

◆ 综述与进展 ◆

# 纳米农药的分类及研究现状

师正浩

(黑龙江省农业科学院植物保护研究所, 哈尔滨 150086)

**摘要:** 随着纳米技术在交叉学科领域的深入发展, 该技术在植物保护领域也取得了突破性进展, 为实现农药减施增效、绿色防控目标提供了新途径。梳理了目前主要的纳米农药剂型、纳米载药系统的特点, 及其制剂在实际应用中的效果, 总结了纳米农药发展中存在的问题, 以期为今后纳米农药的研究、使用和推广提供参考。

**关键词:** 纳米农药; 纳米材料; 纳米制剂; 纳米载药系统; 研究

中图分类号: TQ 450.1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2024.03.006

## Classification and research status of nanopesticides

SHI Zhenghao

(Plant Protection Research Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China)

**Abstract:** With the in-depth development of nanotechnology in interdisciplinary fields, it had also made breakthrough progress in the field of plant protection, especially providing a new way to achieve the goals of reducing pesticide application, increasing efficiency, and green prevention and control. The characteristics of nanopesticide formulations, nano drug delivery systems, and their control effects in practical application were reviewed. The problems in the development of nanopesticides were summarized, with the aim of providing reference for the future research, use, and promotion of nanopesticides.

**Key words:** nanopesticide; nanomaterial; nanopesticide formulation; nano drug delivery system; research

农药在病虫害防控中发挥着至关重要的作用, “十四·五”以来, 农业农村部提出“虫口夺粮”保丰收和农药减量化有机统一, 加快推广绿色防控产品和技术, 持续推进农药减量化。鼓励发展水基化、纳米化、超低容量、缓释制剂等新型高效低风险农药, 以降低化学药剂用量, 提升病虫害防控效率, 治理有害生物抗药性。

农药在实际应用过程中防治效果和利用率受到原药理化性质和剂型的制约, 且环境条件、界面性质、施药器械会造成农药飘移、弹跳、淋溶等现象, 使农药防效和利用率降低<sup>[1-2]</sup>。研究表明, 农药在施用过程中通过各种途径进入到生态环境的比例为50%~70%, 有效利用率仅为20%~30%<sup>[3]</sup>。由于新型农药化合物的研发难度逐渐增大, 通过新剂

型加工技术提高农药性能、充分发挥有效成分的生物活性与效能, 已成为实现农药减施增效的重要途径。

目前, 利用纳米材料与技术发展新型纳米农药, 是应用领域研究热点之一。纳米技术多学科交叉融合的优势使其在农业领域发展迅猛, 突破了诸多传统农业生产的技术瓶颈, 为绿色农业发展提供了强有力的技术支撑。纳米农药能够显著提高药剂有效成分的生物活性、利用率, 延长持效期, 减少农药流失和残留, 进而降低农药施用量和施用频率。发展纳米农药对于缓解我国当前的农药残留与环境污染问题, 保障国家粮食、食品与生态安全, 促进农药产业可持续发展至关重要。本文从纳米农药分类、研究进展、应用现状进行论述, 并对纳米农药发

收稿日期: 2023-11-28

基金项目: 黑龙江省植物保护研究所青年基金项目(zbsqn2023-1)

作者简介: 师正浩(1994—), 男, 哈尔滨人, 硕士, 研究实习生, 主要从事农药学研究。E-mail: 253373812@qq.com

展进行展望,阐明纳米农药在绿色农业发展中的重要作用与潜力。

纳米农药通常可分为两类:(1)以具有杀虫抗菌功能的无机纳米粒子为主的纳米农药,例如纳米银抗菌剂、纳米二氧化硅杀虫剂;(2)借助纳米制备技术和纳米载体得到的纳米农药。利用纳米加工技术可将原药粒径缩小至纳米级,包括微乳剂(microemulsion)、纳米乳(nanoemulsion)、纳米分散体(nanodispersion)等。纳米农药载体则是通过黏附、偶联、包囊、镶嵌等方式装载药剂活性物质,形成纳米载药体系,实现靶向递药的目的,常用的纳米载体材料包括二氧化硅、无机碳材料、高分子聚合物等,可制备纳米微囊(nanocapsule)、纳米微球(nanosphere)、纳米胶束(nanomicelle)、纳米凝胶(nanogel)以及静电纺丝纳米纤维(electrospun nanofiber)等农药剂型。

## 1 纳米材料

### 1.1 纳米银颗粒

纳米银(silver nanoparticles, AgNPs)因其杀菌活性强、持效期长、不易产生抗药性等特点,在防控植物病害方面起到重要作用<sup>[4]</sup>。AgNPs对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌杀菌效果显著<sup>[5]</sup>,在防治植物细菌病害方面具有良好的应用前景。AgNPs的杀菌机理主要表现在两方面:(1)在静电作用下,AgNPs与病原菌细胞壁蛋白结合,导致病原菌细胞膜和细胞壁受损,AgNPs进入细胞后损害其生物分子结构,如蛋白质和DNA,病原菌进而死亡<sup>[6-7]</sup>;(2)AgNPs引起活性氧(ROS)积累,积聚的ROS会破坏病原菌的细胞壁、蛋白质、脂质、DNA,最后致使病原菌死亡<sup>[8]</sup>。董玉昕等<sup>[9]</sup>发现AgNPs能降低甜瓜病情指数,显著提高甜瓜抗白粉病能力。甜瓜叶片中的氧化物酶(POD)、超氧化物歧化酶(SOD)等保护酶在AgNPs处理后活性显著提高,表明AgNPs能够使植物细胞产生氧化胁迫效应,植物体通过提高保护酶活性,减小或避免氧化胁迫伤害,同时保持植物体代谢平衡、细胞结构完整等。

