

◆ 专论: 纳米农药青年论坛(特约稿) ◆

高效氯氟氰菊酯纳米载药体系叶面行为与生物活性研究

孙 玮¹, 申 越², 刘慧慧², 胡家崇², 周冬冬², 闫晓静³, 周成智^{1*}, 王 琰^{2*}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 山东青岛 266109; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 3. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要: 农药纳米载药体系可显著改善农药的叶面行为与生物利用率。本研究采用乳液聚合法构建了负载疏水性农药高效氯氟氰菊酯的纳米载药体系, 系统表征了其尺寸形貌、叶面行为和生物活性。结果表明, 纳米载药体系呈均一核壳结构, 平均粒径 <50 nm, 具有优异的叶面润湿、铺展和黏附性能, 其表面张力和在甘蓝叶片的接触角显著低于市售制剂, 叶片滞留能力显著优于市售制剂。室内毒力测试显示, 药后72 h, 其对小菜蛾的致死中浓度 LC_{50} (24.74 mg/L) 较市售微囊悬浮剂 (117.85 mg/L) 降低79%, 杀虫活性显著增强。安全性研究表明, 市售水乳剂对斑马鱼的毒性是纳米载药体系的5.6倍。该纳米载药体系通过优化农药的叶面行为, 有效提高了生物活性, 在农药减施增效方面具有良好应用前景。

关键词: 高效氯氟氰菊酯; 纳米载药体系; 润湿; 黏附; 生物活性

中图分类号: TQ 450.6 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2025.03.005

Research on the foliar behavior and biological activity of *lambda*-cyhalothrin loaded nano-pesticide system

SUN Wei¹, SHEN Yue², LIU Huihui², HU Jiachong², ZHOU Dongdong², YAN Xiaojing³, ZHOU Chengzhi^{1*}, WANG Yan^{2*}

(1. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Shandong Qingdao 266109, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 3. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: Nano-pesticide delivery systems can significantly improve the foliar behavior and biological activity of pesticides. In this study, a nano-pesticide delivery system loaded with the hydrophobic pesticide *lambda*-cyhalothrin was constructed using emulsion polymerization. The size, morphology, foliar behavior, and biological activity of the system were systematically characterized. The results showed that the system exhibited a uniform core-shell structure with an average particle size of less than 50 nm and had excellent foliar wetting, spreading and adhesion properties, with significantly lower surface tension and contact angle on cabbage leaves compared to commercial formulation. The retention ability of the system was also significantly better than that of commercial formulation. In the indoor toxicity tests, the LC_{50} of the system against the *Plutella xylostella* (24.74 mg/L) was reduced by 79% compared to the commercial CS (117.85 mg/L) at 72 h, indicating a significant enhancement in insecticidal activity. Safety experiments showed that the toxicity of commercial EW to zebrafish was 5.6 times higher than that of nano-pesticide system. By optimizing the foliar behavior of

收稿日期: 2025-05-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFD01701100); 中国农业科学院科技创新工程(CAAS-BRC-GLCA-2025-01、CAAS-CSCB-202402、CAAS-CSGLCA-IEDA-202401); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(BSRF202510)

作者简介: 孙玮(2001—), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米农药新制剂研究。E-mail: sunwei1675@163.com

共同第一作者: 申越(1989—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事农业纳米药物靶向递送机理研究。E-mail: shenyue@caas.cn

通信作者: 周成智(1985—), 男, 教授, 博士, 主要从事水环境中新污染物光化学转化研究。E-mail: zhouchz@qau.edu.cn

共同通信作者: 王琰(1982—), 女, 研究员, 博士, 主要从事农业纳米药物靶向递送机理研究。E-mail: wangyan03@caas.cn

pesticides, this nano-pesticide delivery system effectively improved biological activity and demonstrated promising application potential for reducing pesticide application while enhancing efficacy.

