

◆ 综述与进展 ◆

金属有机骨架材料用于农药吸附和负载的最新研究进展

陈慧萍¹, 许春丽¹, 上官文杰¹, 徐 博², 冉刚超², 黄启良¹, 曹立冬^{1*}

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193; 2. 河南好年景生物发展有限公司, 郑州 450000)

摘要: 具有独特优势的金属有机骨架MOFs是目前材料领域的研究热点之一, 在农药领域的应用发展迅速。本文对MOFs在农药吸附和负载方面的研究进行更新和进一步探讨, 在农药吸附方面, 从杀虫剂、杀菌剂和除草剂等方面展开, 在农药负载方面, 从纯金属有机骨架及其复合物两部分进行论述。此外, 还对MOFs应用前景进行展望, 以期为MOFs在农药中的可持续应用提供新的思路。

关键词: 金属有机骨架; 农药吸附; 农药载体; 控制释放

中图分类号: TQ 450.1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2024.03.005

The recent research progress of metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents and carriers of pesticides

CHEN Huiping¹, XU Chunli¹, SHANGGUAN Wenjie¹, XU Bo², RAN Gangchao², HUANG Qiliang¹, CAO Lidong^{1*}

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. Henan Haonianjing Biological Development Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Metal organic frameworks (MOFs) material with unique advantages has become one of the most active research hotspots in the field of materials, and their applications in pesticide field are developing rapidly. On the basis of the last review, in this paper the study on the adsorption and loading of pesticides by MOFs was updated and further discussed, in which pesticide adsorption was carried out from the aspects of insecticides, fungicides and herbicides, and pesticide loading was discussed from pristine MOFs and MOFs composites. Furthermore, the recent progress of MOFs in pesticide adsorption and loading were reviewed and prospected, which would hopefully provide new ideas for the sustainable application of MOFs in pesticides.

Key words: metal organic framework; pesticide adsorption; pesticide carry; controlled release

随着全球人口的增长和物质资源的消耗, 世界对作物生产的需求不断增加^[1]。然而在生产过程中, 作物要与多种杂草、病虫害竞争, 如果不使用农药, 每年粮食将减产约30%^[2]。尽管农药为农业生产起到了重要的保驾护航作用, 但由于农药利用率低和农药的过度使用也带来许多环境风险, 如农业生态系统和土壤的退化、农药高残留和对非靶标生物的影响等^[3-4]。因此, 农药污染治理和高效精准使用仍然

是农业领域重要的研究方向。

金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)材料具有周期性多孔结构、大的比表面积和可调节孔隙等特征^[5-6], 其对农药的吸附和负载是近年来的研究热点。Rojas等^[7]从环境修复、控制释放和农用化学品监测等3个方面阐述了MOFs在农业中应用的最新进展。Mahmoud等^[8]系统地综述了近年来国内外关于MOFs在农药提取和递送方面的研究

收稿日期: 2023-07-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1700500); 国家自然科学基金(32202368)

作者简介: 陈慧萍(1995—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: hpingchen@126.com

通信作者: 曹立冬(1980—), 男, 河南南阳人, 博士, 研究员, 主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: caolidong@caas.cn

进展。戚晨雨等^[9]总结了MOFs纳米载体制备方法和功能化修饰策略,以及对杀菌剂、杀虫剂和植物生长调节剂的缓控释应用。Wang等^[10]综述了MOFs在植物保护和促进植物生长方面的进展。笔者在2021年综述了金属有机骨架材料用于农药吸附和负载的研究进展^[11]。最近两年,MOFs在农药吸附和负载方面出现了新的进展,同时有新的理念被提出,笔者以此为切入点将MOFs在农药吸附和负载方面的研究进展进行了更新和深入探讨,并对其前景进行展望,以期MOFs在农药中的可持续应用提供新的思路。

1 MOFs作为农药吸附剂

将农药按照化学防治对象进行分类,讨论MOFs作为吸附剂对水系统或实际样品中农药的吸附行为及其影响因素与作用机制。

1.1 杀虫剂

1.1.1 有机磷类杀虫剂

有机磷类农药广泛用于杀灭害虫和提高作物产量,然而这类农药的使用对水生和陆地环境中的生物体(包括人类)有害,其残留物进入地表水和地下水会造成环境污染^[12]。目前已经开发出具有不同官能团、各种拓扑结构和宽孔隙率的锆基金属有机骨架(Zr-MOFs)系列。Zr-MOFs由于Zr(IV)和羧酸氧原子的相互作用而具有良好的热稳定性和化学稳定性,可在一定pH和温度范围内对各种有机污染物包括有机磷类杀虫剂进行吸附^[13-15]。

NU-1000 ($\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TBAPy})_2$) 是以 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 为二级构筑单元的Zr-MOFs,比表面积为 $1\,980\text{ m}^2/\text{g}$,在动态条件下可以同时捕获和选择性回收磷肥和苯线磷,处理后废水接近实际需求^[16]。试验结果表明,NU-1000能够在20 min内吸附19%(摩尔分数)磷酸盐,120 min内吸附89%(摩尔分数)的苯线磷。同时,该吸附剂具有良好的可回收性,可实现3个吸附-解吸附的循环,回收率接近100%。NU-1000对磷酸盐及苯线磷存在不同的吸附机理:磷酸盐通过与Zr金属簇配位作用被吸附,而苯线磷与MOFs通过范德华力相互作用被吸附。

Diab等^[17]报道了一种毫米级生物Zr-MOFs(MIP-202)复合珠MIP-202/CA的简便、绿色合成工艺,其中,MIP-202粉末在壳聚糖和海藻酸钠聚合物共混物中均匀分布。二嗪磷吸附到MIP-202/CA复合珠的过程可用Pseudo-second-order动力学模型进行拟合,表明吸附过程主要由化学吸附控制。循环试

验结果显示,MIP-202/CA复合珠在重复使用5次后吸附性能降到54.12%。MIP-202/CA复合珠优异的吸附行为可能是由MIP-202、壳聚糖和海藻酸钠三者协同。此外,复合珠表面存在大量的羟基和氨基,因此与二氮杂环之间存在氢键作用。

