

溴甲烷土壤消毒替代技术研究进展

曹坳程^{1,2,3}, 张文吉^{1,3}, 刘建华⁴

(1. 中国农业大学理学院, 北京 100094; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100094;
3. 农业部农药化学与应用技术重点开放实验室, 北京 100094; 4. 农业部农产品质量安全中心, 北京 100081)

摘要 概述了溴甲烷替代品的新进展。在土壤消毒方面,新的进展有化学替代品:氯化苦胶囊、氯化苦乳剂、氯化苦+噻唑磷混用、C₂N₂、氰铵化钙、异硫氰酸烯丙酯、异硫氰酸甲酯、1,3—二氯丙烯和氯化苦混剂、碘甲烷、环氧丙烷、叠氮化合物、硫酰氟等。在使用技术上,采用化学灌溉和注射施药技术进一步提高药剂分布的均匀性。在非化学替代技术上,生物熏蒸和有机质补充正受到重视。减少溴甲烷的技术正在快速地发展。

关键词 溴甲烷; 替代品; 使用技术

中图分类号 S 472

Progress in the alternatives to methyl bromide in soil disinfestation

Cao Aocheng^{1,2,3}, Zhang Wenji^{1,3}, Liu Jianhua⁴

(1. College of Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China;
2. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100094, China;
3. Key Laboratory of Pesticide Chemistry & Application Technology, Ministry of Agriculture, Beijing 100094, China;
4. Center For Agri-food Quality & Safety, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract The progress in the alternatives to methyl bromide (MB) was summarized in this paper. Updated chemical alternatives to MB used in soil disinfection include encapsulated and emulsifiable chloropicrin formulation, fosthiazate, cyanogens, nitrolime, allyl isothiocyanate, methyl isothiocyanate, methyl iodide, propylene oxide, sodium azide, and sulfuryl fluoride. The main application technologies are chemigation and shank injection because better distribution could be achieved. Biofumigation and soil amendment, non-chemical alternatives to methyl bromide, are drawing attentions. The technology to reduce MB use is developing rapidly.

Key words methyl bromide; alternative; application technology

溴甲烷是一种多用途、广谱熏蒸剂,广泛用于土壤消毒、仓库熏蒸、检疫熏蒸以及作为中间体使用。用于土壤消毒可防治真菌、细菌、土传病毒、昆虫、螨类、线虫和啮齿动物以及杂草^[1]。虽然溴甲烷是一种优良的熏蒸剂,但它是一种消耗臭氧层的物质,根据《蒙特利尔议定书哥本哈根修正案》,发达国家于2005年淘汰,发展中国家也将于2015年淘汰,装运前检疫熏蒸和必要用途豁免除外^[2]。为了淘汰溴甲烷,世界各国都开展了替代技术研究,取得了较大的进展。

1 溴甲烷土壤消毒替代技术评估

为淘汰溴甲烷,联合国环境规划署(UNEP)组织各国专家成立了“溴甲烷替代技术选择委员会(MBTOC)”,根据MBTOC对各种替代品评估的结

果认为:目前在土壤消毒上尚无一种物质能够完全替代溴甲烷,也没有一种物质能达到溴甲烷宽广的应用效果。因此溴甲烷的淘汰需要根据各国的实际情况,采用多种技术进行综合替代。在1998年和2002年度的评估报告中提出的用于土壤消毒的替代品/替代技术有40余种,见表1。

尽管世界各国的科学家已发表多篇论文,说已发现非常有效的替代品,但不少替代品仅是试验阶段,其经济可行性、社会可行性、技术可行性以及对环境、人类健康等的影响上仍有待于进一步评估。经过几年的实际应用,发现大部分替代技术并不是非常有效。特别是美国、日本、以色列、意大利、西班牙、法国、希腊、澳大利亚等发达国家在2005年1月1日淘汰截止期前,认为替代品存在诸多的不足,不

表 1 1998 年和 2002 年 MBTOC 提出的溴甲烷土壤消毒替代技术^[1-2]