### 1.2 纳米二氧化钛颗粒

纳米二氧化钛颗粒(TiO<sub>2</sub> NPs)具有量子尺寸效应,表现出高比表面积、高密度表面晶格缺陷及高表面能的优势,结合优异的光催化性和亲水性,使其在防治病虫害、净化环境等领域应用广泛<sup>[10]</sup>。Senbill等<sup>[11]</sup>研究发现,TiO<sub>2</sub> NPs和纳米氧化锌颗粒(ZnO NPs)处理能够使二斑叶螨的产卵率和卵孵化

率显著降低;TiO<sub>2</sub> NPs和ZnO NPs分别处理二斑叶螨24 h后,二斑叶螨种群最高死亡率分别为92.4%和90.0%,对照阿维菌素处理的死亡率为98.4%;TiO<sub>2</sub> NPs和ZnO NPs对二斑叶螨的LC<sub>50</sub>分别为5.82和7.09 mg/L,阿维菌素处理72 h后的LC<sub>50</sub>为4.90 mg/L。此外,TiO<sub>2</sub> NPs和ZnO NPs对二斑叶螨的植物寄主以及捕食性天敌毒性较小。Shyam-Sundar等<sup>[12]</sup>采用TiO<sub>2</sub> NPs处理埃及伊蚊和斜纹夜蛾2龄幼虫,得到TiO<sub>2</sub> NPs的LC<sub>50</sub>和LC<sub>90</sub>分别为458.79和531.01 mg/L,且TiO<sub>2</sub> NPs的杀虫活性与浓度成正相关,当质量浓度达到900 mg/L时幼虫死亡率最高,分别为96%和94%;不同浓度TiO<sub>2</sub> NPs处理下,埃及伊蚊和斜纹夜蛾幼虫的 $\alpha$ -酯酶、 $\beta$ -酯酶和谷胱甘肽-S-转移酶等解毒酶活性增加。另一方面,与化学杀虫剂对非靶标生物造成的高致死率相比,TiO<sub>2</sub> NPs对非靶标生物如华丽巨蚊、蚯蚓、葡萄球菌致死率较低。

### 1.3 纳米二氧化硅颗粒

纳米二氧化硅颗粒(SiO<sub>2</sub> NPs)既能单独用作杀虫剂,也可作为杀虫剂的载体。现有研究表明,SiO<sub>2</sub> NPs粒径越小,对昆虫的穿透力及毒性越强。当作用于昆虫体表时,SiO<sub>2</sub> NPs会阻碍昆虫色素沉积并破坏昆虫角质层,使其丧失保水功能,进而导致害虫死亡,是防治仓储害虫中常用的物理方法<sup>[13]</sup>;而作用于昆虫体内时,SiO<sub>2</sub> NPs会诱导昆虫发生免疫反应并改变基因表达,导致昆虫体内蛋白质、脂质和碳水化合物代谢紊乱,具有损害昆虫发育和繁殖的细胞毒性<sup>[14]</sup>。目前SiO<sub>2</sub> NPs作为纳米农药载体应用较为广泛,介孔二氧化硅纳米颗粒(mesoporous silica nanoparticles, MSNs)的负载量可达普通二氧化硅的10倍,因其生物相容性良好,孔结构和尺寸可调,比表面积较大,常用于杀菌剂的装载,实现药剂的靶向输送与缓控释放<sup>[15]</sup>。

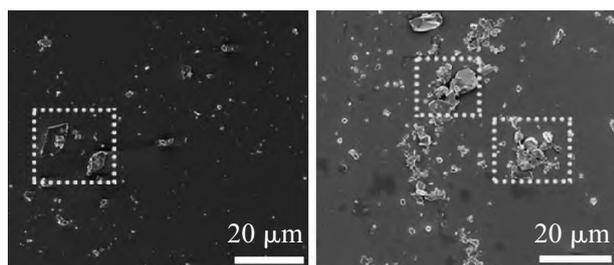
## 2 纳米制剂及纳米载体

### 2.1 纳米制剂

#### 2.1.1 微乳剂

微乳剂的主要成分为液态农药、表面活性剂、水、稳定剂等,为热力学经时稳定分散体系。微乳剂外观近似于透明或微透明液体,以水为介质,有机溶剂用量少,更具环保性;其不易燃爆的特性对于生产、运输及存储更为安全<sup>[16]</sup>。微乳剂分散度极高,达到微细化程度,农药粒径可低至10~100 nm;水分散性高、粒径小的优点使其对靶标附着力更好、穿透性更强<sup>[17]</sup>。郑晓斌等<sup>[18]</sup>发现5%甲氨基阿维菌素苯

甲酸盐微乳剂(图1A)防治葱蓟马具有较好的速效性和持效性,3~14 d防效均在90%以上;与传统剂型相比,在相同或更低剂量下,微乳剂的防效更好。杨东升<sup>[19]</sup>构建难溶性杀虫剂的纳米载药系统,并对其表征及药效进行评价,发现高效氯氰菊酯微乳剂(图1B)在疏水性水稻和甘蓝叶片表面的接触角分别为108°和91°,在亲水性黄瓜叶片表面的接触角为55°,均低于对照剂型接触角。接触角体现了药液在靶标表面的附着能力和铺展特性,较小的接触角说明微乳剂在作物表面具有更好的润湿和铺展性能。此外,高效氯氰菊酯微乳剂对桃蚜的LC<sub>50</sub>分别为2种对照药剂的53%和69%,说明微乳剂相比常规剂型防效更好。