综上所述,Zr-MOFs本身具有较大的孔隙率和足够多的吸附位点,与其他功能组分制备MOFs复合材料,可显著提高其吸附性能。

1.1.2 新烟碱类杀虫剂

新烟碱类杀虫剂是目前广泛使用的一类杀虫剂,具有半衰期长、土壤吸附量低、水溶性大等特点,在土壤中大量积累,并通过地表和地下径流进入水生生态系统^[18]。Yang等^[19]以ZIF-67和农业废弃玉米秸秆(corn stalk, CS)为原料,采用共热解炭化和酸洗策略,成功制备了一种新型、低成本,磁性多孔炭吸附剂ZIF-67/CS@C,见图1。试验结果表明,ZIF-67/CS@C对吡虫啉和噻虫嗪的吸附量分别达到 189 mg/g 和 133 mg/g 。经过连续6次回收处理,吸附效率仍高于95%,表明ZIF-67/CS@C重复使用性优异。强磁性钴纳米颗粒被包裹在石墨化壁材中,使得ZIF-67/CS@C具有良好的耐酸性(在pH为1.0时仅浸出0.23%的钴),磁性受酸性环境干扰作用减小。此外,作者通过研究证实了ZIF-67/CS@C对吡虫啉和噻虫嗪的吸附机理主要是孔隙填充、氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用。自来水中2种新烟碱类杀虫剂的去除效率与去离子水中去除效率接近,而河水和海水中的去除效率略有下降,可能是因河水和海水中存在天然有机物而造成差异。此外,ZIF-67/CS@C对水蚤和小麦的生长表现出很高的安全性。通过集成MOFs和生物质废弃物设计新型农药吸附剂,不仅可以去除水中的吡虫啉和噻虫嗪,而且对环境友好。

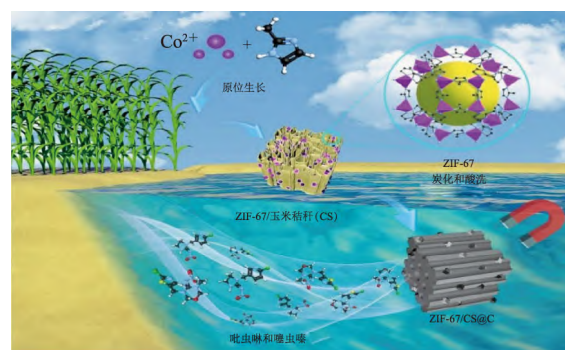


图1 吸附剂 ZIF-67/CS@C 的制备工艺和杀虫剂去除示意图^[19]

1.1.3 双酰胺类杀虫剂

氯虫苯甲酰胺是一种被广泛应用的双酰胺类

杀虫剂,在防治害虫方面表现出良好的效果,但其在地表水中难降解,对部分水生生物具有相对较高的毒性^[20]。Xiao等^[21]制备了在水中稳定的三维Al-TCPP MOF纳米片和块状晶体,并作为吸附剂去除水中氯虫苯甲酰胺。与Al-TCPP MOF块状晶体相比,Al-TCPP MOF纳米片容易堆叠在一起,形成分层多孔结构,具有更大的比表面积。吸附试验结果表明,Al-TCPP MOF纳米片在初始阶段对氯虫苯甲酰胺的吸附速率高于块状晶体,并在180 min内达到平衡。此外,纳米片的最大吸附容量为371.91 mg/g,比块状晶体(222.11 mg/g)高1.67倍,进一步证明Al-TCPP MOF纳米片比块状晶体具有更多的活性位点或空间位点来吸附氯虫苯甲酰胺。

不同种类的MOFs及MOFs复合物对杀虫剂都表现出优异的吸附性能。此外,含有磁性材料的MOFs可以通过施加磁场从溶液中分离出来,具有良好的可重复使用性,减轻了环境压力,有望在实际场景中得到广泛的应用。

1.2 杀菌剂

三唑类杀菌剂因其高效、广谱、持效期长而成为防治病害最常用的一类杀菌剂。然而其可以通过淋溶和径流进入地表水,且极易通过食物链传递至动物和人类,不仅造成严重的环境问题,而且对人类健康和生态系统构成威胁^[22]。

Shadmehr等^[23]首次报道了以金属有机骨架MIL-101(Cr)为可重复使用的纳米多孔吸附剂,去除水溶液中丙环唑。采用基于中心复合材料设计的响应面法研究了各种参数对吸附过程的影响,包括初始pH、初始浓度、吸附剂用量、温度和接触时间。在最佳条件下,丙环唑的去除率在90%左右。吸附剂较大的比表面积和孔容积对丙环唑的高效吸附起着至关重要的作用,MIL-101(Cr)对丙环唑的最大吸附容量为89.78 mg/g。

Zn-MOF-74作为M-MOF-74(M为Zn、Co、Mg、Ni、Fe和Mn)家族的成员,由 Zn^{2+} 和2,5-二羟基对苯二甲酸构成,被认为是一种潜在的吸附材料^[24-25]。然而,纳米尺度的MOFs颗粒在水性条件中表现出明显的聚集,从而降低吸附性能^[26]。Lu等^[27]合成了磁性MXene修饰的Zn-MOF-74($Fe_3O_4@MXene@MOF-74$),并将其应用于水田水中三唑类杀菌剂的吸附。结果表明, $Fe_3O_4@MXene@MOF-74$ 对三唑类杀菌剂的吸附过程符合Pseudo-second-order模型和Langmuir模型。对所有水田水中4种三唑类杀菌剂(三唑酮、氟硅唑、氟环唑和戊唑醇)的吸附去除率

均高于90%。X射线光电子能谱和红外光谱测试结果表明,三唑类杀菌剂的吸附主要由氢键、共价键和 $\pi-\pi$ 堆积决定,同时伴随静电和物理相互作用。此外,研究发现, $Fe_3O_4@MXene@MOF-74$ 对水稻稻瘟病菌具有较强的杀菌活性,杀菌机制可归因于MXene和MOF-74的协同作用。以上结果表明,该吸附剂既有效降低水稻感病风险,又保持了一定的吸附性能。

1.3 除草剂

草甘膦(glyphosate, GP)和2,4-滴(2,4-dichlorophenoxyacetic acid)因除草活性高、成本低而成为农业上常用的除草剂。但是由于其稳定性、持久性,残留物会通过各种途径渗入地表水、地下水等水生环境,造成水环境污染^[28-29]。

大多数性能稳定的MOFs吸附剂,如UiO-66,为微孔(<2 nm)材料^[30]。其孔径小,不利于客体分子的快速扩散。因此,必须开发出一种将微孔MOFs转化为介孔和大孔MOFs的有效方法。Tao等^[31]采用模板法合成分层孔UiO-66类似物HUiO-66s,可通过温和的方法去除水中的GP。结果表明,HUiO-66s的最大吸附容量高达400 mg/g,高于大多数报道的吸附剂。HUiO-66s对GP去除率高可能是由于活性吸附位点优先选择性地分配给GP。HUiO-66s基团Zr-OH中的羟基部分可以被GP表面的磷酸基团中的去质子化氧取代,形成新的P-O-Zr键,同时吸附剂中的羧基可以与GP中的氨基和磷酸基团等官能团形成氢键^[32]。此外,HUiO-66s具有更多的内部中孔,为GP的吸附提供了更加有利的条件。在甲基对硫磷(methyl parathion, MP)、乙酰甲胺磷(acephate, AP)、对氨基苯磺酰胺(sulphanilamide, SNM)、磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine, SMZ)和磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)等多种物质存在的情况下,GP可以被吸附剂选择性吸附。虽然GP、MP和AP都是有机磷农药,但MP和AP分子结构中都不含磷酸基团可以去质子化的氧,因此不能与HUiO-66s形成P-O-Zr键。基于它们的分子结构和离子形式,作者推测MP和吸附剂之间存在 $\pi-\pi$ 相互作用和氢键,而AP具有氢键和静电相互作用。SNM、SMZ和SMX与吸附剂的相互作用主要依赖于 $\pi-\pi$ 相互作用和氢键。机理研究进一步表明,HUiO-66s的孔结构加上P-O-Zr键、静电相互作用、氢键和孔填充共同决定了对GP的吸附能力。