非化学	化学
作物轮作和休闲	氯化苦
土壤改良和堆肥	1,3—二氯丙烯
生物熏蒸	异硫氰酸甲酯产生物
改变种植时间	methyl isothiocyanate(MITC)
深耕	威百亩
水控和漫灌	棉隆
覆盖和绿肥	有待进一步发展的替代品
田园卫生	碘甲烷
使用无病种苗	炔丙基溴
无土栽培	臭氧
生物防治	福尔马林
嫁接	四硫代碳酸纳
抗性品种	二甲基二硫
植物促生菌	无水氨
内生菌	无机叠氮化合物
菌根	环氧丙烷
物理防治	硫化碳
太阳能消毒	氰化物
蒸气消毒	自然发生的物质
热水处理	农药混用
燃烧法	化学和非化学法的结合使用

能替代溴甲烷。其中,部分替代品农民使用后,认为这些所谓成功的“替代品”只是理论或理想状态下研究的结果,与实际情况差距很大,或在实际中无法重复。不少替代品根本达不到溴甲烷的效果或在实际中难以使用,有些替代品虽然有很好效果,但使用成本过高而无法接受;还有一些替代品需要较长的熏蒸和敞气时间与作物种植季节有很大的冲突而无法使用。因而,发达国家仍申请了大量的必要用途豁免。2005年《蒙特利尔议定书》缔约国大会批准豁免量为:澳大利亚145 t;比利时47 t;加拿大55 t;法国407 t;希腊186 t;意大利2 133 t;日本284 t;葡萄牙50 t;西班牙1 059 t;英国128 t;美国7 659 t。这些必要用途豁免主要用于草莓、番茄、辣椒、茄子、甜瓜、西瓜、生姜、生菜、胡萝卜、切花、草坪、果园再植等^[3]。美国是申请豁免量最大的国家,美国国家农药影响评估项目(The National Pesticide Impact Assessment Program, NAPIAP)评估:如果禁用溴甲烷,每年的经济损失是13亿~15亿美元,最大的损失是土壤消毒,损失8亿~9亿美元,最大损失的作物是番茄和草莓^[4]。

当前,对替代品的要求是:投入成本不增加或增加较小;作物产量及品质不降低;收获期不延迟(因为收获早的农产品价格较高);纯收入不降低;效果稳定,能长期使用;无新的环境问题。

由于不同国家的自然生态和农业生产条件不同,栽培的作物和土壤中病、虫、草害的发生情况也

有很大的差别,加之各国的经济水平有很大的差异,因而采用的溴甲烷替代品也不相同。因此,在溴甲烷替代技术的选择上,只能根据各国的条件,因地制宜地采用综合治理的措施来替代溴甲烷。目前国外使用较多、较成功的替代技术见表2。

表 2 国外使用成功的溴甲烷替代技术^[5-12]

非化学替代技术	化学替代品
蒸汽消毒法	棉隆
太阳能消毒法	威百亩
抗病品种及嫁接技术	氯化苦
无土栽培	1,3—二氯丙烯

目前,最成功的非化学替代技术是浮盘育苗技术,已广泛用于烟草育苗。其他非化学替代技术如蒸汽消毒、基质栽培法的投入远较溴甲烷高,只能在高附加值蔬菜、花卉以及苗床上使用,基质栽培使用1~2年后,如果要重复使用,也面临着消毒问题。当前,对根结线虫具有高抗性的含*Mi*基因的番茄品种作砧木是一种成功的溴甲烷替代品,但在高温或高盐地带,其抗性会丧失,抗性品种可能因土壤中的新病害出现而造成抗性丧失^[13-14]。目前嫁接最困难的是难以找到具有抗多种病害和线虫的砧木。太阳能消毒只能在光照充足,作物休闲期较长的地区使用,才能取得较好的效果。