A 5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微乳剂

B 高效氯氰菊酯微乳剂

图1 2种微乳剂扫描电镜图

### 2.1.2 纳米乳

纳米乳是在表面活性剂等助剂的作用下,药剂在水溶液中形成胶团,能够显著提升不溶或微溶于水的药剂可溶性,形成热力学稳定、各向同性、均匀的溶液。纳米乳为热力学相对稳定分散体系<sup>[20]</sup>。纳米乳粒径的界定尚未统一,一般被认定为在20~200 nm之间,也有观点认为其粒径在20~500 nm之间<sup>[21]</sup>。虽然纳米乳和微乳剂在粒径尺寸有交集,但在药剂颗粒结构与热力学稳定性方面具有明显区别<sup>[22]</sup>。纳米乳独特的理化性质使药剂具有高穿透性和渗透性,能够促进植物对药剂的吸收和转运;提高药剂的水分散性,形成较低的表面张力和较好的润湿性,提升农药的附着性和生物利用率<sup>[23]</sup>。Mishra等<sup>[24]</sup>制备的氯氰菊酯纳米乳剂对三带喙库蚊、埃及伊蚊幼虫和蛹的LC<sub>50</sub>分别为0.038、0.047 mg/L和0.049、0.063 mg/L,均显著低于常规剂型,体现出纳米乳剂的高效性,并且对非靶标生物的安全性较高。Qin等<sup>[25]</sup>研究发现高效氯氰菊酯纳米乳液粒径为50~150 nm,最大载药量可达40.9%,包封率为90%。得益于纳米乳剂型的表面张力低、与叶片表面相互作用强的特性,高效氯氰菊酯纳米乳在多种环境

下均具有很高的稳定性,并在叶片上表现出更强的缓释性和黏附性。Wei等<sup>[26]</sup>发现甲氰菊酯纳米乳相比于乳油,其液滴在玉米叶片上表现出更小的接触角和更强的黏附力,并且甲氰菊酯纳米乳对棉铃虫幼虫的LC<sub>50</sub>更低。总的来说,纳米乳使农药的防效和利用率及对环境友好性得到了提高,降低了农药对作物细胞的毒性。

### 2.1.3 纳米分散体

纳米分散体是将难溶于水的药剂通过纳米加工技术制成纳米级别的颗粒,粒径通常在50~200 nm,能够在水中分散形成混悬剂<sup>[27]</sup>。纳米分散体的粒径小且比表面积大,不含有机溶剂,能最大程度避免对环境的破坏,同时克服液体制剂的不稳定性<sup>[28]</sup>。根据分散状态可将纳米分散体分为纳米水分散体和纳米固态分散体。章文翔等<sup>[29]</sup>利用阿维菌素具有2个活性羟基的特性,设计合成了一种具有阿维菌素结构单元的阴离子型聚氨酯分散剂,将其溶于水中制备成阿维菌素纳米水分散体。研究发现,随着羧基含量的增加,分散体粒径逐渐减小,并且适当控制分子量能改善分散剂的分散能力。透射电镜显示分散体粒子具有近似球形的形貌,粒径为20~40 nm,且具有较高的离心稳定性和稀释稳定性。Bo等<sup>[28]</sup>采用自乳化固化技术制备的阿维菌素B<sub>2</sub>固体纳米分散体平均粒径、表面张力和在甘蓝叶上的接触角分别为35.3 nm、36.6 mN/m和58°。研究发现纳米分散体制剂对小菜蛾和根结线虫的毒性是常规水乳剂和水分散粒剂的1.7倍以上;对于叶面喷施型农药,药剂的生物利用率与润湿性呈正相关,与表面张力和接触角呈负相关。Wang等<sup>[30]</sup>采用自分散法制备高效氯氰菊酯固体纳米分散体,平均粒径为(32.7±1.1) nm,与商业化制剂相比,纳米分散体表现出更好的分散性、润湿性和稳定性,尤其是提高了药剂的生物利用率,展现出纳米分散体在农业生产和环境保护方面的广阔应用前景。

## 2.2 纳米载体

### 2.2.1 无机载体

无机纳米农药载体主要包括MSNs、氧化石墨烯(graphene oxide, GO)和黏土矿物等。MSNs毒性低、化学稳定性和热稳定性好,并且具有多功能性和尺寸可调性等独特优势,能够提升药效和生物安全性,已广泛应用于药物负载领域,是理想的缓释剂载体<sup>[31]</sup>。Feng等<sup>[32]</sup>利用一锅法(one-pot method)制备了负载阿维菌素的MSNs,携带药物的MSNs显示出规则的球形且载药量较高,可达46.3%。MSNs对负

载药物具有良好的保护作用,阿维菌素暴露于自然环境时容易发生光解,自然光下5 d降解率为42.7%,9 d降解率为58.6%,而MSNs负载的阿维菌素在自然光下5 d降解率只有10.9%,9 d降解率为16.0%,MSNs负载使阿维菌素的降解速率降低至30%以下;施用后发现MSNs负载的阿维菌素对小菜蛾的速效性弱于阿维菌素水乳剂,但表现出更好的缓释作用,药后15 d小菜蛾存活率低于30%,持效性明显优于水乳剂。Zhao等<sup>[33]</sup>发现:采用负载咪鲜胺的MSNs处理黄瓜叶片4 h后,在其叶片、茎、叶柄和根中发现纳米颗粒;处理14 d后,负载咪鲜胺的MSNs及其代谢物在黄瓜不同部位的浓度水平和杀菌活性几乎没有下降,且更易被植株吸收,表现出更好的沉积性能;此外,黄瓜中咪鲜胺的最终残留量低于其最大残留限量标准,这表明在植物上施用MSNs负载药剂的风险很低。胡欣等<sup>[34]</sup>发现,通过旋蒸将联苯菊酯负载在MSNs孔道中可得到新型的纳米材料(Bif@MSNs),相较于原药联苯菊酯,Bif@MSNs对灰茶尺蠖的幼虫生长、化蛹、羽化具有更强的抑制及致死作用。图2可以看出,负载联苯菊酯后的MSNs形貌和结构未发生明显变化,说明MSNs结构较稳定,联苯菊酯的负载未破坏其形貌和骨架结构。