Key words: *lambda*-cyhalothrin; nano-pesticide system; wetting; adhesion; bioactivity

农药作为防治农业害虫、病害和杂草的重要手段,在保障全球粮食安全中发挥了不可替代的作用^[1-2]。然而,传统农药制剂存在水溶性差、叶面黏附力弱、有效成分易流失等问题,严重降低了农药的有效利用率^[3-4]。研究表明,超过90%的农药未能作用于靶标生物,而是通过径流、飘移等途径进入环境介质(如土壤、水体等),不仅造成资源浪费,还导致害虫抗药性加剧和生态环境污染等连锁问题^[5-6]。

纳米农药是提高农药利用率、实现减量增效的重要技术手段^[7-12]。凭借小尺寸与大比表面积等,纳米农药显著改善了农药的叶面润湿性、沉积性、黏附性和渗透性,同时实现活性成分的有效包封与可控释放^[13-17]。纳米农药2019年被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)评为“改变世界的十大化学新兴技术”之一,现已成为纳米科学与农药科学交叉研究的前沿领域,为农业绿色可持续发展提供了新思路^[18]。

高效氯氟氰菊酯(*lambda*-cyhalothrin, LC)作为典型的拟除虫菊酯类杀虫剂,具有广谱杀虫活性及强触杀、胃毒作用,对鳞翅目害虫具有良好的防治效果^[19-20]。但高效氯氟氰菊酯难溶于水、易光解,且对非靶标生物毒性高,尤其对皮肤具有刺激性,易引起皮肤过敏^[21-22]。目前高效氯氟氰菊酯的商业制剂以乳剂为主,虽能部分改善其溶解性和分散性,但仍存在有效成分易流失、持效期短等问题。通过载体包封可有效克服上述局限性。然而,目前文献报道的高效氯氟氰菊酯包覆型纳米农药体系普遍粒径偏大(>100 nm),在一定程度上限制了其生物利用度的有效提升。

本研究采用乳液聚合法构建了粒径小于50 nm的高效氯氟氰菊酯纳米载药体系,系统解析了其尺寸形貌,重点探究了高效氯氟氰菊酯纳米载药体系在疏水作物叶面的润湿、铺展与黏附行为特性;并以重要农业害虫小菜蛾(*Plutella xylostella*)为靶标,以斑马鱼为非靶标生物,比较了纳米载药体系与市售制剂的杀虫活性差异。本研究为发展高效、低残留的绿色农药新制剂提供了理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

甲基丙烯酸丁酯(BMA, 99%)、正丁醇(NBA,

99.5%)、过硫酸钾(KPS, 99.5%),购自上海麦克林生化科技有限公司;高效氯氟氰菊酯(95%),购自江苏扬农化工集团有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS, 99%),购自上海源叶生物科技有限公司;乙酸乙酯(EA, 99.5%),购自国药集团化学试剂有限公司;10%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂,由山东东远生物科技有限公司提供;20%高效氯氟氰菊酯水乳剂,由肃宁县海蓝农药有限公司提供。

1.2 纳米载药体系制备与表征

采用乳液聚合法制备负载高效氯氟氰菊酯的纳米载药体系。具体步骤如下:将1.5 g高效氯氟氰菊酯溶于5 g甲基丙烯酸丁酯中,搅拌均匀形成油相;将2.5 g正丁醇与5 g十二烷基硫酸钠溶于50 g超纯水中,搅拌均匀形成水相;将油相缓慢滴加至水相中,向体系中快速加入0.1 g过硫酸钾引发剂,60°C恒温水浴条件下持续搅拌反应12 h。反应结束后冷却至室温,所得乳液标记为LCNP,4°C避光保存备用。

采用马尔文激光粒度分析仪(Zetasizer Nano ZS90型,英国马尔文公司),通过动态光散射(DLS)法测定纳米载药体系的粒度分布。每个样品平行测定3次,结果以平均值±标准差表示。使用透射电子显微镜(JEM-2100Plus型,日本电子株式会社)和原子力显微镜(Dimension Icon型,布鲁克公司)观察体系的形貌结构。