由于非化学替代技术存在诸多限制,当前世界上主要采用化学替代品。但大量研究表明,单一使用表2所列的药剂,并不能达到溴甲烷广谱的效果,需要混用才能作为溴甲烷的替代品。

表3列出化学和非化学替代品对土传病害的防治谱。

表 3 不同替代品及溴甲烷对土壤有害生物的防治谱^[15-17]

替代品	线虫	真菌	杂草	昆虫
非化学				
生物防治	▲	▲	▲	▲
作物轮作	▲▲	▲▲	▲	▲
嫁接	▲	▲		
抗性品种	▲	▲		
土壤有机质补充	▲▲	▲▲	▲	
太阳能消毒	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲
蒸气消毒	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲
基质栽培	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲
化学替代品				
溴甲烷	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲	▲▲▲
氯化苦	▲▲	▲▲▲	▲▲	▲▲
1,3—二氯丙烯	▲▲▲	▲	▲	▲▲
威百亩	▲▲	▲▲▲	▲▲▲	▲▲
棉隆	▲▲	▲▲▲	▲▲	▲▲
异硫氰酸甲酯	▲▲	▲▲▲	▲▲▲	▲▲

1) ▲表示窄谱;▲▲表示中等谱;▲▲▲表示宽谱。

目前,联合国溴甲烷技术选择委员会(MBTG)推荐的化学替代品是氯化苦、1,3—二氯丙烯、1,3—二氯丙烯和氯化苦混剂、异硫氰酸甲酯(MITC)产生物如棉隆和威百亩。上述溴甲烷的替代品均具有杀线虫、杀菌、除草效果,其效果见表4。

表4 不同熏蒸剂对靶标生物的效果及防治谱^[16,1]

替代品	真菌	线虫	杂草
氯化苦	✓✓✓	✓✓	✓✓
1,3—二氯丙烯	✓✓	✓✓✓	✓
氯化苦/1,3—二氯丙烯	✓✓✓	✓✓✓	✓✓
威百亩	✓✓	✓✓	✓✓✓
棉隆	✓✓	✓✓	✓✓✓
威百亩/氯化苦	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓

1) ✓表示低效;✓✓表示中等效果;✓✓✓表示高效。

虽然在国际上经研究提出了上述化学替代品,但这些替代品仍存在着不同的问题。例如,虽然威百亩和棉隆有较好的防效,但这两种药剂的敞气时间与土温有很大的关系,如棉隆在土温(10 cm深处)为25~30 °C时,需要处理3~4 d,敞气时间为1~2 d;而在10 °C时,需要处理时间12 d,敞气时间10 d;而土温在6 °C时,需要处理时间25 d,敞气时间20 d^[17]。因此,在不少气候较寒冷地区,由于要赶农时,作物不允许有太长的处理时间,造成威百亩和棉隆不能使用;一些作物生长于石灰岩地带,施用1,3—二氯丙烯可能对地下水有污染^[18]。在美国,法律规定1,3—二氯丙烯需要与人口居住地有一定的缓冲带,采用化学灌溉法施药需要30.5 m的缓冲带,而采用注射施药法的缓冲带为91.5 m^[19]。因而,上述替代品的使用上也存在着一定的限制。

此外,一些替代品在土壤湿度大、黏性土壤中的穿透性不如溴甲烷,造成效果较差。再者黏性土壤需要更长的敞气时间,在茬口间隔时间短时会影响下茬作物的栽种。

2 溴甲烷土壤消毒替代技术近年研究进展

由于淘汰溴甲烷的艰巨性,发达国家加大了替代品研究的投入,对各种可能的替代品进行系统的试验和评估,并开展广泛的交流与合作。

2.1 氯化苦

氯化苦乳油:氯化苦乳油最近在日本、意大利、美国通过登记。该剂型通过化学灌溉法使用,对人畜安全。在日本,还将氯化苦与噻唑磷(fosthiazate)进行联合使用。由于氯化苦对真菌具有比溴甲烷更好的效果,但对根结线虫效果不佳,通过与噻唑磷混