受除草剂在珊瑚中积累和毒性机制的启发,金属有机骨架UiO-67和共价有机骨架复合物MCA被包封在壳聚糖(chitosan, CS)气凝胶中以去除2,4-滴和GP,一种新型、可塑形吸附剂CS-MCA/UiO-67被

成功开发^[33]。CS-MCA/UiO-67复合气凝胶活性位点多,具有多重物理/化学吸附作用,对GP和2,4-滴去除效果良好,最大吸附量分别为484.84 mg/g和448.30 mg/g。GP的吸附过程包括静电和氢键相互作用,以及Zr-O与磷酸基团之间的化学吸附,而2,4-滴吸附主要是静电、氢键和 π - π 相互作用。

1.4 其他

化学官能团化是MOFs最常采用的功能化措施之一,含有各种官能团的MOFs可以通过使用功能化有机配体、合成后修饰和其他方法合成制备^[34]。Yang等^[35]报告了一种三氟甲基(-CF₃)改性的多级纳米多孔金属有机骨架HP-Fe-CF₃,用于吸附3种含氟农药(氟虫腈、啉啉脒、氟乐灵,FCPs)。HP-Fe-CF₃含有的多级纳米孔(微孔、中孔和大孔)提高了原有金属有机骨架的稳定性和吸附容量,且具有特定的吸附性能。与目前报道的吸附剂相比,HP-Fe-CF₃的吸附速度更快,吸附能力超过大多数吸附剂。在自来水和湖水中吸附性能良好,在黄瓜、苹果等食物中,吸附性能略有降低,但差异不大。进一步研究发现,多种作用机制(π - π 相互作用、氟-氟疏水相互作用和孔隙填充)的协同作用导致HP-Fe-CF₃对3种含氟农药具有较高的吸附和去除能力(图2)。

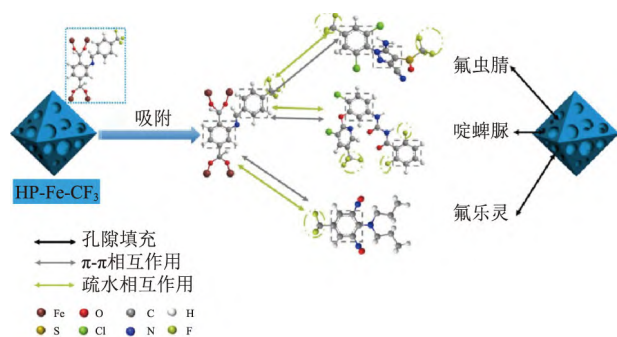


图2 HP-Fe-CF₃对FCPs吸附机理示意图^[35]

MOFs作为吸附剂对水系统或实际样品中农药的吸附行为存在非共价键和/或化学吸附等作用机制。Mondol等^[36]提出MOFs对水中农药的吸附主要受到静电相互作用、氢键、疏水相互作用、 π - π 相互作用、酸碱作用和范德华力等非共价键作用的影响。此外,化学吸附也是一种重要的吸附机制。例如,AE UiO-66 MOF对伏杀硫磷的吸附可能是化学吸附过程,而不是静电吸附。AE UiO-66 MOF中Zr-OH键对伏杀硫磷的强亲和力使化学吸附过程的参与更加合理,可用Pseudo-second-order动力学模型进行拟合^[15]。MOFs吸附农药涉及多种机制,不能仅仅用

单一的机制来解释,通常需要多种机制的组合来合理解释观察到的结果。

2 MOFs作为农药载体

MOFs由二级构筑单元(secondary building units, SBUs,包括金属离子或金属簇)和有机链通过配位作用结合而成。按照二级构筑单元的组成,分类讨论MOFs作为载体对农药进行负载后的缓控释行为以及对有害生物、环境的影响。

2.1 纯金属有机骨架

2.1.1 铁基金属有机骨架

在众多MOFs材料中,由于具有出色的稳定性、环境相容性,大的比表面积,可调节孔径和低成本特性,铁基金属有机骨架(Fe-MOFs)受到广泛的关注^[37]。同时铁是植物生长发育所必需的微量营养元素,因此Fe-MOFs非常适合应用于农业生产。据报道,Fe-MOFs微量营养元素对小麦生长具有促进作用^[38]。Zhao等^[39]合成了负载戊唑醇的Fe-MOFs,用来研究水稻幼苗的生长代谢情况。结合非靶标代谢组学技术,研究发现,水稻根部和幼苗中的氨基酸、脂肪酸、碳水化合物、嘧啶、嘌呤等多种化合物的含量在不同处理中发生了改变。与戊唑醇原药组相比,Fe-MOFs载药颗粒处理后水稻幼苗的生理指标得到提升,同时该载药颗粒保证了杀菌剂的生物活性。由于Fe-MOFs载药颗粒中铁元素的引入,促进了水稻幼苗的生长,有效缓解戊唑醇对水稻幼苗生长的负面影响。

2.1.2 锌基金属有机骨架

Zn²⁺对环境相对安全,是生物体内必要元素,已被报道用作提高作物产量和品质的植物营养剂^[40]。以Zn²⁺为节点用于农药载体的MOFs有ZIF-8、MOF-5、HKUST-1(Zn)等。根据ZIF-8纳米颗粒在酸性条件下容易分解的特性,研究人员构建了pH响应型载药体系,实现农药的精准释放^[41]。Ren等^[42]制备了负载土壤熏蒸剂棉隆(dazomet, DZ)的ZIF-8纳米载药颗粒DZ@ZIF-8,可实现对黄瓜灰霉病菌的精准防控。释放试验结果表明:在pH为4.8的条件下,50 h后DZ释放量超过80%;但在pH为7.2时,释放量低于60%;在pH为8.5时,释放量低于50%。离体和盆栽试验结果表明,DZ@ZIF-8的杀菌活性分别比DZ高36.3%和42.7%,且DZ@ZIF-8纳米颗粒不会对黄瓜幼苗造成药害。此外,通过ZIF-8的包覆,DZ对非靶标生物斑马鱼的毒性由高毒(LC₅₀=0.354 mg/L, 96 h)降到中等毒性(LC₅₀=4.453 mg/L, 96 h)。Liang

