。二甲基二硫可被光解、水解及生物降解,属于易降解农药,降解半衰期小于 30 d,土壤质地对其扩散分布有影响,土壤表面覆盖塑料薄膜可有效控制其挥发逃逸,熏蒸土壤后可提高植物可吸收态氮素水平,对微生物的干扰在熏蒸后即可恢复。但是二甲基二硫对线虫的作用机制尚不明确,需要深入研究确定其作用靶标及相关机理。另

外,目前二甲基二硫的应用方式多为注射施药,施药时需要专用注射机械,未来需要研究可溶于水的新剂型,这样可以通过滴灌系统施药,安全方便。二甲基二硫当前主要是在作物种植前用于土壤消毒,未来可探索其在作物生长期的应用效果和安全性,拓宽其应用范围。

溴甲烷淘汰后,国内可用的熏蒸剂仅有棉隆、威百亩、辣根素、硫酰氟和氯化苦,氯化苦也因高毒将被列为禁用农药(王秋霞等, 2017)。其他几种熏蒸剂对有害线虫的活性均低于溴甲烷,而对线虫有高活性的二甲基二硫将改善国内杀线虫熏蒸剂缺乏的局面。我国设施蔬菜种植面积约 400 万 hm^2 ,高附加值作物面积也逐年增加(左绪金, 2019),根结线虫危害越来越严重,所以二甲基二硫具有广阔的应用空间。

参 考 文 献 (References)

- Agelopoulos NG, Keller MA. 1994. Plant-natural enemy association in tritrophic system, *Cotesia rubecula*-*Pieris rapae*-Brassicaceae (Cruciferae), III: collection and identification of plant and frass volatiles. *Journal of Chemical Ecology*, 20(8): 1955-1967
- Cabrera JA, Wang D, Gerik JS, Gan J. 2014. Spot drip application of dimethyl disulfide as a post-plant treatment for the control of plant parasitic nematodes and soilborne pathogens in grape production. *Pest Management Science*, 70(7): 1151-1157
- de Cal A, Martinez-Trecheño A, Lopez-Aranda JM, Melgarejo P. 2004. Chemical alternatives to methyl bromide in Spanish strawberry nurseries. *Plant Disease*, 88(2): 210-214
- Dugravot S, Grolleau F, Macherel D, Rochetaing A, Hue B, Stankiewicz M, Huignard J, Lapied B. 2003. Dimethyl disulfide exerts insecticidal neurotoxicity through mitochondrial dysfunction and activation of insect K_{ATP} channels. *Journal of Neurophysiology*, 90(1): 259-270
- Fang N. 2017. Residue dynamics and setting of the standards for MRL of dimethyl disulfide in tomato. Master thesis. Changchun: Jilin Agricultural University (in Chinese) [方楠. 2017. 二甲基二硫醚在番茄上的残留动态及最大残留限量标准制定. 硕士学位论文. 长春: 吉林农业大学]
- Fang WS. 2019. Effect and mechanism of soil fumigation on nitrogen cycling microorganisms and N_2O production. PhD thesis. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences (in Chinese) [方文生. 2019. 土壤熏蒸对氮循环功能微生物及 N_2O 生成的影响与机制. 博士学位论文. 北京: 中国农业科学院]
- Fang WS, Yan DD, Huang B, Ren ZJ, Wang XL, Liu XM, Li Y, Ouyang CB, Migheli Q, Cao AC, et al. 2019. Biochemical pathways used by microorganisms to produce nitrous oxide emissions from soils fumigated with dimethyl disulfide or allyl isothiocyanate. *Soil Biology and Biochemistry*, 132: 1-13
- Fritsch J. 2005. Dimethyl disulfide as a new chemical potential alternative to methyl bromide in soil disinfection in France. *Acta Horticulturae*, 698: 71-76
- Gan JY, Yates SR, Wang D, Spencer WF. 1996. Effect of soil factors on

- methyl bromide volatilization after soil application. *Environmental Science & Technology*, 30(5): 1629–1636
- García-Méndez E, García-Sinovas D, Becerril M, de Cal A, Melgarejo P, Martínez-Trecheño A, Fennimore SA, Soria C, Medina JJ, López-Aranda JM. 2008. Chemical alternatives to methyl bromide for weed control and runner plant production in strawberry nurseries. *HortScience*, 43(1): 177–182
- Gautier H, Auger J, Legros C, Lapied B. 2008. Calcium-activated potassium channels in insect pacemaker neurons as unexpected target site for the novel fumigant dimethyl disulfide. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 324(1): 149–159
- Gilardi G, Gullino ML, Garibaldi A. 2017. Soil disinfection with dimethyl disulfide for management of *Fusarium* wilt on lettuce in Italy. *Journal of Plant Diseases and Protection*, 124(4): 361–370
- Graedel TE. 1977. The homogeneous chemistry of atmospheric sulfur. *Reviews of Geophysics*, 15(4): 421
- Han DW, Yan DD, Cao AC, Fang WS, Liu PF, Li Y, Ouyang CB, Wang QX. 2017b. Degradation of dimethyl disulphide in soil with or without biochar amendment. *Pest Management Science*, 73(9): 1830–1836