用,显著扩大了使用范围和防治谱。其使用的方法是:先将噻唑磷施入土壤,混合,然后盖塑料膜,最后通过滴灌施用氯化苦。在露地,可先施用氯化苦,10 d后揭膜,然后施用噻唑磷^[20]。

氯化苦胶囊:中国开发的氯化苦胶囊具有施用方便、安全的特点。使用时,可采用打孔或播种的方式,将氯化苦胶囊施入15~20 cm的土壤中,然后覆膜。不需要任何特殊的施药工具,使用者也不需要戴防毒面具。在土壤中,胶囊4~8 h破囊,氯化苦释放出来,在整个使用过程中,几乎嗅不到氯化苦的气味。由于该剂型使用方便,适用于中国小农生产的模式,并且较好地解决了氯化苦施用需要特殊工具和要远离人群的问题。

2.2 氰化物

根据澳大利亚的试验,氰化物(C₂N₂)显示出对病原菌和杂草良好的效果。因为氰化物的蒸气压较高,因此在土壤中停留期短,能很快栽种下栽作物^[20~22]。

氰铵化钙对土传病害、根结线虫以及杂草均具有一定效果,正引起人们的注意,使用技术在不断改进。

2.3 异硫氰酸烯丙酯(allyl isothiocyanate, AITC)

AITC是一种从特别的辣椒中提取的物质,美国约旦农业公司已在美国登记,将其用于防治地下害虫、真菌、线虫和萌芽前杂草,商品名为Dazitol^[23]。据该公司提供的资料,用Dazitol 20~27 g/m²,可防治十字花科蔬菜、芦笋、菜花、生菜、茄子、番茄、辣椒、草莓等多种作物的土传病害及线虫;20~90 g/m²可防治草坪、花卉、森林苗圃等土传病害;45~73 g/m²于移栽前使用,可防治多种果树土传病害。

2.4 1,3—二氯丙烯和氯化苦混剂

目前,1,3—二氯丙烯和氯化苦混用被认为是溴甲烷土壤消毒最好的替代品,这种混剂已在澳大利亚、西班牙、美国等国家广泛使用。新的剂型可通过滴灌安全使用^[20,24~25]。

已有的试验表明,1,3—二氯丙烯+氯化苦混剂具有良好的杀灭线虫和病原菌的效果,其产量与溴甲烷相当或优于溴甲烷。但该混剂对杂草,特别是莎草效果较差,通常需要再加入除草剂以达到除草的效果。目前最广泛使用的混剂是氯化苦+1,3—二氯丙烯+萘氧丙草胺(napropamide)(用于茄子、胡椒、草莓)、氯化苦+1,3—二氯丙烯+克草猛(pebulate)(用于番茄)、氯化苦+1,3—二氯丙烯+地散

磷(bensulide)十萘草胺(naptalam)(用于西瓜)^[26]。

2.5 异硫氰酸甲酯(MITC)的产生物^[20]

威百亩和棉隆均为异硫氰酸甲酯(MITC)产生物,可有效杀灭病原菌、根结线虫、地下害虫和杂草。长期以来,一直作为溴甲烷较为理想的替代品。将威百亩和棉隆与太阳能消毒联合使用,可获得更好的效果,并可减少药剂的使用量。如何让威百亩和棉隆在土壤中分布均匀是取得良好效果的关键。威百亩和棉隆结合太阳能消毒技术需要较长的等待时间,在一些需要快速栽种下茬作物的地区,该技术使用受到限制。

2.6 碘甲烷及碘代化合物

碘甲烷是一种可完全替代溴甲烷的替代品,只需要30%~50%溴甲烷的用量,即可达到溴甲烷的效果。在相同用量下,碘甲烷防治线虫、杂草的活性均高于溴甲烷^[27]。

最近研究表明:二碘化物如1,2—二碘乙烷、1,3—二碘丙烷和1,4—二碘丁烷具有比碘甲烷更高的活性,特别是杀虫活性。在除草和杀线虫活性方面,1,3—二碘丙烷的活性要高于二溴氯丙烷(DB-CP)^[28-33]。