等^[43]以ZnO纳米球和ZIF-8为内核和外壳,采用原位生长策略制备了pH响应型核壳结构纳米载体ZnO-Z负载杀菌剂小檗碱(berberine, Ber),形成纳米球Ber@ZnO-Z,用于防治番茄青枯病。释放试验结果表明,Ber@ZnO-Z纳米球可以在酸性环境中快速释放Ber,而番茄青枯病暴发田块的土壤通常为酸性环境。因此,可以根据病害暴发的环境因素,实现农药的按需释放。Ber@ZnO-Z用于防治番茄青枯病,表现出比商品化制剂更好的防治效果和持效期。这是因为ZnO-Z提高了细菌膜透性,使无渗透性的Ber更容易渗透,从而诱导细菌内部活性氧的产生,导致DNA损伤。此外,Ber@ZnO-Z纳米球在短期内对番茄的发芽率、鲜重和株高均无显著影响,表明Ber@ZnO-Z具有安全应用的潜力。

2.1.3 钴基金属有机骨架

沸石咪唑酯骨架(ZIFs)由过渡金属离子(Zn^{2+} 、 Co^{2+} 等)和含氮杂环咪唑或嘌呤基有机配体组成,是MOFs的一个亚类,具有高孔隙率、相对较低的细胞毒性和酸性条件不稳定等特征。ZIF-67比ZIF-8孔径更大。Zhang等^[44]采用物理吸附法制备了pH敏感的杀菌剂啉酰菌胺(boscalid)控释纳米囊Boscalid@ZIF-67,其具有均匀的尺寸和十二面体形状,负载率可达18%。杀菌剂的释放表现出pH敏感响应,其中,在酸性条件下释放速度较快。当外部pH发生变化时,有机配体可以发生质子化或去质子化反应,导致结构和溶解度的快速变化。同时,Boscalid@ZIF-67对灰霉病菌的抑菌效果是市售产品的4~6倍,而在相同条件下对蚯蚓的生物毒性远低于后者。

2.1.4 铜基金属有机骨架

Cu^{2+} 不仅在农业中用作肥料,而且由于其具有抗真菌和抗细菌性能,还用于植物病害的防控。通过对溶剂热反应条件的优化,Sierra-Serrano等^[45]首次成功制备出以农药草甘膦和 Cu^{2+} 为基础的一种新型2D-MOF(GR-MOF-7)。鉴于铜基化合物的抗菌活性,作者研究了GR-MOF-7潜在的联合杀菌和除草效果。GR-MOF-7对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抗菌活性,改善了其单独或混用(草甘膦和 $Cu(NO_3)_2$)的抗菌效果。同时,GR-MOF-7具有选择性,可用于杂草防除,而不伤害作物。对入侵杂草*Raphanus sativus*的萌发和生长具有抑制作用,对非靶标植物(黑莓、浆果)无毒副作用。以上结果表明,融合除草和抗菌活性的MOFs构建是一种很有应用前景的多功能农用化学品策略。

2.1.5 其他

除了孔径可调节、比表面积大和功能显著外,MOFs的发光性能也是一个常见的特性。在众多的MOFs中,铝基金属有机骨架(Al-MOFs)具有自发光特性^[46],有助于利用载体材料的荧光特性来观察载药体系在靶标中的传输和分布。以 Al^{3+} 为金属节点,2-氨基对苯二甲酸为有机链,Chen等^[47]采用微波辅助溶剂热法制备具有花椰菜状结构的荧光 NH_2 -Al-MIL-101,同时负载了噁菌酯(azoxystrobin, AZOX)和烯唑醇(diniconazole, Dini)骨架AZOX@Dini@ NH_2 -Al-MIL-101。释放试验结果表明,活性分子在一定pH下的溶解度越大,释放速率就越大。通过比较发现,AZOX和Dini累积释放达到最大值的时间与药物负载量密切相关。AZOX和Dini之间释放行为的差异可能归因于农药分子在释放介质中的溶解度。此外,LC₅₀以及抑制率表明,AZOX@Dini@ NH_2 -Al-MIL-101对水稻纹枯病具有协同增效作用。

γ -环糊精基MOFs(γ -CD-MOFs)被认为是一种绿色可再生材料,它作为多功能农药载体的应用研究较少。Chen等^[48]将阿维菌素(avermectin, AVM)负载到 γ -CD-MOFs(AVM- γ -CD-MOFs),负载量为20.41%。AVM- γ -CD-MOFs不仅表现出pH响应释放特性,而且AVM被包裹后在光照下具有光稳定性。通过提高过氧化物酶的活性,该载药体系可以促进棉花根茎的生长,提高叶绿素含量,在一定程度上降低了丙二醛含量。与AVM可湿性粉剂相比,AVM- γ -CD-MOF可湿性粉剂对柑橘全爪螨表现出更好的活性。

综上所述,不同金属节点和有机配体构成的纯MOFs负载农药后表现出了不同的释放性能和生物活性。此外,MOFs的不同结构可以选择性地响应病虫害微环境(pH、温度、酶活性等),从而构建具有智能响应特性的农药控制释放体系。