1.3 接触角与表面张力测定

采用接触角测量仪(JC2000D1M型,上海中晨公司)测定纳米载药体系、20%高效氯氟氰菊酯水乳剂、10%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂在甘蓝叶片表面的润湿性能。选取长势良好植株的新鲜叶片,去除表面灰尘并避免破坏叶片表面组织,自然风干后将叶片剪切成适当大小,粘贴在载玻片上备用。调整位置与亮度,使叶片位于相机采集区域。使用微量进样器在叶面沉积5 μL待测液滴,10 s后采集图像,采用Young-Laplace五点拟合法计算接触角。每个样品重复测定3次以获得平均值。

将纳米载药体系等3种农药制剂用超纯水梯度稀释,采用全自动表面张力仪(JK99BM型,上海中晨公司)通过Wilhelmy铂金板法测定表面张力。测试前用超纯水校准仪器,每个浓度平行测定3次,控制温度为(25±0.5)°C。

1.4 液滴撞击实验

农药制剂对甘蓝叶片影响过程由高速摄像机(i-SPEED 220型,英国iX Cameras仪器有限公司)以每秒2 000帧的速度从斜视图记录。液滴垂直于甘蓝叶片,初始高度相同,确保每个液滴具有相同的冲击速度,重复3次。

1.5 滞留量测定

采用叶面浸湿称取法测定药液在甘蓝叶片表面的滞留量,每个处理5次重复。用去离子水冲洗叶片以减少实验误差,待叶片自然晾干后,用直径为1.3 cm的打孔器制备叶片圆片。将叶片置于药液中20 s,计算前后质量差。滞留量按照单位面积的药液质量计算。

1.6 荧光成像

添加10 mg尼罗红染料于甲基丙烯酸丁酯中,后续按1.2制备方法进行。荧光纳米颗粒(10.0 mg/mL)喷洒在洗净甘蓝叶片表面,48 h后用去离子水冲洗叶片,自然干燥后通过激光共聚焦显微镜(LSM 980型,德国蔡司公司)获取图像。激发波长为262 nm,检测波长为580 nm。

1.7 室内毒力测定

分别将纳米载药体系和微囊悬浮剂用纯水稀释至所需质量浓度(纳米体系为10、20、30、40和50 mg/L;微囊悬浮剂为40、80、160、200和240 mg/L),使用浸叶法进行生物测定。将洗净晾干的甘蓝叶片浸入稀释药液中10 s,捞出晾干,将3龄小菜蛾幼虫按10头/皿接入甘蓝叶片上饲养,72 h后调查死亡幼虫数,并计算死亡率,以纯水为对照。

1.8 生物安全性评估

采用斑马鱼作为模式生物,评估纳米载药体系、市售水乳剂和微囊悬浮剂的生态安全性。用水稀释样品,得到所需的质量浓度(纳米载药体系为0.001 3、0.002 8、0.006 2、0.013 6和0.030 0 mg/L;水

乳剂为0.000 26、0.000 59、0.001 3、0.002 8和0.006 2 mg/L)。采用静态实验法,随机选择斑马鱼10尾并转移至1 L样品溶液中,于24 h的试验期间每日观察并记录试验用鱼的中毒症状和死亡数。