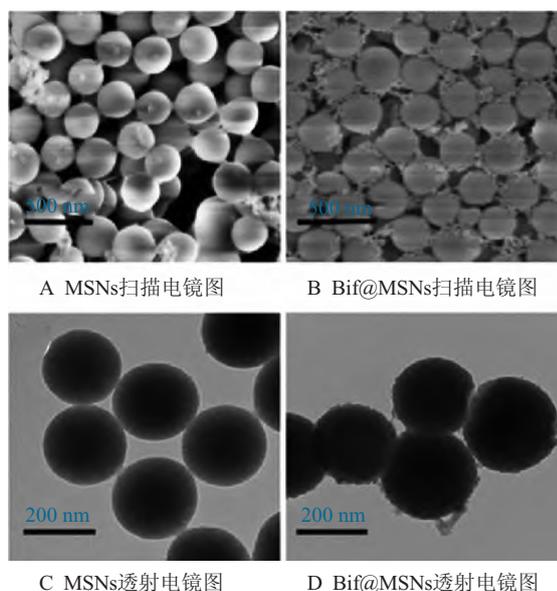


图 2 MSNs 负载联苯菊酯前后扫描电镜及透射电镜对比图

GO是一种由单层碳原子构成的二维纳米无机碳材料,不溶于水,比表面积大且导热性强,因表面富含含氧官能团,已广泛应用在多个领域;GO可通过自身 $\pi$ - $\pi$ 键堆积、疏水作用及氢键作用负载药物,在有害生物防治方面具有很大的发展潜力<sup>[35]</sup>。研究发现,GO负载杀菌剂代森锰锌、环丙唑醇和苯醚甲

环唑后可显著提高药剂对禾谷镰刀菌的抑菌活性。与单一杀菌剂相比,通过GO负载的杀菌剂对禾本科植物内生真菌菌丝生长和孢子萌发的抑制作用显著提升。在田间试验中,GO负载的杀菌剂可以显著降低病害发生率和严重程度,对禾谷镰刀菌的防治效果显著提高<sup>[36]</sup>。Peng等<sup>[37]</sup>研究发现:利用GO吸附吡唑醚菌酯制备的纳米杀菌材料最大负载量可达87.04%,且储存稳定性提高;在温度25~35℃,pH 5~9的条件下缓释效果明显,克服了吡唑醚菌酯持效期短的优点;当GO和吡唑醚菌酯以质量比1:1混用时,对禾谷镰刀菌和核盘菌的共毒系数均超过100,表现出增效作用。氧化石墨烯尖锐的片层结构,能够对昆虫体壁造成物理损伤进而起到协同增效作用,也可通过对氧化石墨烯改性修饰增强农药对有害靶标的附着力<sup>[38]</sup>。

黏土矿物是一类含水硅酸盐或铝硅酸盐的矿物,常见硅酸盐黏土矿物有高岭石、蒙脱石、凹凸棒石、埃洛石等,其化学组成、微观结构及理化性质独特,已成为理想的药剂载体<sup>[39]</sup>。黏土矿物化学组成中的天然杀菌成分可渗透进入细菌细胞质发挥杀菌、抑菌功效;通过调节表面电荷可增强硅酸盐黏土矿物与菌类的表界面作用,且达到杀菌和药剂控释要求;其独特的微观结构可提高抗菌稳定性以及对非靶标生物的安全性,从而构建高效稳定、持效长期的纳米农药载体<sup>[40]</sup>。He等<sup>[41]</sup>利用海藻酸钠、聚丙烯酰胺和蒙脱石(montmorillonite, MMT)制备啉虫脒纳米复合水凝胶时发现,当MMT添加量不超过5%时,可以通过优化凝胶孔排列的方式,提高农药负载率;当MMT添加量为5.0%时,凝胶的农药负载率为13.32%;如果MMT添加量继续增加,农药负载率则会降低。纯水凝胶的最大农药释放率为97%,含MMT的复合水凝胶的农药释放率约为76%,显著低于纯水凝胶,凝胶的缓释符合菲克扩散模型,说明MMT可以显著提高水凝胶的缓释性能。Zhi等<sup>[42]</sup>利用类水滑石(layered double hydroxide, LDH)装载啉虫脒,有效解决了农药颗粒难以附着叶片的问题。由于LDH表面上的羟基通过静电作用(与啉虫脒)和氢键(与叶面)介导啉虫脒与叶面之间的相互作用,使得啉虫脒-LDH载药系统可以很好地黏附在各种作物叶片表面,黏附率接近70%;同时LDH中的电荷分布使农药制剂在水中具有良好分散性和缓释性。