2.2 金属有机骨架复合物

MOFs与其他功能组分的复合可使材料的性能更加多样化,可赋予负载农药更多的释放性能和应用场景。因此,使用金属有机骨架复合物负载农药正受到越来越多的关注。

2.2.1 铁基金属有机骨架复合物

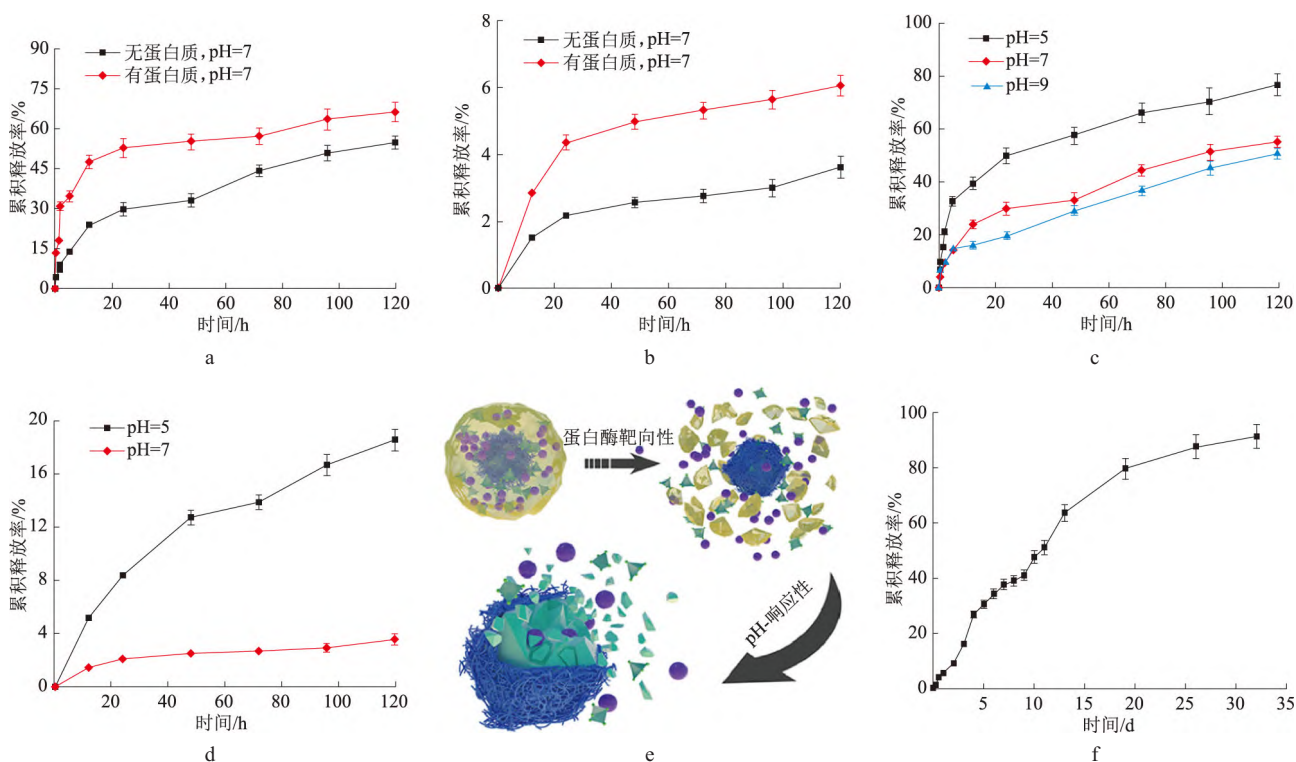
目前,在医药领域有许多刺激响应型纳米载药体系被报道,但都没有超过5种刺激因子,在农药领域多重响应载药体系更是少有报道。Dong等^[49]巧妙地以铁离子-单宁酸配合物作为MIL-101(Fe^{III})门控设计制备了戊唑醇MOFs载药体系,集成了7种(酸、

碱、过氧化氢、谷胱甘肽、磷酸盐、乙二胺四乙酸盐和光)刺激响应性能。同时该载药体系对水稻纹枯病和小麦纹枯病均有较好的抑制活性,对小麦白粉病有较好的防治效果,对小麦种子萌发、出苗和株高均有较高的安全性。

据报道,鳞翅目植食性害虫具有独特的碱性肠道(pH可达12),可作为生物触发因子来实现精准的杀虫剂输送^[50]。Gao等^[51]以MIL-101(Fe)为多孔芯材、二氧化硅为壳材、氯虫苯甲酰胺(chlorantraniliprole, CAP)为模型杀虫剂,成功构建了核壳纳米复合体CAP@MIL-101(Fe)@silica。核壳纳米结构可以防止CAP在环境中提前释放,在昆虫进食后才特异性释放。释放试验结果表明:在pH为10.0时,CAP@MIL-101(Fe)@silica在12 h内释放量超过50%;在pH为7.0和6.0时,24 h内分别释放了10.7%和14.3%的CAP。光稳定性试验结果表明,MIL-101(Fe)@silica复合物可以有效保护CAP的光降解。此外,MIL-101(Fe)和二氧化硅可以作为促进植物生长的铁源和硅源,与对照相比,MIL-101(Fe)@silica处理的白菜植株鲜重和干重分别提高了18.6%~19.6%和4.8%~17.7%。

2.2.2 锌基金属有机骨架复合物

非功能化的ZIF-8作为药物载体在长期持续释放方面存在一定的困难,因此,构建基于ZIF-8的复合材料是实现农用化学品利用效率最大化的有效策略。Liang等^[52]采用一锅法将杀菌剂咪鲜胺和2,4-二硝基苯甲酸(一种pH跃迁试剂)封装在ZIF-8纳米颗粒PD@ZIF-8中。光照下PD@ZIF-8中的pH跃迁试剂进行分子内激发态氢转移时,可以降低环境pH。释放试验结果表明,PD@ZIF-8在紫外光照射下(365 nm),咪鲜胺的释放量为 $(63.4 \pm 3.5)\%$,而在黑暗条件下,其释放量仅为 $(13.7 \pm 0.8)\%$ 。Ma等^[53]构建了蛋白酶触发的pH响应型MOFs复合物(DNF@ZIF-8@PMMA/zein),用于害虫管理和供给微量营养元素。在pH为7.0时,蛋白酶催化120 h后,呋虫胺(dinotefuran, DNF)和 Zn^{2+} 的累积释放量分别达到66.4%和6.1%,分别是无蛋白酶催化的1.2倍和1.7倍。在pH为5.0、7.0和9.0时,120 h后累积释放的DNF分别为76.5%、54.9%和50.7%。与pH 7.0时相比,pH为5.0时释放的 Zn^{2+} 总量也显著增加。以上结果表明,ZIF-8在酸性条件下分解,可以实现内部DNF和 Zn^{2+} 的pH敏感释放(图3)。



注:蛋白酶对MOFs复合物中DNF(a)和 Zn^{2+} 释放行为的影响(b);pH对MOFs复合物中DNF(c)和 Zn^{2+} (d)释放行为的影响(不含蛋白酶);MOFs复合物的可能释放机制(e);MOFs复合物中的DNF在土壤中的释放行为(f)^[53]。

图3 MOFs复合物释放机制及其释放行为影响因素

此外,盆栽培养35 d后,与对照相比,MOFs复合物处理的平均苗高、根长、鲜重和干重分别提高了18.44%、3.84%、20.12%和29.69%,说明 Zn^{2+} 从载体中有效释放,对玉米生长产生促进作用。与游离的DNF相比,MOFs复合物杀虫效果提高了33.3%,温室培养14 d后的杀虫效果提高了40.1%。生物安全性评价表明,MOFs复合物对玉米萌发安全。

具有环保性、可生物降解性和持久性特点的除草剂复合膜为可持续除草剂发展提供了新的机遇。Lee等^[54]通过恒温水浴振荡法使用多孔MOF-5吸附莠去津(atrazine, AT),结合可生物降解聚乙烯醇/淀粉(PVA/ST)材料,利用静电纺丝技术形成除草剂双重输送体系AT@MOF-5/PVA/ST,可减少除草剂潜在的径流和淋溶风险,并起到植物增温保湿作用。系统研究了复合膜的药物吸附性能(时间、初始浓度、温度)和释放性能,在最佳条件下,MOF-5对莠去津的吸附率为60.12%。释放试验结果表明,AT@MOF-5/PVA/ST复合膜的缓释效果较好,AT累积释放率约为50%,持续15 h,释放行为符合零级动力学模型。