1.9 数据分析

采用SPSS(ver 26.0)软件进行单因素方差分析,通过邓肯氏多重范围检验进行比较,并将统计学显著差异设定为 $p < 0.05$ 。使用Origin绘图。

2 结果与分析

2.1 纳米载药体系制备和表征

载药体系制备过程如图1所示。通过优化乳液聚合的工艺参数,成功制备了高效氯氟氰菊酯纳米载药体系。该体系外观呈透明状,且具有明显的丁达尔效应。

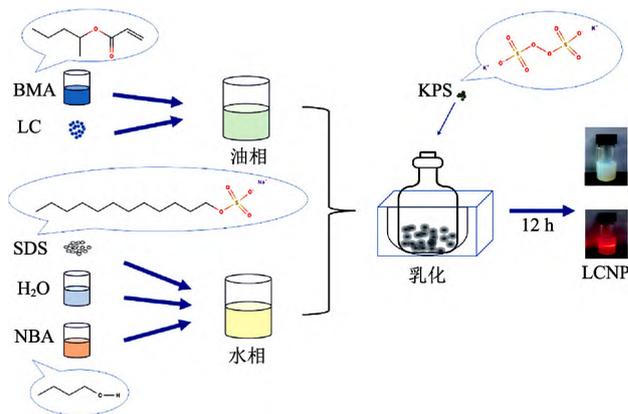
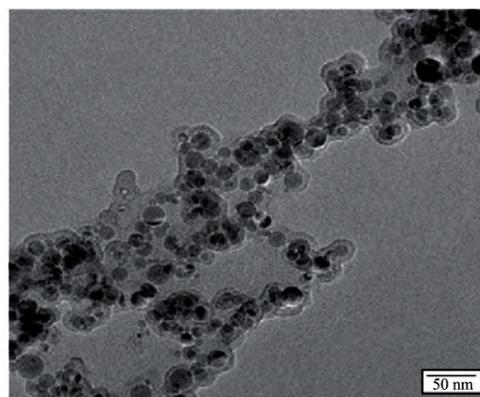
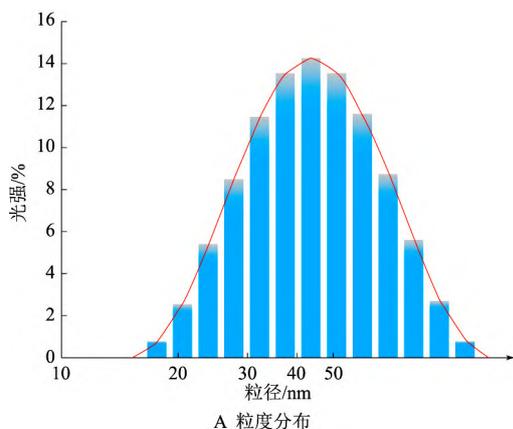


图 1 纳米载药体系的制备流程图

动态光散射分析结果表明(图2A),纳米载药体系的平均水合粒径为 (40.81 ± 0.17) nm;多分散指数(PDD为0.140 6(< 0.3)),显示出良好的单分散性。透射电子显微镜观察结果显示(图2B),纳米载药体系具有明显的核壳结构,且测得的干燥粒径略小于动态光散射法测定的水合粒径。



B 形貌结构

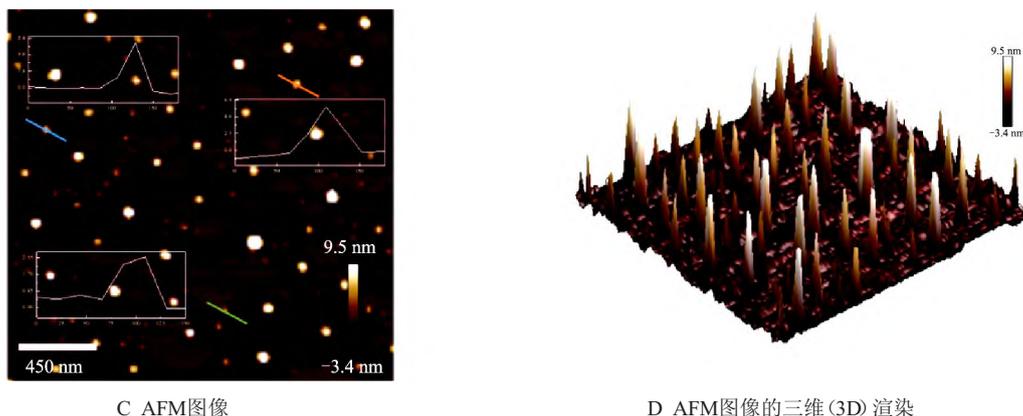


图2 纳米载药体系的粒径和形貌结构图像

2.2 叶面润湿性和滞留量

随着全球农药使用量持续增长,农药有效利用率低下的问题日益突出。研究表明,超过90%的农药有效成分因叶面润湿与滞留性差等因素流失,不仅降低了防治效果,还造成严重的环境负担。因此,开发具有良好叶面润湿与滞留性能的农药制剂具有重要意义。