## 2.2.2 有机载体

### 2.2.2.1 天然高分子类

壳聚糖(chitosan, CS)是一种天然高分子化合

物,由几丁质经过脱乙酰过程得到,具有良好的生物相容性和可降解性。壳聚糖含有大量的 $-NH_2$ 和 $-OH$ 官能团,使其应用范围更加广泛。壳聚糖自身具有的抑菌功能可以防控病害的发生<sup>[43]</sup>,还可促进植物激素合成,增强抗逆酶类活性,从而提高植物抗逆性<sup>[44]</sup>。壳聚糖与戊二醛、香兰素、京平尼等能够发生反应制备纳米微囊或纳米凝胶,也可以作为活性位点负载农药制备农药缓释体<sup>[45]</sup>。Hou等<sup>[46]</sup>利用O-羧甲基壳聚糖(O-CMCS)负载高效氯氟氰菊酯(LC),形成LC/O-CMCS,然后用聚氨酯(PU)覆盖,制得PU纳米颗粒(LC@O-CMCS/PU)。LC@O-CMCS/PU表现出更好的叶面附着性以及良好的缓释特性和农药负载性能,与乳油相比,LC@O-CMCS/PU在自然条件下施用48 h后,检测到露水中LC质量分数为4.54 mg/kg,乳油的LC质量分数为11.33 mg/kg,显著降低了露水的毒性;释放速率比LC乳油降低约95%,当药剂施用在叶片上时,LC乳油导致86.66%的非靶标生物异色瓢虫(*Harmonia axyridis*)幼虫死亡,而LC@O-CMCS/PU的致死率仅为16.66%,显著低于LC乳油,有效提高了LC对异色瓢虫的安全性。

海藻酸盐(alginate, ALG)是一种带有阴离子的天然高分子多糖,可与多价金属阳离子发生离子交联。利用海藻酸钠(sodium alginate, SA)表面大量氨基和羧基进行修饰改性,可制备具有不同理化性能的药物载体。Kaur等<sup>[47]</sup>通过ALG和CS的离子交联和聚电解质络合2步法将杀螟丹装入粒径为107.58~173.07 nm的CS-ALG纳米球中,包封率可达76.19%,室外环境下缓释期达30 d。利用纳米载体制剂的缓释特性,能有效降低杀虫剂的施用频率,减轻对环境的不利影响。Kumar等<sup>[48]</sup>制备负载啉虫脒的CS-ALG球状缓释纳米胶囊。在不同pH条件下,CS-ALG纳米胶囊的释放速率不同,在pH 10、pH 7和pH 4条件下释放效率最高。此外,除草剂也可以被装载到CS-ALG纳米颗粒中,Maruyama等<sup>[49]</sup>将甲咪唑烟酸和咪唑烟酸装入CS-ALG纳米颗粒中,纳米颗粒平均粒径为400 nm,且在常温下储存30 d能够保持性状稳定。装载这2种药剂的颗粒,封装效率为50%~70%。对非靶标生物细胞毒性试验结果表明,与常规剂型相比,载药CS-ALG纳米颗粒的遗传毒性降低,在显著提升药效的同时降低了对非靶标生物的毒性;通过对土壤微生物群落的分析发现,CS-ALG纳米颗粒对于土壤中细菌毒性同样降低。此外, $\beta$ -环糊精、纤维素、淀粉、瓜尔胶、明胶等也常用作农药缓释剂的载体。

### 2.2.2.2 合成类有机材料

聚羟基脂肪酸酯是一类高分子聚合物的统称,广泛存在于细胞中,相对分子质量为 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^7$ ,具有良好的生物相容性和生物可降解性等特性,非常适用于农药的负载和控制释放<sup>[50-51]</sup>。Cao等<sup>[52]</sup>以聚羟基丁酸酯为载体,采用乳化溶剂蒸发法制备了氟乐灵微囊。在实验室条件下,微囊的载药率和包封率分别为16.50%和90.65%。与传统剂型乳油相比,氟乐灵微囊有效成分的光稳定性和对稗草的防除活性均显著提高。陈歌等<sup>[53]</sup>采用聚羟基丁酸酯通过溶剂蒸发法制备丙硫菌唑载药微囊,通过调控芯壁材质量比、油水体积比、乳化剂用量和剪切速率探究了工艺对丙硫菌唑微囊的影响,所制微囊具有较好的缓释性能,可延长丙硫菌唑的光解半衰期。Lu等<sup>[54]</sup>发现由乳酸和羟基乙酸随机聚合而成的聚乳酸-羟基乙酸共聚物具有良好的生物降解、成囊和成膜特性,修饰后药剂封装率更高,缓释性能更出色。

### 2.2.3 复合载体

金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)是以金属原子为中心,与一种或多种有机配体通过配位键形成的一维、二维或三维骨架。MOFs拥有无机单元和有机单元的双重特性,具有比表面积大、孔径可调和结构多样化等独特优势,在许多领域广泛应用<sup>[55-57]</sup>。

近年来,MOFs作为载体材料调节农药缓释成为研究热点<sup>[58]</sup>。农药递送应用中,MOFs可提供多种不同强度的活性位点传递农药分子,多孔结构可有效吸附农药,对农药具有很好的控释作用,且MOFs中的金属离子可作为营养元素,利于植物生长<sup>[59]</sup>。Liang等<sup>[60]</sup>通过一锅法制备负载咪鲜胺和pH跳变试剂的类沸石咪唑酯骨架材料(PD@ZIF-8)用于防控菌株(图3)。pH跳变试剂可以利用紫外光诱导ZIF-8发生酸性降解,实现对咪鲜胺的控制释放。在光照条件下,PD@ZIF-8喷洒在油菜上14 d后,菌株感染率显著低于咪鲜胺水剂处理组。此外,PD@ZIF-8可以被植物叶片吸收,并在短时间内输送到油菜的各个部位,且对植物和HepG2细胞相对安全。