鉴于植物病原菌对常用杀菌剂的抗药性,以及农药对生态环境的潜在威胁,迫切需要一种既能有效杀灭病原体,又不会产生抗药性和环境危害的抑菌方法。在MOF(HKUST-1)笼中加入光敏剂(5,10,15,20-四(1-甲基-4-吡啶基)卟啉四(对甲苯磺酸盐),TMPyP),一锅法构建了卟啉金属有机骨架纳米复合材料(PS@MOF),见图4^[55]。结果表明,制备的PS@MOF对光敏剂的负载率约为12%(质量分数),在体外对3种植物病原真菌和2种细菌具有优异的光动力杀菌活性,及广谱杀菌活性。同时,对黄瓜和大白菜的安全性以及洋葱的染色体畸变试验表明,PS@MOF无遗传毒性,对植物安全。因此,卟啉MOFs在可持续植物病害管理的替代和有效的新型杀菌剂研究方面显示出巨大的潜力。

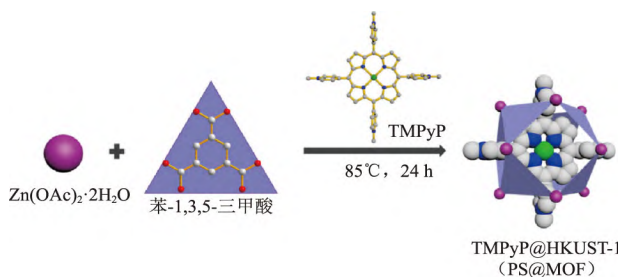


图4 TMPyP@HKUST-1 (PS@MOF) 的制备及结构示意图^[55]

2.2.3 铅基金属有机骨架复合物

铅基金属有机骨架(Zr-MOFs)吸收能力强、稳

定性好、生物安全性高,是农药的理想载体。此外,MOFs材料的骨架会在特定的离子中坍塌,例如,UiO-66会在磷酸盐溶液中逐渐分解。因此,制备铅基金属有机骨架复合材料,有望满足智能化控释的需求。

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)是一种温度敏感聚合物,当温度高于低临界溶液温度时,PNIPAm的结构会发生变化,聚合物链会收缩,导致纳米颗粒的崩解。Wan等^[56]报道了一种基于PNIPAm修饰且负载茚虫威(indoxacarb, IDC)的UiO-66-(COOH)₂温度响应农药控释体系IDC@UiO-66-(COOH)₂-PNIPAm。UiO-66-(COOH)₂具有较大的比表面积和优异的吸收能力,对IDC具有较高的负载率(78.69%)。与游离IDC的突释不同,IDC@UiO-66-(COOH)₂-PNIPAm表现出温度响应的可控释放行为,高温释放快,可将IDC持续释放到介质中,并长时间保持有效浓度。与IDC原药相比,该控释体系对于草地贪夜蛾具有良好的杀虫活性,对玉米种子萌发和幼苗生长无显著影响。

磁性MOFs很少作为可回收的农药负载体系进行研究,以往的研究主要集中在吸附、富集和催化降解环境污染物应用方面。选择 Fe_3O_4 作为磁芯,并用聚多巴胺(polydopamine, PDA)和UiO-66包封,最终形成纳米复合材料 Fe_3O_4 @PDA@UiO-66^[57]。吡虫啉(imidacloprid, IMD)被负载到纳米复合材料后表现出缓释行为。同时,在IMI@ Fe_3O_4 @PDA@UiO-66释放完IMI后,大约95%的 Fe_3O_4 @PDA@UiO-66可以通过磁铁从溶液中回收,有利于减少载体和残留农药对生态系统的危害。生物活性研究表明,IMI@ Fe_3O_4 @PDA@UiO-66的杀虫活性与商品化制剂相当。

综上所述,MOFs复合物由于结合多种材料的优点,在农药负载方面显示出独特优势。基于Fe-MOFs复合材料构建多重环境因子响应缓释平台,可满足智能控释和持续释放的需求。此外,含有磁性材料的MOFs复合物可以减少载体和残留农药对生态系统的危害,有利于可持续农业的发展。

3 总结与展望

吸附法成本低、操作简单温和,是去除农药最有前景的方法之一。MOFs由于其具有较大的比表面积、多种几何形状、易功能化和可调节孔隙率等优点,已经成为具有开发前景的农药吸附剂。在不同类型MOFs材料的吸附过程中起着关键作用的是功

能化有机链、金属节点、配位不饱和位点、氢键、配位键、范德华力等^[58]。MOFs中金属节点的多样性为吸附不同类型的农药提供了多种选择。例如,配位不饱和和金属位点(或开放金属位点)可以用于结合(或配位)特定结构的农药(如草甘膦)^[31]。采用双金属有机骨架复合材料的综合性能高于单金属有机骨架材料^[59]。此外,MOFs材料的多功能性可以通过简单的修饰或功能化来实现,从而使这些材料具有广泛的适用性。因此,MOFs将是未来环境修复领域最具开发潜力和产业化前景的绿色吸附剂之一。值得注意的是,研究者已经针对MOFs粉状性质给其工业应用造成的主要障碍,小尺寸容易结块且不易回收而造成的环境污染等问题给出了建设性的意见^[5]。在未来的研究中,应考虑如何更高效、安全地利用MOFs吸附环境中的农药,而不造成新的环境污染。

农药控制释放技术提供了开发农药新剂型的机会,其通过提高农药的功效率和安全性来改善农药的性能。因此,在农药载药体系的研制过程中,环境影响始终与农药负载载体的制备和分解有关^[60]。当前MOFs载药体系具有5个特点:①实现环保性。一方面减少使用有毒有机试剂和有毒金属节点,另一方面考虑载药体系对环境的影响^[45, 61]。②适用于农业环境的多重环境因子响应缓释平台。根据靶标的微环境,将装载的MOFs纳入不同的配方、复合材料和基质中,以创建适用于pH、微生物和光照等因素存在的缓控释载药体系。③制备多靶点材料。一种配方具有多种作用,并且材料的设计基于低成本和反应物环保性^[45]。④构建营养功能载体。考虑植物所需的微量营养元素(如Fe、Zn等)进行载体的构建。⑤纳米化。纳米农药已经成为农药剂型研发的前沿领域,通过纳米技术和纳米材料设计构建多种智能、靶向的纳米农药缓控释体系^[62]。然而,目前大多数关于控释农药的研究只关注室内模拟环境介质中的缓释行为,如磷酸盐缓冲液^[42]。虽然已经开发出许多具有优异室内缓释性能的控释农药,但控释农药在环境中的性能远低于预期,大大缩短了实际应用中害虫防治的有效时间。同时,目前的载药体系在短期内对植物相对安全,但其长期毒性以及载药体系对土壤中的其他微生物群落的影响,仍需进一步探讨以验证其环境安全性。此外,结晶粉末形式很难应用在实际生产中,应考虑开发更多适用于大田应用的剂型。未来应大力发展绿色、工艺简单且低成本的合成技术以大规模制备MOFs材料,并实际应用于农业生产中。