- Han DW, Yan DD, Cao AC, Fang WS, Wang XL, Song ZX, Li Y, Ouyang CB, Guo MX, Wang QX. 2017a. Study on the hydrolysis kinetics of dimethyl disulfide. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(7): 234
- Han DW, Yan DD, Wang QX, Fang WS, Wang XL, Li J, Wang D, Li Y, Ouyang CB, Cao AC. 2018. Effects of soil type, temperature, moisture, application dose, fertilizer, and organic amendments on chemical properties and biodegradation of dimethyl disulfide in soil. *Land Degradation & Development*, 29(12): 4282–4290
- Hatakeyama S, Akimoto H. 1983. Reactions of hydroxyl radicals with methanethiol, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(13): 2387–2395
- Hou L. 2017. Control effect of dimethyl disulfide fumigation on fusarium wilt and nematode disease of melon. *Agricultural Science and Engineering in China*, 29(4): 56–57 (in Chinese) [侯丽]. 2017. 二甲基二硫熏蒸对甜瓜枯萎病与根结线虫病的防治效果. *中国农业文摘-农业工程*, 29(4): 56–57]
- Huang B, Yan DD, Ouyang CB, Zhang DQ, Zhu JH, Liu J, Li Y, Wang QX, Han QL, Cao AC. 2020. Chloropicrin fumigation alters the soil phosphorus and the composition of the encoding alkaline phosphatase *PhoD* gene microbial community. *Science of the Total Environment*, 711: 135080
- Ilieva Z, Lazarova T, Mitev A, Myrta A. 2021. Monitoring of long-lasting effects of fumigation with dimethyl disulfide (DMDS) on root-gall index, root-knots, other nematode populations, and crop yield over three protected cucumber crops in Bulgaria. *Agronomy*, 11(6): 1206
- Ito T, Miyaji T, Nakagawa T, Tomizuka N. 2007. Degradation of dimethyl disulfide by *Pseudomonas fluorescens* strain 76. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 71(2): 366–370
- Leocata S, Pirruccio G, Myrta A, Medico E, Greco N. 2014. Dimethyl disulfide (DMDS): a new soil fumigant to control root-knot nematodes, *Meloidogyne* spp., in protected crops in Sicily, Italy. *Acta Horticulturae*, 1044: 415–420
- Li RJ. 2018. Control experiment of cucumber nematode with dimethyl disulfide in greenhouse. *Northwest Horticulture*, (4): 56–57 (in Chinese) [李润娇]. 2018. 应用二甲基二硫防治棚室黄瓜根结线虫试验. *西北园艺*, (4): 56–57]
- Liang ZS, An TC, Li GY, Zhang ZY. 2015. Aerobic biodegradation of odorous dimethyl disulfide in aqueous medium by isolated *Bacillus cereus* GIGAN2 and identification of transformation intermediates. *Bioresource Technology*, 175: 563–568
- Mao LG, Jiang HY, Zhang L, Zhang YN, Sial MU, Yu HT, Cao AC. 2019a. Assessment of the potential of a reduced dose of dimethyl disulfide plus metham sodium on soilborne pests and cucumber growth. *Scientific Reports*, 9: 19806
- Mao LG, Jiang HY, Zhang L, Zhang YN, Sial MU, Yu HT, Cao AC. 2019b. Combined effect of a reduced dose of 1, 3-dichloropropene and dimethyl disulfide on soilborne pests and tomato growth. *Crop Protection*, 121: 1–6
- Mao LG, Wang QX, Yan DD, Ma TT, Liu PF, Shen J, Li Y, Ouyang CB, Guo MX, Cao AC. 2014. Evaluation of chloropicrin as a soil fumigant against *Ralstonia solanacearum* in ginger (*Zingiber officinale* Rosc.) production in China. *PLoS ONE*, 9(3): e91767
- McAvoy TP, Freeman JH. 2013. Retention of the soil fumigant dimethyl disulfide by virtually and totally impermeable film mulches. *HortScience*, 48(9): 1154–1158
- Papazlatani C, Rousidou C, Katsoula A, Kolyvas M, Genitsaris S, Papadopoulou KK, Karpouzas DG. 2016. Assessment of the impact of the fumigant dimethyl disulfide on the dynamics of major fungal plant pathogens in greenhouse soils. *European Journal of Plant Pathology*, 146(2): 391–400
- Parker AJ, Kharasch N. 1959. The scission of the sulfur-sulfur bond. *Chemical Reviews*, 59(4): 583–628