与溴甲烷相比,碘甲烷具有下列优点:一是防治谱与溴甲烷一样宽广,由于碘甲烷的沸点比溴甲烷高,在常温下是液体,因而使用更安全;二是碘甲烷在平流层中很快分解,因而不破坏臭氧层;三是碘甲烷长期使用,在土壤中无残留问题。由于碘甲烷价格较高,最近通过与氯化苦混用可达到降低成本和扩大防治谱的目的^[40]。目前,美国EPA正在审理碘甲烷作为溴甲烷替代品的登记。

虽然碘甲烷有众多的优点,但是Guo报道,在实验室测试中发现碘甲烷应用在土柱中20 cm处,并覆盖不渗透膜(VIF),碘甲烷能快速地在湿润的土壤中扩散,并在2 h内到达70 cm深处,因此可能污染浅层地下水^[34]。

2.7 环氧丙烷

环氧丙烷是一种仓储用熏蒸剂,最近在美国采用注射或滴灌的方法使用,1 m²用环氧丙烷40~50 L,发现其具有良好的杀菌、杀线虫和除草效果^[20]。

2.8 叠氮化钠

叠氮化钠在美国已商品化生产。据美国等地试验,叠氮化钠8.4~22.4 g/m²,具有良好的杀菌、杀虫、杀线虫、除草效果^[42]。对某些病菌如番茄镰刀菌、冠腐病菌具有比溴甲烷更好的效果^[20]。

2.9 二甲基二硫化物

二甲基二硫化物(DMDS)在法国和意大利初步的试验表明,用600~800 kg/hm²,采用注射或滴灌的方法,防治根结线虫和土壤病原菌的效果与溴甲烷相当^[37-38]。

2.10 丙烯醛

丙烯醛(acrolein)是一个非常古老的人工合成化合物,在美国的初步试验结果表明,丙烯醛11.2~22.4 g/m²对植物病原线虫和杂草均有优异的防治效果^[39]。

2.11 硫酰氟

据笔者等在番茄、黄瓜、烟草上的试验表明:硫酰氟25~50 g/m²,对土壤真菌、线虫均有良好的杀灭效果,防治后作物的产量与使用溴甲烷50 g/m²相当。硫酰氟蒸气压低,穿透性强,施用后,能很快栽种下栽作物。由于硫酰氟在常温甚至极低温度下是气体,可直接用气体分布管输送施药。缺点是硫酰氟水溶性低,如果土壤湿度较大时,药剂不能穿透至深层土壤。可利用硫酰氟水溶性小的特点,覆盖硫酰氟的塑料膜可用水在四周密封。目前硫酰氟的价格为3.3万元/t,而溴甲烷的价格为2.8万元,从经济上,硫酰氟也具有取代的可行性。

2.12 生物熏蒸和有机质补充

采用甘蓝等十字花科植物或绿肥与土壤混合、覆膜,可压低土壤病原菌^[40-45]。随着溴甲烷的淘汰,人们对生物熏蒸的兴趣在不断地增加,一些试验表明,生物熏蒸结合太阳能消毒能取得良好的效果^[46-48]。

2.13 化学与非化学替代技术

为了减少化学熏蒸剂的用药量,在夏季作物休闲时,采用低剂量的棉隆、威百亩、1,3—二氯丙烯、氯化苦等熏蒸剂结合太阳能消毒技术得到广泛的应用,可大幅度减少熏蒸剂的用药量。

3 减少溴甲烷用量和散发的技术研究进展

除寻找溴甲烷的替代技术/替代品以外,减少溴甲烷的用量及其向大气层的扩散,而不影响其效果的方法也受到人们的关注。当前提出的技术有:(1)增加溴甲烷剂型中氯化苦的比例;(2)采用低渗透膜(LBPE)或不渗透膜(VIF);(3)整田施用改为条施;(4)增加使用深度;(5)减少使用频率。