本研究以超疏水性甘蓝为模式作物,系统评价了高效氯氟氰菊酯纳米载药体系的叶面润湿与滞留性能。表面张力测试结果显示(图3A):在25°C条件下,纯水的表面张力为71.0 mN/m,纳米载药体系表现出显著优于市售制剂的表面活性特性。当质量分数为0.01%时,纳米载药体系的表面张力(32.95 mN/m)较微囊悬浮剂(36.39 mN/m)和水乳剂(38.31 mN/m)分别降低9.45%和13.99%($p < 0.05$)。在较低质量分数范围内,药液的表面张力随着质量分数增

加而降低,不同制剂间差异显著。表面张力由大到小总体表现为:水乳剂>微囊悬浮剂>纳米载药体系。

接触角测定结果表明(图3B),在质量分数为0.05%时,纳米载药体系在甘蓝叶面的接触角为(80 ± 3.0)°,显著小于市售微囊悬浮剂的(115 ± 1.7)°和水乳剂的(102 ± 1.0)°($p < 0.05$)。润湿性能与表面张力测试结果高度一致,证实了纳米载药体系在叶片表面的润湿铺展能力显著。

滞留量测试结果表明,在有效成分质量分数均为0.008%时,纳米载药体系的叶面滞留量达到(9.78 ± 1.51) mg/cm²,分别是微囊悬浮剂[(5.37 ± 1.04) mg/cm²]和水乳剂[(6.08 ± 1.95) mg/cm²]滞留量的1.8倍和1.6倍(图3C)。这一性能优势主要归因于纳米载药体系的低表面张力、较小的接触角,以及纳米尺度效应,增强了其在叶面的滞留能力。