参考文献

- [1] RAY D K, MUELLER N D, WEST P C, et al. Yield trends are insufficient to double global crop production by 2050[J]. Plos One, 2013, 8(6): e66428.
- [2] TUDI M, DANIEL R H, WANG L, et al. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment[J]. Int J Environ Res Public Health, 2021, 18(3): 1112.
- [3] WAN N F, JI X Y, JIANG J X, et al. An eco-engineering assessment index for chemical pesticide pollution management strategies to complex agro-ecosystems[J]. Ecol Eng, 2013, 52: 203-210.
- [4] GOULD F, BROWN Z S, KUZMA J. Wicked evolution: can we address the sociobiological dilemma of pesticide resistance[J]. Science, 2018, 360(6390): 728-732.
- [5] FARHA O K, ERYAZICI I, JEONG N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(36): 15016-15021.
- [6] CHEN Z, JIANG H, LI M, et al. Reticular chemistry 3.2: typical minimal edge-transitive derived and related nets for the design and synthesis of metal-organic frameworks[J]. Chem Rev, 2020, 120(16): 8039-8065.
- [7] ROJAS S, RODRIGUEZ-DIEGUEZ A, HORCAJADA P. Metal-organic frameworks in agriculture[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 16983-17007.
- [8] MAHMOUD L A M, DOSREIS A, CHEN X, et al. Metal-organic frameworks as potential agents for extraction and delivery of pesticides and agrochemicals[J]. ACS Omega, 2022, 7(50): 45910-45934.
- [9] 戚晨雨, 周杰, 张耀伟, 等. 金属有机框架材料纳米载体的制备及其在农药缓控释中的研究进展[J]. 农药学报, 2023, 25(1): 51-61.
- [10] WANG C Y, QIN J C, YANG Y W. Multifunctional metal-organic framework (MOF)-based nanoplatforams for crop protection and growth promotion[J]. J Agric Food Chem, 2023, 71(15): 5953-5972.
- [11] 陈慧萍, 曹立冬, 许春丽, 等. 金属有机骨架材料用于农药吸附和负载的研究进展[J]. 现代农药, 2021, 20(1): 13-18; 25.
- [12] SANKARARAMAKRISHNAN N, SHARMA K A, SANGHI R. Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India[J]. Environ Int, 2005, 31(1): 113-120.
- [13] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [14] AHMAD K, NAZIR M A, QURESHI A K, et al. Engineering of zirconium based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) as efficient

- adsorbents[J]. Mater Sci Eng B, 2020, 262: 114766.
- [15] ASHOURI V, GHALKHANI M, ADIB K, et al. Synthesis and shaping of Zr-Uio-66 MOF applicable as efficient phosalone adsorbent in real samples[J]. Polyhedron, 2022, 215: 115653.
- [16] GONZALEZ L, CARMONA F J, PADIAL N M, et al. Dual removal and selective recovery of phosphate and an organophosphorus pesticide from water by a Zr-based metal-organic framework [J]. Mater Today Chem, 2021, 22: 100596.
- [17] DIAB K E, SALAMA E, HASSAN H S, et al. Bio-zirconium metal-organic framework regenerable bio-beads for the effective removal of organophosphates from polluted water[J]. Polymers, 2021, 13: 3869.
- [18] RODRIGUEZ-CASTILLO G, MOLINA-RODRIGUEZ M, CAMBRONERO-HEINRICH S J C, et al. Simultaneous removal of neonicotinoid insecticides by a microbial degrading consortium: detoxification at reactor scale[J]. Chemosphere, 2019, 235: 1097-1106.
- [19] YANG Y, MA X, YANG C, et al. Eco-friendly and acid-resistant magnetic porous carbon derived from ZIF-67 and corn stalk waste for effective removal of imidacloprid and thiamethoxam from water[J]. Chem Eng J, 2022, 430: 132999.
- [20] RODRIGUES A C M, HENRIQUES J F, DOMINGUES I, et al. Behavioural responses of freshwater planarians after short-term exposure to the insecticide chlorantraniliprole[J]. Aquat Toxicol, 2016, 170: 371-376.
- [21] XIAO Y, CHEN C, WU Y, et al. Water-stable Al-TCPP MOF nanosheets with hierarchical porous structure for removal of chlorantraniliprole in water[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2021, 324: 111272.
- [22] KONWICK B J, GARRISON A W, AVANTS J K, et al. Bioaccumulation and biotransformation of chiral triazole fungicides in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)[J]. Aquat Toxicol, 2006, 80(4): 372-381.
- [23] SHADMEHR J, SEDAGHATI F, ZEINALI S. Efficient elimination of propiconazole fungicide from aqueous environments by nanoporous MIL-101(Cr): process optimization and assessment[J]. Int J Environ Sci Technol, 2021, 18(10): 2937-2954.
- [24] ABU T B J, CHOUMAN A, JONDERIAN A, et al. Metal-organic framework-74 for ultratrace arsenic removal from water: experimental and density functional theory studies[J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1(7): 3283-3292.
- [25] WANG L J, DENG H, FURUKAWA H, et al. Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8, and 10 different metals[J]. Inorg Chem, 2014, 53(12): 5881-5883.
- [26] KIM S, MUHAMMAD R, SCHUETZENDUEBE P, et al. Hybrids of Pd nanoparticles and metal-organic frameworks for enhanced magnetism[J]. J Phys Chem Lett, 2021, 12(19): 4742-4748.
- [27] LU Z H, TIAN Q, ZHOU D D, et al. Magnetic MXene based metal organic frameworks composites: synthesis, characterization and application[J]. J Environ Chem Eng, 2022, 10(3): 108037.
- [28] WU Z, HE X, XUE Y, et al. Cyclodextrins grafted MoS₂/g-C₃N₄ as high-performance photocatalysts for the removal of glyphosate and Cr (VI) from simulated agricultural runoff[J]. Chem Eng J, 2020, 399: 125747.
- [29] SARKER M, AHMED I, JHUNG S H. Adsorptive removal of herbicides from water over nitrogen-doped carbon obtained from ionic liquid@ZIF-8[J]. Chem Eng J, 2017, 323: 203-211.
- [30] HUANG H, LI J R, WANG K, et al. An in situ self-assembly template strategy for the preparation of hierarchical-pore metal-organic frameworks[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8847.
- [31] TAO Y, FANG F, LV Q, et al. Highly efficient removal of glyphosate from water by hierarchical-pore Uio-66: selectivity and effects of natural water particles[J]. J Environ Manage, 2022, 316: 115301.
- [32] LIN J, HE S, WANG X, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by a novel Mg(OH)₂/ZrO₂ composite: adsorption behavior and mechanism[J]. Colloids Surf A, 2019, 561: 301-314.
- [33] LUO X, WANG C, HUANG G, et al. Bio-inspired chitosan aerogel decorated with MOF-on-COF heterostructure hybrid as recyclable scavenger of herbicides in water[J]. Sep Purif Technol, 2022, 298: 121616.
- [34] KONG X, DENG H, YAN F, et al. Mapping of functional groups in metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6148): 882-885.
- [35] YANG C, XIA Y. Trifluoromethyl-modified hierarchical nanoporous metal-organic framework nanoparticles for adsorption of fluorine-containing pesticides[J]. ACS Appl Nano Mater, 2022, 5(4): 5268-5277.
- [36] MONDOL M M H, JHUNG S H. Adsorptive removal of pesticides from water with metal-organic framework-based materials [J]. Chem Eng J, 2021, 421: 129688.
- [37] ABDELHAMEED R M, ABDELHAMEED R E, KAMEL H A. Iron-based metal-organic-frameworks as fertilizers for hydroponically grown phaseolus vulgaris[J]. Mater Lett, 2019, 237: 72-79.
- [38] SHAN Y P, CAO L D, MUHAMMAD B, et al. Iron-based porous metal-organic frameworks with crop nutritional function as carriers for controlled fungicide release[J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 566: 383-393.
- [39] ZHAO P Y, CAO L D, WANG C J, et al. Metabolic pathways reveal the effect of fungicide loaded metal-organic frameworks on the growth of wheat seedlings[J]. Chemosphere, 2022, 307: 135702.
- [40] MANAF A, RAHEEL M, SHER A, et al. Interactive effect of zinc fertilization and cultivar on yield and nutritional attributes of canola (*Brassica napus* L.)[J]. J Soil Sci Plant Nutr, 2019, 19(3): 1153-1163.