增加氯化苦在溴甲烷剂型中的比例是一种减少溴甲烷用量很有效的方法,如当前国际上商品化的溴甲

烷:氯化苦剂型有 98:2、70:30、66:33、57:43、50:50 和 30:70。因此,如果将 98:2 的剂型改为 50:50 或 30:70, 可大幅度减少溴甲烷的用量。氯化苦与溴甲烷混用后, 可显著提高对土壤真菌的效果, 并具有增效作用。

正确使用 VIF, 可显著减少溴甲烷的渗漏。研究表明, 采用 VIF, 溴甲烷的散发可降低到 4% 以下, 而采用高密度聚乙烯膜(HDPE), 溴甲烷的散发率为 68%^[49]。

整田施用改为条施, 通常可减少溴甲烷用量 40% 以上。增加施药深度, 可显著减少溴甲烷的散发。

据 MBTOC 报告, 不同施药方法溴甲烷的散发率见表 5

表 5 不同处理方法溴甲烷的散发率^[50]

施药方法	散发率/%
土壤注射—浅注射覆聚乙烯(PE)膜	28~89
土壤注射—深注射覆不渗透膜(VIF)	21~30
土壤注射—深注射不覆膜	80
热法施药覆聚乙烯(PE)膜	40~92
罐施覆聚乙烯(PE)膜	80~90
土壤处理覆不渗透膜(VIF)	20~70

表 5 显示, 深施结合覆膜可显著降低溴甲烷的散发, 而我国大量使用的罐装溴甲烷施用方法, 其溴甲烷的散发率高达 80%~90%。罐装溴甲烷只能采用冷法施药, 并且难以增加氯化苦在混合制剂中的比例。如果增加氯化苦的比例, 需要采用国外高效热法施药系统。

由于溴甲烷可穿透常用的 PE 膜, 据 UNEP 资料, 施用到土壤中的溴甲烷有 30%~85% 最终到达大气。VIF 膜是一种多层结构的不渗透膜, 通常由 3 层组成, 中间层为防渗透层, 可有效阻止溴甲烷的渗透。在防效相同时, 使用 VIF 膜可减少溴甲烷用量 40%~50%, 而并不需要额外的技术和增加使用成本。