Meng等<sup>[61]</sup>通过溶剂热法制备负载高效氯氟氰菊酯(LC)的MOFs(UiO-66),得到的LC@UiO-66载药率达87.71%,该复合体系能有效保护LC,防止其在光和热条件下分解,同时降低了LC的环境毒性,提高了农药的利用率。LC@UiO-66与LC原药、市售微囊产品相比,对蚜虫表现出更优异的杀虫活性以及更长的持效期。

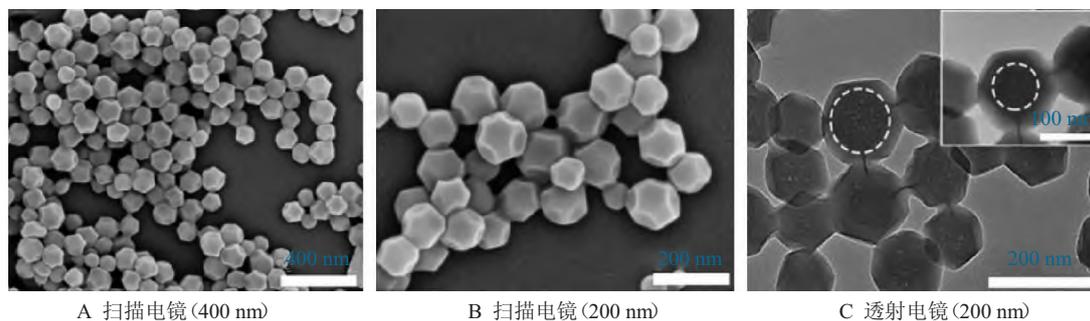


图 3 PD@ZIF-8 扫描电镜及透射电镜图

### 3 展望

纳米农药已在植物保护领域表现出良好的应用前景,能够有效提高农药利用率,达到减施增效的目的,是实现农药绿色发展、有害生物可持续治理的重要途径。目前,纳米农药在有害生物防治中的研究应用主要集中在纳米农药的制备和性能研究、不同纳米剂型的药效功能评价方面,若要实现全面推广应用仍需解决以下几点科学问题。(1) 纳米农药对环境安全的影响。纳米农药可随大气环流发生长距离迁移扩散,因此应在田间喷施场景下评价纳米农药参与大气循环的环境行为风险;纳米农药进入水体和土壤后易发生悬浮、聚沉、团聚、沉淀等行为,改变水体中底栖生物、底泥环境,以及土壤pH、酶活性、微生物群落结构等,进而对水循环和地质循环产生影响<sup>[62]</sup>。(2) 纳米农药对生物安全的影响。纳米农药在提升植物内吸作用及叶面附着能力的同时,是否会造成农药在植物体内以及可使用部位的残留和积累;对于纳米农药在生物安全中可能带来的影响,既需考虑经口、皮肤或吸入途径产生的直接生物毒性,也需衡量纳米颗粒在生物体内产生的生物蓄积作用<sup>[63-64]</sup>。(3) 发展纳米农药的规模化制备技术。目前,大部分文献中的纳米农药都是在实验室中合成,制备数量有限且难以保证制备工艺的稳定性,因此,发展特定种类的纳米农药大规模标准化制备工艺是未来一个重要的研究方向。

#### 参考文献

- [1] 薛士东. 常量喷雾农药雾滴的空间飘移行为与剂量损失调控[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2022.
- [2] 宋玉莹, 曹冲, 徐博, 等. 农药雾滴在植物叶面的弹跳行为及调控技术研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(增刊): 895-907.
- [3] MASSINON M, COCK N D, FORSTER W A, et al. Spray droplet impaction outcomes for different plant species and spray formulations[J]. Crop Protection, 2017, 99: 65-75.
- [4] 李尧, 齐晓帆, 王旭东, 等. 纳米银对多种植物病原菌的抑菌效果初步研究[C]//中国植物病理学会. 植物病理科技创新与绿色防控——中国植物病理学会2021年学术年会论文集. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2021: 1.
- [5] ACHARYA D, SINGHA K M, PANDEY P, et al. Shape dependent physical mutilation and lethal effects of silver nanoparticles on bacteria[J]. Scientific Reports, 2018(1): 201.
- [6] SALLEH A, NAOMI R, UTAMI N D, et al. The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: a mechanism of action[J]. Nanomaterials, 2020, 10(8): 1566.
- [7] MOH T, NAZIMA K M, BILAL A, et al. Biological synthesis of silver nanoparticles and prospects in plant disease management[J]. Molecules, 2022, 27(15): 4754-4754.
- [8] ZHAO X, DRLICA K. Reactive oxygen species and the bacterial response to lethal stress[J]. Current Opinion in Microbiology, 2014, 21: 1-6.
- [9] 董玉昕, 郑植, 王文康, 等. 纳米银和纳米氧化铁对甜瓜白粉病防治研究[J]. 中国农业科技导报, 2022, 24(11): 137-147.
- [10] 王晶晶. 纳米二氧化钛与重金属对秀丽线虫的复合毒性及其机制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [11] SENBILL H, HASSAN S M, ELDESOUKY S E. Acaricidal and biological activities of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on the two-spotted spider mite, *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae) and their side effects on the predatory mite, *Neoseiulus californicus* (Acari: Phytoseiidae)[J]. Journal of Asia-Pacific Entomology, 2023, 26(1): 102207.
- [12] SHYAM-SUNDAR N, KARTHI S, SENTHIL-NATHAN S, et al. Eco-friendly biosynthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Desmochachya bipinnata* extract: larvicidal and pupicidal potential against *Aedes aegypti* and *Spodoptera litura* and acute toxicity in non-target organisms[J]. Science of the Total Environment, 2023, 858(1): 159512.
- [13] ZAKLADNOY G A. Response of insect pests of stored grain to silicon dioxide treatment[J]. Entomological Review, 2019, 99(8): 1125-1127.
- [14] SHAHZAD K, MANZLOOR F. Nanoformulations and their mode of