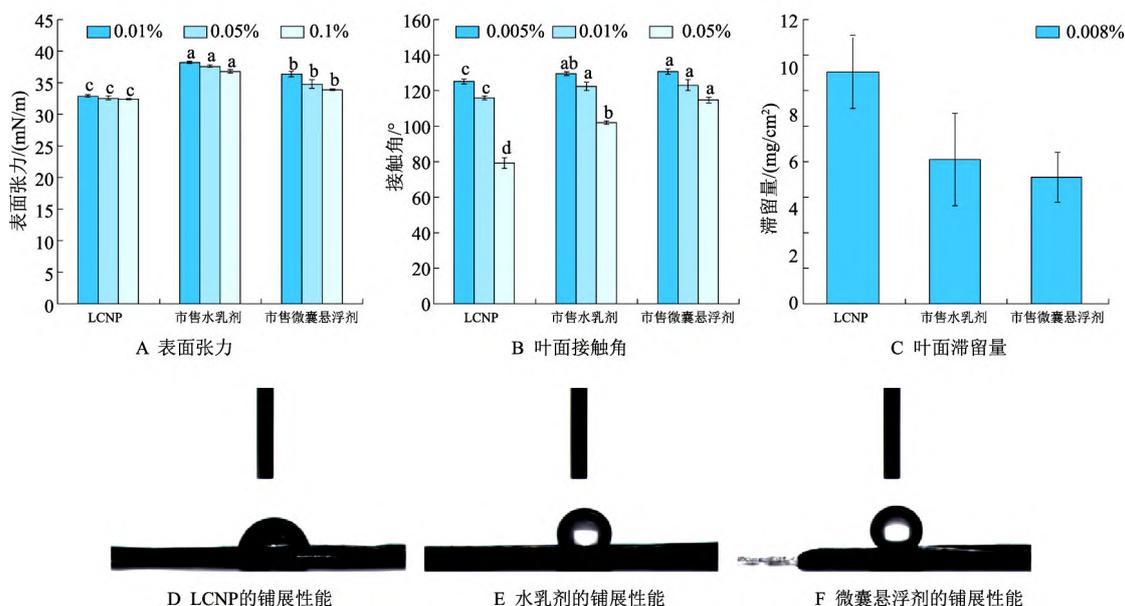


图3 不同制剂的润湿铺展性能测定结果

2.3 叶片表面的撞击与弹跳

喷洒农药时,液滴往往会飘落、飞溅或反弹并滚落,大大降低了农药的沉积和利用效率。图4显示了纳米载药体系和市售制剂在甘蓝叶片表面的液滴撞击行为,液滴在大约1.5 ms达到最大铺展后开始回缩。纳米载药体系和市售制剂液滴没有发生明显飞溅、反弹和开裂行为。与市售制剂液滴的快速回缩相比,纳米载药体系液滴回缩缓慢,提高了叶面润湿性和铺展性,与2.2描述结果一致。

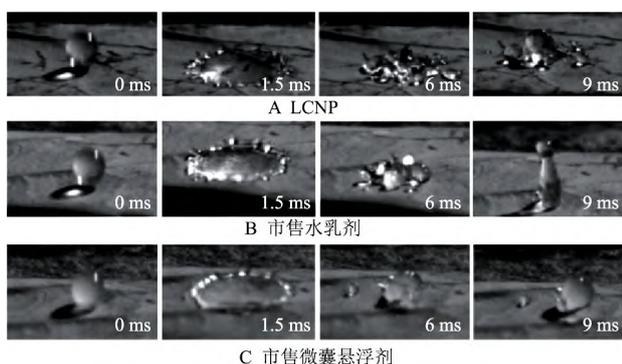


图 4 纳米载药体系和市售制剂液滴在甘蓝叶片表面的弹跳行为

2.4 叶面黏附与渗透性

农药制剂的叶面黏附性能是决定其有效利用率的重要因素。本研究通过荧光示踪技术结合激光共聚焦显微镜分析,系统揭示了纳米载药体系在甘蓝叶面的沉积行为(图5)。

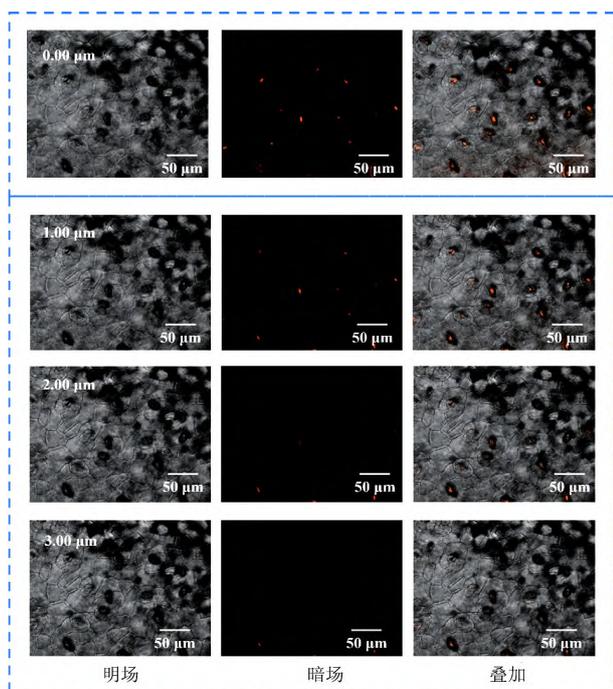


图 5 甘蓝叶片表面荧光图像

试验结果表明,经去离子水冲洗后,叶片表面仍可检测到显著的荧光信号,特别是在气孔周围区域,呈现明显的选择性富集现象。Z-stack三维重构分析表明,纳米载药体系可通过气孔途径实现跨表皮渗透,在0~4 μm深度范围内呈现浓度梯度分布。这种黏附与渗透功能特性源于纳米载药体系的双重作用,一方面增强了农药的抗冲刷能力,另一方面促进了气孔渗透和跨膜转运。这一发现从微观尺度证实了纳米载药体系在叶片黏附与渗透方面的显著优势。