- 671-677.
- [41] YAN L, CHEN X, WANG Z, et al. Size controllable and surface tunable zeolitic imidazolate framework-8-poly (acrylic acid sodium salt) nanocomposites for pH responsive drug release and enhanced in vivo cancer treatment[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9 (38): 32990-33000.
- [42] REN L R, ZHAO J N, LI W J, et al. Site-specific controlled-release imidazolate framework-8 for dazomet smart delivery to improve the effective utilization rate and reduce biotoxicity[J]. J Agric Food Chem, 2022, 70(20): 5993-6005.
- [43] LIANG W L, CHENG J L, ZHANG J D, et al. pH-responsive on-demand alkaloids release from core-shell ZnO@ZIF-8 nanosphere for synergistic control of bacterial wilt disease[J]. ACS Nano, 2022, 16: 2762-2773.
- [44] ZHANG X, TANG X, ZHAO C, et al. A pH-responsive MOF for site-specific delivery of fungicide to control citrus disease of *Botrytis cinerea*[J]. Chem Eng J, 2022, 431: 133351.
- [45] SIERRA-SERRANO B, GARCIA-GARCIA A, HIDALGO T, et al. Copper glufosinate-based metal-organic framework as a novel multifunctional agrochemical[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(30): 34955-34962.
- [46] YIN H Q, YANG J C, YIN X B. Ratiometric fluorescence sensing and real-time detection of water in organic solvents with one-pot synthesis of Ru@MIL-101(Al)-NH₂[J]. Anal Chem, 2017, 89(24): 13434-13440.
- [47] CHEN H P, SHAN Y P, CAO L D, et al. Enhanced fungicidal efficacy by Co-delivery of azoxystrobin and diniconazole with cauliflower-like metal-organic frameworks NH₂-Al-MIL-101 [J]. Int J Mol Sci, 2021, 22(19): 10412.
- [48] CHEN H P, SHAN Y P, XU C L, et al. Multifunctional γ -cyclodextrin-based metal-organic frameworks as avermectins carriers for controlled release and enhanced acaricidal activity[J]. ACS Agric Sci Technol, 2023, 3: 190-202.
- [49] DONG J, CHEN W, FENG J, et al. Facile, smart, and degradable metal-organic framework nanopesticides gated with Fe-III-tannic acid networks in response to seven biological and environmental stimuli[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(16): 19507-19520.
- [50] WANG S, MA Q, WANG R, et al. Preparation of sodium alginate-poly (vinyl alcohol) blend beads for base-triggered release of dinotefuran in *Spodoptera litura* Midgut[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2020, 202: 110935.
- [51] GAO Y, LIANG Y, ZHOU Z, et al. Metal-organic framework nanohybrid carrier for precise pesticide delivery and pest management[J]. Chem Eng J, 2021, 422: 130143.
- [52] LIANG W L, XIE Z G, CHENG J L, et al. A light-triggered pH-responsive metal-organic framework for smart delivery of fungicide to control sclerotinia diseases of oilseed rape[J]. ACS Nano, 2021, 15: 6987-6997.
- [53] MA S, WANG Y J, YANG X P, et al. MOF hybrid for long-term pest management and micronutrient supply triggered with protease [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(15): 17783-17793.
- [54] LEE S, WANG G, JI N, et al. Synthesis, characterizations and kinetics of MOF-5 as herbicide vehicle and its controlled release in PVA/ST biodegradable composite membranes [J]. Z Anorg Allg Chem, 2022, 648(9): e202100252.
- [55] TANG J, TANG G, NIU J, et al. Preparation of a porphyrin metal-organic framework with desirable photodynamic antimicrobial activity for sustainable plant disease management[J]. J Agric Food Chem, 2021, 69(8): 2382-2391.
- [56] WAN M H, SONG S J, FENG W L, et al. Metal-organic framework (UiO-66)-based temperature-responsive pesticide delivery system for controlled release and enhanced insecticidal performance against *Spodoptera frugiperda*[J]. ACS Appl Bio Mater, 2022, 5(8): 4020-4027.
- [57] MENG W, GAO Y, TIAN Z, et al. Fe₃O₄ magnetic cores coated with metal-organic framework shells as collectable composite nanoparticle vehicles for sustained release of the pesticide imidacloprid[J]. ACS Appl Nano Mater, 2021, 4(6): 5864-5870.
- [58] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review[J]. J Hazard Mater, 2013: 244-245; 444-456.
- [59] ZHOU D D, LU Z H, CHEN M, et al. A novel magnetic double mof composite is synthesized for removing azole fungicides economically and efficiently[J]. Appl Surf Sci, 2022, 594: 153441.
- [60] YE Z, GUO J J, WU D W, et al. Photo-responsive shell cross-linked micelles based on carboxymethyl chitosan and their application in controlled release of pesticide[J]. Carbohydr Polym, 2015, 132: 520-528.
- [61] WANG Y J, MA S, YANG X, et al. Facile synthesis of the dual pesticide-loaded metal-organic framework hybrid for pH-responsive release[J]. ACS Agric Sci Technol, 2022, 6: 1267-1275.
- [62] 曹立冬, 赵鹏跃, 曹冲, 等. 纳米农药的研究进展及发展趋势[J]. 现代农药, 2023, 22 (2): 1-10.

(编辑:顾林玲)

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价:120元/年

编辑部电话:025-86581148 QQ:906491600 联系人:靳红华