- action in insects: a review of biological interactions[J]. *Drug & Chemical Toxicology*, 2021(1): 1-11.
- [15] XU C, LEI C, WANG Y, et al. Dendritic mesoporous nanoparticles: structure, synthesis and properties[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(12): e202115764.
- [16] 陈福良, 尹明明. 农药微乳剂概念及其生产应用中存在问题辨析[J]. *农药学报*, 2007, 9(2): 110-116.
- [17] 陈福良, 田慧琴, 王仪, 等. 农药微乳剂乳液稳定性研究[J]. *农药学报*, 2005, 7(1): 63-68.
- [18] 郑晓斌, 王京, 袁江江, 等. 三种纳米缓释剂农药对葱蓟马的田间药效评价[J]. *环境昆虫学报*, 2022, 44(1): 244-249.
- [19] 杨东升. 三种难溶性杀虫剂的纳米载药系统构建、表征及药效功能评价[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- [20] KAH M, BEULKE S, TIEDE K, et al. Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2013, 43(16): 1823-1867.
- [21] PAGAR R K, DAREKAR B A. Nanoemulsion: a new concept of delivery system[J]. *Asian Journal of Research in Pharmaceutical Science*, 2019, 9(1): 39-46.
- [22] MCCLEMENTS D J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities[J]. *Soft Matter*, 2012, 8: 1719-1729.
- [23] 张航航, 陈慧萍, 曹冲, 等. 农药纳米乳剂研究进展[J]. *农药学报*, 2022, 24(6): 1340-1357.
- [24] MISHRA P, DUTTA S, HALDAR M, et al. Enhanced mosquitocidal efficacy of colloidal dispersion of pyrethroid nanometric emulsion with benignity towards non-target species[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 178: 258-269.
- [25] QIN H, ZHOU X, GU D, et al. Preparation and characterization of a novel waterborne  $\lambda$ -cyhalothrin/alkyd nanoemulsion [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(38): 10587-10594.
- [26] WEI N, HOU C Q, LIU Z R, et al. Preparation of fenprothrin nanoemulsions for eco-friendly management of *Helicoverpa armigera*: improved insecticidal activity and biocompatibility[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656(b): 130442.
- [27] KAH M, HOFMANN T. Nanopesticide research: current trends and future priorities[J]. *Environment International*, 2014, 63: 224-235.
- [28] BO C, FEI G, ZHANG H Z, et al. Construction and characterization of avermectin Bsub2/sub solid nanodispersion[J]. *Scientific reports*, 2020, 10(1): 9096.
- [29] 章文翔, 梅豪, 关文勋, 等. 阿维菌素纳米水分散体的制备、表征及稳定性[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(6): 1208-1212.
- [30] WANG C X, CUI B, ZHAO X, et al. Optimization and characterization of  $\lambda$ -cyhalothrin solid nanodispersion by self-dispersing method[J]. *Pest Management Science*, 2018, 75(2): 380-389.
- [31] KONG X P, ZHANG B H, WANG J. Multiple roles of mesoporous silica in safe pesticide application by nanotechnology: a review[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(24): 6735-6754.
- [32] FENG J, YANG J, SHEN Y, et al. Mesoporous silica nanoparticles prepared via a one-pot method for controlled release of abamectin: properties and applications [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 311: 110688.
- [33] ZHAO P, CAO L, MA D, et al. Translocation, distribution and degradation of prochloraz-loaded mesoporous silica nanoparticles in cucumber plants[J]. *Nanoscale*, 2018;10(4): 1798-1806.
- [34] 胡欣, 夏豪, 汪维云, 等. 负载联苯菊酯的介孔二氧化硅纳米颗粒对灰茶尺蠖生物活性的影响[J]. *药物生物技术*, 2022, 29(6): 557-563.
- [35] 许春丽. 多功能农药载药体系设计与调控释放性能研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- [36] WANG X P, PENG F, CHENG C H, et al. Synergistic antifungal activity of graphene oxide and fungicides against *Fusarium head blight* in vitro and in vivo[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11: 2393.
- [37] PENG F, WANG X P, ZHANG W J, et al. Nanopesticide formulation from pyraclostrobin and graphene oxide as a nanocarrier and application in controlling plant fungal pathogens [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12: 1112.
- [38] WANG X, XIE H, WANG Z, et al. Graphene oxide as a multifunctional synergist of insecticides against lepidopteran insect [J]. *Environmental Science Nano*, 2023, 6(1): 75-84.
- [39] 孙志雅, 孟宇航, 杨华明. 黏土矿物基载药体系的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(2): 56-65.
- [40] 舒展, 张毅, 谢虹忆, 等. 硅酸盐黏土矿物在抗菌方面研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(4): 23-30.
- [41] HE F R, ZHOU Q F, WANG L Z, et al. Fabrication of a sustained release delivery system for pesticides using interpenetrating polyacrylamide/alginate/montmorillonite nanocomposite hydrogels [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105347.
- [42] ZHI H, CHEN H Y, YU M L, et al. Layered double hydroxide nanosheets improve the adhesion of fungicides to leaves and the antifungal performance[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 5316-5325.
- [43] BAKSHIA P S, SELVAKUMARA D, KADIRVELUB K, et al. Chitosan as an environment friendly biomaterial-a review on recent modifications and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150: 1072-1083.
- [44] LIU Y T, XU R X, TIAN Y C, et al. Exogenous chitosan enhances the resistance of apple to *Glomerella leaf spot*[J]. *Scientia Horticulturae*, 2023, 309: 111611.
- [45] KA SHYAP P L, XIANG X, HEIDEN P. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture[J]. *International*