2.5 室内毒力测试

以纯水作为对照,系统评价了纳米载药体系和微囊悬浮剂对小菜蛾的生物活性(图6)。随着时间推移,每种浓度处理的死亡率增加。

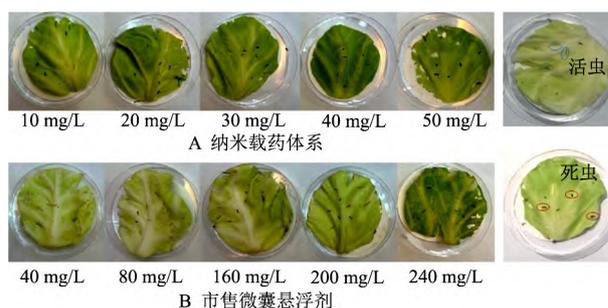


图 6 叶片损伤和小菜蛾幼虫死亡状态

室内毒力测试结果表明(表1),高效氯氟氰菊酯纳米载药体系对小菜蛾具有显著的杀虫效果。纳米载药体系和微囊悬浮剂的LC₅₀分别为24.74 mg/L和117.85 mg/L。由此可见,高效氯氟氰菊酯纳米载药体系的杀虫效果显著优于市售微囊悬浮剂。

表 1 高效氯氟氰菊酯制剂的室内毒力测试结果

剂型	回归方程	相关系数(R ²)	LC ₅₀ /(mg/L)
纳米载药体系	y=0.017 0x+0.079 4	0.980 5	24.74
微囊悬浮剂	y=0.003 3x+0.111 1	0.946 5	117.85

2.6 安全性测试

农药进入水生生态系统后严重影响生态平衡并导致环境问题。斑马鱼作为国际公认的毒理学研究模型,其与人类基因同源性高达87%,对有毒有害物质非常敏感,因此十分必要研究对斑马鱼的毒理学效应。无论是纳米载药体系还是市售制剂,斑马鱼的死亡率都随着药剂浓度的增加和暴露时间的延长而增加。24 h后纳米载药体系与市售水乳剂的LC₅₀分别为0.007 9和0.001 4 mg/L,证实了载体包封可有效降低农药对水生生物的毒性,从而提高其安全性。

3 结论

本研究成功开发了一种高效氯氟氰菊酯纳米载药体系,其制备工艺简便且易于控制。研究结果表明,该纳米载药体系的水合粒径为 (40.81 ± 0.17) nm,且呈现出核壳结构。在叶面沉积性能方面,该体系的润湿、铺展和黏附能力显著优于市售微囊悬浮剂和水乳剂,同时展现出优异的渗透性能。室内毒力测试结果显示,该纳米载药体系对小菜蛾的致死中浓度较市售微囊悬浮剂显著降低,杀虫活性大幅提升。安全性研究结果表明,该体系对斑马鱼的毒性显著降低,对非靶标生物的负面影响减少。通过优化叶面行为,该纳米载药体系在有效性和安全性方面均实现了提升,为绿色农药新制剂的开发提供了技术支持。