- Pecchia S, Franceschini A, Santori A, Vannacci G, Myrta A. 2017. Efficacy of dimethyl disulfide (DMDS) for the control of chrysanthemum *Verticillium* wilt in Italy. *Crop Protection*, 93: 28–32
- Qian YR, Kamel A, Stafford C, Nguyen T, Chism WJ, Dawson J, Smith CW. 2011. Evaluation of the permeability of agricultural films to various fumigants. *Environmental Science & Technology*, 45(22): 9711–9718
- Qin RJ, Gao SD, Ajwa H, Hanson BD. 2016. Effect of application rate on fumigant degradation in five agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 541: 528–534
- Ridge EH. 1976. Studies on soil fumigation II: effects on bacteria. *Soil Biology and Biochemistry*, 8(4): 249–253
- Ridge EH, Theodorou C. 1972. The effect of soil fumigation on microbial recolonization and mycorrhizal infection. *Soil Biology and Biochemistry*, 4(3): 295–305
- Ruzo LO. 2006. Physical, chemical and environmental properties of selected chemical alternatives for the pre-plant use of methyl bromide as soil fumigant. *Pest Management Science*, 62(2): 99–113
- Smith NA, Kelly DP. 1988. Mechanism of oxidation of dimethyl disulphide by *Thiobacillus thioparus* strain E6. *Microbiology*, 134(11): 3031–3039
- Song ZX, Wang QX, Guo MX, Zhao Y, Cao AC. 2008. Assessment on dimethyl disulfide as a soil fumigant. *Agrochemicals*, 47(6): 454–456, 464 (in Chinese) [宋兆欣, 王秋霞, 郭美霞, 赵云, 曹劫程]. 2008. 二甲基二硫作为土壤熏蒸剂的效果评价. *农药*, 47

- (6): 454–456, 464]
- Stevens M, Freeman J. 2018. Efficacy of dimethyl disulfide and metam sodium combinations for the control of nutsedge species. *Crop Protection*, 110: 131–134
- Sumner PE, Culpepper S. 2008. Soil moisture effects on emission of chloropicrin and dimethyl disulfide.//Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions. Florida: United States Environmental Protection Agency
- Tyagi S, Lee KJ, Shukla P, Chae JC. 2020. Dimethyl disulfide exerts antifungal activity against *Sclerotinia minor* by damaging its membrane and induces systemic resistance in host plants. *Scientific Reports*, 10(1): 6547
- USEPA. 2010. Pesticide fact sheet: dimethyl disulfide. United States Environmental Protection Agency. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/pending/fs_PC-029088_09-Jul-10.pdf
- Vriens B, Lenz M, Charlet L, Berg M, Winkel LHE. 2014. Natural wetland emissions of methylated trace elements. *Nature Communications*, 5: 3035
- Wang D, Rosen C, Kinkel L, Cao A, Tharayil N, Gerik J. 2009. Production of methyl sulfide and dimethyl disulfide from soil-incorporated plant materials and implications for controlling soil-borne pathogens. *Plant and Soil*, 324(1/2): 185–197
- Wang Q, Huang B, Yan DD, Fang WS, Wang XN, Wang XL, Guo MX, Cao AC. 2018. Effects of chloropicrin treatment on the transformation of soil nitrogen and trace elements. *Plant Protection*, 44(6): 73–77, 98 (in Chinese) [王前, 黄斌, 颜冬冬, 方文生, 王晓宁, 王献礼, 郭美霞, 曹堃程. 2018. 氯化苦熏蒸处理对土壤氮素和微量元素转化的影响. *植物保护*, 44(6): 73–77, 98]
- Wang QX, Fang WS, Yan DD, Han DW, Li Y, Ouyang CB, Guo MX, Cao AC. 2016. The effects of biochar amendment on dimethyl disulfide emission and efficacy against soil-borne pests. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(4): 1–9
- Wang QX, Yan DD, Wang XL, Lü PX, Li XY, Cao AC. 2017. Research advances in soil fumigants. *Journal of Plant Protection*, 44(4): 529–543 (in Chinese) [王秋霞, 颜冬冬, 王献礼, 吕平香, 李雄亚, 曹堃程. 2017. 土壤熏蒸剂研究进展. *植物保护学报*, 44(4): 529–543]
- Wang XL. 2019. Rule and regulation of dimethyl disulfide atmospheric emissions, soil distribution. Master thesis. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences (in Chinese) [王献礼. 2019. 二甲基二硫土壤中迁移及大气散发规律与调控研究. 硕士学位论文. 北京: 中国农业科学院]