- Journal of Biological Macromolecules Structure Function & Interactions, 2015, 77: 36-51.
- [46] HOU R Q, ZHOU J T, SONG Z X, et al. pH-responsive *lambda*-cyhalothrin nanopesticides for effective pest control and reduced toxicity to *Harmonia axyridis*[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 302: 120373.
- [47] KAUR I, AGNIHORTI S, GOYAL D. Fabrication of chitosan - alginate nanospheres for controlled release of cartap hydrochloride [J]. Nanotechnology 2021, 33(2), 025701.
- [48] KUMAR S, CHAUHAN N, GOPAL M, et al. Development and evaluation of alginate-chitosan nanocapsules for controlled release of acetamiprid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 81: 631-637.
- [49] MARUYAMA C R, GUILGER M, PASCOLI, M, et al. Nanoparticles based on chitosan as carriers for the combined herbicides imazapic and imazapyr[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23854.
- [50] 车雪梅, 司徒卫, 余柳松, 等. 聚羟基脂肪酸酯的应用展望[J]. 生物工程学报, 2018, 34(10): 1531-1542.
- [51] 陈歌, 许春丽, 徐博, 等. 聚羟基脂肪酸酯作为农药载体的研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(增刊): 871-882.
- [52] CAO L D, LIU Y J, XU C L, et al. Biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) microcapsules for controlled release of trifluralin with improved photostability and herbicidal activity[J]. Materials Science & Engineering, 2019, 102: 134-141.
- [53] 陈歌. 丙硫菌唑微囊及生物可降解抗菌薄膜的制备及其性能研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- [54] LU B T, LV X K, LE Y. Chitosan-modified PLGA nanoparticles for control-released drug delivery[J]. Polymers, 2019, 11(2): 304.
- [55] LI B, WEN H M, CUI Y, et al. Emerging multifunctional metal-organic framework materials[J]. Advanced Materials, 2016, 28(40): 8819-8860.
- [56] WANG P L, XIE L H, JOSEPH E A, et al. Metal-organic frameworks for food safety[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(18): 10638-10690.
- [57] CAI W, WANG J Q, CHU C C, et al. Metal-organic framework-based stimuli-responsive systems for drug delivery[J]. Advanced Science, 2018, 6(1): 1801526.
- [58] 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.
- [59] 潘华, 李文婧, 吴立涛, 等. 新型纳米农药制剂载体材料的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(增刊2): 1099-1103.
- [60] 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(4): 6987-6997.
- [61] MENG W Y, TIAN Z F, YAO P J, et al. Preparation of a novel sustained-release system for pyrethroids by using metal-organic frameworks (MOFs) nanoparticle[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2020, 604: 125266.
- [62] 王言之, 曹国发, 徐源, 等. 纳米农药毒性机制与环境行为的研究进展[J]. 中国植保导刊, 2021, 41(12): 14-18.
- [63] 杜谦, 王昕雨, 陈龙, 等. 纳米农药的优势与环境风险研究进展 [J]. 现代农药, 2023, 22(2): 28-35.
- [64] 张文博, 潘兴鲁, 吴小虎, 等. 纳米农药风险评估研究进展[J]. 现代农药, 2023, 22(2): 36-39; 44.

(编辑: 顾林玲)

## 获得 ISO 通用名的 8 个新有效成分

2024年初至6月, 8个新有效成分的英文通用名获得国际标准化组织 (ISO) 农药通用名技术委员会批准。8个新有效成分中, 除草剂品种有cinflubrolin (氟溴草醚), 杀虫剂品种有cybenzoxasulfonyl tiapyrachlor, 杀菌剂品种有fenopyramid (苯醚唑酰胺)、fenepdamidoquin, 杀螨剂品种有vadescana、bentioflumin (苯苄螨酰胺), 杀菌杀线虫剂品种有galquin。

Cinflubrolin为青岛清原农冠开发的新除草剂, 中文通用名氟溴草醚。CAS登录号: 2892524-04-6; 化学式:  $C_{17}H_{22}BrFO_2$ 。

Cybenzoxasulfonyl是日本农药株式会社开发的新杀虫剂。CAS登录号: 2128706-04-5; 化学式:  $C_{18}H_{15}F_3N_2O_4S$ 。

Tiapyrachlor为科迪华开发的杀虫剂。CAS登录号: 1255091-74-7; 化学式:  $C_{14}H_{16}ClN_3O_3S_2$ 。

Fenopyramid为山东中农联合生物科技股份有限公司开发的杀菌剂, 其中文通用名苯醚唑酰胺。CAS登录号: 2344721-61-3; 化学式:  $C_{20}HbF_8N_3O_2$ 。

Fenepdamidoquin为先正达开发的杀菌剂。CAS登录号: 2132414-06-1; 化学式:  $C_{23}H_{23}FN_2O$ 。

Vadescana为美国绿光生物科学公司开发的RNAi杀螨剂, CAS登录号为2643947-26-4。Vadescana为双链核糖核酸(dsRNA), 包含372个碱基对。

Bentioflumin是山东康乔生物科技有限公司研发的新型杀螨剂, 中文通用名苯苄螨酰胺。CAS登录号: 2566451-67-8; 化学式:  $C_{17}H_{14}ClF_4NO_2S$ 。

Galquin为意大利施华公司开发的杀菌杀线虫剂。CAS登录号: 2644770-30-7。

(来源: <http://www.bcppesticidecompendium.org/>)