参考文献

- [1] SOUZA M C O, CRUZ J C, CESILA C A, et al. Recent trends in pesticides in crops: a critical review of the duality of risks-benefits and the Brazilian legislation issue[J]. *Environmental Research*, 2023, 228: 9351.
- [2] TILMAN D, CASSMAN K, MATSON P, et al. Agricultural sustainability and intensive production practices[J]. *Nature*, 2002, 418: 671-677.
- [3] KNOWLES A. Recent developments of safer formulations of agrochemicals[J]. *The Environmentalist*, 2008, 28: 35-44.
- [4] WANG A, WANG Y, SUN C, et al. Fabrication, characterization, and biological activity of avermectin nano-delivery systems with different particle sizes[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13: 2.
- [5] DUAN J, REN C, WANG S, et al. Consolidation of agricultural land can contribute to agricultural sustainability in China[J]. *Nature Food*, 2021, 2: 1014-1022.
- [6] WANG D, SALEH N B, BYRO A, et al. Nano-enabled pesticides for sustainable agriculture and global food security[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17: 347-360.
- [7] VU THANH C, GOODING J J, KAH M. Learning lessons from nano-medicine to improve the design and performances of nano-agrochemicals[J]. *Nature Communication*, 2025, 16: 2306.
- [8] BAO Z, WU Y, SONG R, et al. The simple strategy to improve pesticide bioavailability and minimize environmental risk by effective and ecofriendly surfactants[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851: 158169.
- [9] KAH M, KOOKANA R S, GOGOS A, et al. A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13: 677-684.
- [10] THAKUR N, YADAV A N. Nanotechnology in agriculture: a review on precision farming and sustainable crop production[J]. *Bio Nano Science*, 2025, 15: 243.
- [11] XIONG Q, LIANG W, SHANG Z, et al. Bidirectional uptake, transfer, and transport of dextran-based nanoparticles in plants for multidimensional enhancement of pesticide utilization[J]. *Small*, 2024, 20: 2305693.
- [12] SHANGGUAN W, CHEN H, ZHAO P, et al. Scenario-oriented nanopesticides: shaping nanopesticides for future agriculture [J]. *Advanced Agrochem*, 2024, 3: 365-378.
- [13] ZHANG M, YANG L, XIE L, et al. One-pot preparation of nanoparticles via self-assembly of sodium lignosulfonate and quaternary ammonium for controlled release of emamectin benzoate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141: e55621.
- [14] LIU H, SHANGGUAN W, ZHAO P, et al. Size effects of nanoenabled agrochemicals in sustainable crop production: advances, challenges, and perspectives[J]. *ACS Nano*, 2025, 19: 54-72.
- [15] ARZANI F A, DOS S J H Z. Biocides and techniques for their encapsulation: a review[J]. *Soft Matter*, 2022, 18: 5340-5358.
- [16] AMRITA S, NITESH D, ADITYA K, et al. Advances in controlled release pesticide formulations: prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121525.
- [17] LOWRY G V, AVELLAN A, GILBERTSON L M. Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri-tech revolution[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14: 517-522.
- [18] SHEN Y, ZHU H, CUI J, et al. Construction of λ -cyhalothrin nano-delivery system with a high loading content and controlled-release property[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8: 1016.
- [19] WANG Y, SONG S, CHU X, et al. A new temperature-responsive controlled-release pesticide formulation-poly (*N*-isopropylacrylamide) modified graphene oxide as the nanocarrier for λ -cyhalothrin delivery and their application in pesticide transportation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 612: 1259867.
- [20] WANG L, LIU J, GAO C, et al. Preparation, characterization, and bioactivity evaluation of λ -cyhalothrin microcapsules for slow-controlled release system[J]. *ACS Omega*, 2024, 9: 8229-8238.
- [21] SHAWER R, EL-LEITHY E S, ABDEL-RASHID R S, et al. Preparation of λ -cyhalothrin-loaded chitosan nanoparticles and their bioactivity against *Drosophila suzukii*[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12: 3110.
- [22] LUO J, GAO Y, LIU Y, et al. Self-assembled degradable nanogels provide foliar affinity and pinning for pesticide delivery by flexibility and adhesiveness adjustment[J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 14598-14609.

(编辑:顾玲玲)