- Wang XL, Fang WS, Yan DD, Han DW, Huang B, Ren ZJ, Liu J, Cao AC, Wang QX. 2018. Effect of films on dimethyl disulfide emissions, vertical distribution in soil and residues remaining after fumigation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163: 76–83
- Wang XL, Fang WS, Yan DD, Han DW, Liu J, Ren ZJ, Ouyang CB, Li Y, Wang QX, Cao AC. 2019. Evaluation of the influence of temperature and relative humidity on the permeability of four films to the fumigant dimethyl disulfide. *Journal of Environmental Management*, 236: 687–694
- Wine PH, Kreutter NM, Gump CA, Ravishankara AR. 1981. Kinetics of OH reactions with the atmospheric sulfur compounds H_2S , CH_3SH , CH_3SCH_3 , and CH_3SSCH_3 . *Journal of Physical Chemistry*, 85(18): 2660–2665
- Xie HW, Yan DD, Mao LG, Wu ZF, Guo MX, Wang QX, Li Y, Cao AC. 2012. Efficacies of fumigants against soil-borne pathogens and their influences on soil microbial community. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 28(12): 223–229 (in Chinese) [谢红薇, 颜冬冬, 毛连纲, 吴篆芳, 郭美霞, 王秋霞, 李园, 曹堃程. 2012. 熏蒸剂对土传病原菌的防效和对土壤微生物群落的影响. *中国农学通报*, 28(12): 223–229]
- Yakabe LE, Parker SR, Kluepfel DA. 2010. Effect of pre-plant soil fumigants on *Agrobacterium tumefaciens*, pythiaceae species, and subsequent soil recolonization by *A. tumefaciens*. *Crop Protection*, 29(6): 583–590
- Yan DD, Cao AC, Wang QX, Li Y, Ouyang CB, Guo MX, Guo XQ. 2019. Dimethyl disulfide (DMDS) as an effective soil fumigant against nematodes in China. *PLoS ONE*, 14(10): e0224456
- Yan DD, Wang QX, Mao LG, Li W, Xie HW, Guo MX, Cao AC. 2013a. Quantification of the effects of various soil fumigation treatments on nitrogen mineralization and nitrification in laboratory incubation and field studies. *Chemosphere*, 90(3): 1210–1215
- Yan DD, Wang QX, Mao LG, Ma TT, Li Y, Guo MX, Cao AC. 2013b. Nitrification dynamics in a soil after addition of different fumigants. *Soil Science and Plant Nutrition*, 59(2): 142–148
- Yang YF. 2021. Research progress of treatment methods for volatile organic sulfide dimethyl disulfide gas. *Water Purification Technology*, 40(3): 42–47, 60 (in Chinese) [杨一烽. 2021. 挥发性有机硫化物二甲基二硫醚气体治理方法的研究进展. *净水技术*, 40(3): 42–47, 60]
- Yin FD, Grosjean D, Seinfeld JH. 1990. Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide I: mechanism development. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 11(4): 309–364
- Yu JL, Land CJ, Vallad GE, Boyd NS. 2019. Tomato tolerance and pest control following fumigation with different ratios of dimethyl disulfide and chloropicrin. *Pest Management Science*, 75(5): 1416–1424
- Zanón MJ, Gutiérrez LA, Myrta A. 2014. Spanish experiences with dimethyl disulfide (DMDS) on the control of root-knot nematodes, *Meloidogyne* spp., in fruiting vegetables in protected crops. *Acta Horticulturae*, 1044: 421–425
- Zhang DQ, Yan DD, Li QJ, Ye ZY, Li Y, Ouyang CB, Wang QX, Cao AC. 2020. Biological activity of dimethyl disulfide and its effects on soil nutrients. *Plant Protection*, 46(1): 151–156 (in Chinese) [张大琪, 颜冬冬, 李青杰, 叶子园, 李园, 欧阳灿彬, 王秋霞, 曹堃程. 2020. 二甲基二硫的生物活性评价及对土壤养分的影响. *植物保护*, 46(1): 151–156]
- Zhang Y, Wang D. 2007. Emission, distribution and leaching of methyl isothiocyanate and chloropicrin under different surface containments. *Chemosphere*, 68(3): 445–454
- Zuo XJ. 2019. Analysis on the present situation and future development of vegetable industry in facilities in China. *Modern Agriculture Research*, (5): 47–48 (in Chinese) [左绪金. 2019. 我国设施蔬菜产业发展现状及其未来发展路径探析. *现代农业研究*, (5): 47–48]