参考文献

- [1] UNEP MBTOC. Report of the methyl bromide technical options committee[M]. Nairobi: UNEP, 1998: 35~55.
- [2] UNEP MBTOC. Report of the methyl bromide technical options committee[M]. Nairobi: UNEP, 2002: 43~60.
- [3] UNEP/OzL. Pro. ExMP/1/CRP[C]. 14, 26 March, 2004.
- [4] RISTAINO J B, THOMAS W. Agriculture, methyl bromide, and the ozone hole can we fill the gaps? [J]. Plant Disease, 1997, 81(9):964~977.
- [5] FAO. Global report on validated alternatives to the use of methyl bromide for soil fumigation [M]. Roma, FAO, 2001: 1~23.
- [6] UNEP. Protecting the ozone layer - methyl bromide [M]. Paris: UNEP, 1998: 15~19.
- [7] UNEP. Case studies on alternatives to methyl bromide - Technologies with low environmental impact [M]. Nairobi: UNEP, 2000: 11~54.
- [8] UNEP. Case studies on alternatives to methyl bromide - Technologies with low environmental impact Volume 2 [M]. Paris: UNEP, 2002: 11~41.
- [9] UNEP. Methyl bromide-getting ready for the phase out[M]. Paris: UNEP, 1998: 17~20.
- [10] US EPA. Alternatives to methyl bromide-ten case studies [M]. USEPA, 1995.
- [11] US EPA. Alternatives to methyl bromide-ten case studies [M]. USEPA, 1997.
- [12] CSIRO. Agricultural production without methyl bromide-four case studies [M]. Canberra:CSIRO, 1995: 29~52.
- [13] BASRI M. Effects of salinity on plant disease development. Towards the rational use of high salinity tolerant plants[M]. Kluwer Academic Publishers, 1993, 2:67~74.
- [14] UNEP MBTOC. Report of the methyl bromide technical options committee[M]. Nairobi: UNEP, 2002: 53~54.
- [15] UNEP. Sourcebook of technologies for protecting the ozone layer: alterantives to methyl bormide [M]. Nairobi: UNEP, 2001: 18.
- [16] Alan Sjams, Scott Mattner, Tobyn Brett, et al. Getting the most from methyl bromide alternatives [M]. Department of Primary Industries. Victoria, 2004: 11~12.
- [17] 农业部农药检定所. 新编农药手册[M]. 北京:农业出版社, 1989: 421~423.
- [18] DUNIWAY J M. Status of chemical alternatives to methyl bromide for the pre-plant fumigation of soil [J]. Phytopathology, 2002, 92(12):1337~1343.
- [19] MARTIN F N. Development of alternative strategies for management of soilborne pathogens currently controlled with methyl bromide [J]. Annual Review of Phyto Pathology, 2003, 41:325~350.
- [20] TEAP. Report of the technology and economic assessment panel, May 2005 progress report [M]. Nairobi: UNEP, 2005: 136~137.
- [21] REN Y, WATERFORD C, MATTHIESSEN J, et al. First results from ethanedi-nitrile (C_2N_2) field trials in Australia [C]// Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego, California, 2003: 25.1~25.3.
- [22] MATTNER S W, GREGOIO R, REN Y L, et al. Application techniques influence the efficacy of ethanedi-nitrile (C_2N_2) for soil disinfection[C]// Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emission Reductions, San Diego, California, 2003: 127.1~127.4.
- [23] CHAMPON L. Dazitol-The silver bullet replacement for methyl bromide pre-plant use[C]// Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions

- Reductions, Orlando, Florida, 1998; 41.
- [24] MINUTO A, GULLINO M L, LAMBERTI F, et al. Application of an emulsifiable mixture of 1,3-dichloropropene and chloropicrin against root knot nematodes and soilborne fungi for greenhouse tomatoes in Italy[J]. Crop Protection, 2006, 25: 1–8.
- [25] GILREATH J P, SANTOS B M, BUSACCA J D, et al. Validating broadcast application of Telone C-35 complemented with chloropicrin and herbicides in commercial tomato farms [J]. Crop Protection, 2006, 25: 79–82.
- [26] LYNCH L. Economic impact of methyl bromide phase out in the United States of America [C]// Proceedings of International Conference on Alternatives to Methyl Bromide, 2002: 309–312.
- [27] OHR H D, SIMS J J, GRECH N M, et al. Methyl iodide, an ozone-safe alternative to methyl bromide as a soil fumigant [J]. Plant Disease, 1996, 80: 731–735.
- [28] RODRIGUEZ-KABANA R, APPEL A G. Nematicidal activity of iodinated hydrocarbons [C]// Proceedings of 1999 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego, California, 1999: 25.
- [29] APPEL A G, RODRIGUEZ-KABANA R. Insecticidal properties of iodinated hydrocarbons [C]// Proceedings of 1999 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego, California, 1999: 53.
- [30] ZHANG W M, MCGIFFEN M E Jr, BECKER J O, et al. Effect of soil physical factors on methyl iodide and methyl bromide [J]. Pesticide Science, 1998, 53: 71–79.
- [31] ZHANG W M, MCGIFFEN M E Jr, BECKER J O, et al. Dose response of weeds to methyl iodide and methyl bromide [J]. Weed Research, 1997, 37: 181–189.
- [32] Evaluation of methyl iodide as a soil fumigant in container and small field plot studies [J]. Pesticide Science, 1998, 52: 58–62.
- [33] HUTCHINSON C M, MCGIFFEN Jr M E, OHR H D, et al. Efficacy of methyl iodide and synergy with chloropicrin for control of fungi [J]. Pesticide Science, 2000, 56: 413–418.
- [34] GUO M, ZHENG W, PAPIERNIK S K, et al. Distribution and leaching of methyl iodide in soil following emulated shank and drip application [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33: 2149–2156.
- [35] RODRIGUEZ-KABANA R, AKIDGE J R, BURKETT J E. Sodium azide [SEP-100] for control of nutsedge, root-knot nematode, and fusarium crown rot in tomato production [C]// Proceedings of the International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Doegp, California, 2003.
- [36] DE CAL A, MARTINEZ-TRECENO A, LOPEZ-ARANDA J M, et al. Chemical alternatives to methyl bromide in Spanish strawberry nurseries [J]. Plant Disease, 2004, 88(2): 210–214.
- [37] CHARLE P. Dimethyl disulfide: a new alternative for soil disinfections [C]// Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions. USDA, 2002.
- [38] FRITSCH J, BAUDRY A, AUBERT T. Dimethyl disulfide as a new potential alternative to methyl bromide for soil disinfections [C]// Proceedings of International Conference on Alternatives to Methyl Bromide, 2002: 3440.
- [39] COOSEMAN J. Dimethyl disulphide (DMDS): A potential novel nematicide and soil disinfectant [C]// 6th International Symposium on Chemical and Non-chemical Soil and Substrate Disinfection, 2004: 23.
- [40] RODRIGUEZ-KABANA R, AKIDGE J R, BURKETT J E. Nematicidal and herbicidal properties of 2-propenal [acrolein]: a potential alternative to methyl bromide for soil fumigation [C]// Proceedings of the international research conference on methyl bromide alternatives and emissions reductions. San Doegp, California, 2003.
- [41] ANGUS J F, GARDNER P A, KIRKEGAARD J A, et al. Biofumigation: isothiocyanates released from *Brassica* roots inhibit the growth of the take-all fungus [J]. Plant and Soil, 1994, 162: 107–112.
- [42] KIRKEGAARD J A, GARDNER P A, DESMARCHELIER J M, et al. Biofumigation using *Brassica* species to control pests and diseases in horticulture and agriculture [C]// WRATTEN N, MAILER R J. In 9th Australian Research Assembly on Brassicas Eds. Wagga Wagga, 1993: 77–82.
- [43] KIRKEGAARD J A, SARWAR M. Biofumigation potential of brassicas [J]. Plant and Soil, 1998, 201: 71–89.
- [44] SARWAR M, KERKEGAARD J A, WONG P T W, et al. Biofumigation potential of brassicas [J]. Plant and Soil, 1998, 201: 103–112.
- [45] LAZZERI L, BARUZZI G, MALAGUTI L, et al. Replacing methyl bromide in annual strawberry production with gluconosinolate-containing green manure crops [J]. Pest Management Science, 2003, 59: 983–990.
- [46] MEDINA-MINGUEZ J J. Soil solarization and biofumigation in strawberries in Spain [C]// Proceedings of International Conference on Alternatives to Methyl Bromide. Sevilla, Spain, 2002: 123–125.
- [47] GARCIA-ALVAREZ A, BELLO A, SANZ R, et al. Biofumigation as an alternative to methyl bromide for the production of tomatoes and other vegetables [C]// Proceedings of Fifth International Conference on Alternatives to Methyl Bromide. Lisbon, Portugal, 2004: 171–175.
- [48] BENLİOĞLU S, BOZOY YILDIZ A, et al. Alternative soil solarization treatments for the control of soil-borne diseases and weeds of strawberry in the western Anatolia of Turkey [J]. Journal of Phytopathology, 2005, 153: 423–430.
- [49] YATES S R, WANG D, GAN J, et al. Minimizing methyl bromide emissions from soil fumigation [J]. Geophysical Research Letters, 1998, 25(10): 1633–1636.
- [50] UNEP MBTOC. Report of the methyl bromide technical options committee[M]. Nairobi: UNEP, 2002: 345–349.