

◆ 专论:农药加工与剂型(特约稿) ◆

基于农药应用场景的纳米材料研究进展

熊秋雨,章浩楠,于 斌,方 云,杨梓枫,张东来,程敬丽,赵金浩*

(浙江大学 农业农村部作物病虫分子生物学重点实验室 浙江省作物病虫生物学重点实验室 杭州 310058)

摘要:纳米技术的快速崛起为农药向着高效、低毒、低残留方向的发展提供了全新的策略与技术手段,而农药的应用场景千差万别,对纳米材料的需求也不尽相同。基于长久以来农药发展过程中出现的众多不利影响与技术缺陷,本文对纳米材料的引入如何缓解这一系列问题进行了探讨与分析;并对目前应用在农药纳米化上的纳米材料种类进行了分类与介绍,最后探讨了未来纳米材料的发展方向与应用前景。

关键词:纳米材料;农业;纳米农药;增效机制;研究进展

中图分类号:TQ 450.4 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.05.003

Research progress of nano-materials based on pesticide application

XIONG Qiuyu, ZHANG Haonan, YU Bin, FANG Yun, YANG Zifeng, ZHANG Donglai, CHENG Jingli, ZHAO Jinhao*
(Ministry of Agriculture and Rural Affairs Key Lab of Molecular Biology of Crop Pathogens and Insects, Key Lab of Biology of Crop Pathogens and Insects of Zhejiang Province, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The rapid rise of nano-technology provides a new strategy and technical means for the development of pesticides in the direction of high efficiency, low toxicity and low residue, while the application scenarios of pesticides are very different, and the demand for nano-materials is also different. Based on the many adverse effects and technical defects in the development of pesticides for a long time, the introduction of nano-materials to alleviate these series of problems was discussed and analysed in this paper. The types of nano-materials used in pesticide nanochemicals were classified and introduced. Finally, the future direction of the development of nano-materials and their application prospects were explored.

Key words: nano-material; agriculture; nanopesticide; efficiency mechanism; research progress

在人类与威胁粮食安全的病虫草害的斗争中,传统农药长期占据着主导地位。传统农药是指用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草及其他有害生物,以及有目的地调控植物、昆虫生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种或者几种物质的混合物及其制剂^[1]。传统化学农药往往能局部性地或系统性地快速到达作物靶标部位发挥药效,且由于其成本可控、工艺成熟、产品种类多样,在时间成本、人力成本、资金成本上都远低于农业防治、生物防治等其他手段,因此一度成为保障粮食生产安全的主要依靠。但长期对其过度依

赖,使得许多弊端也逐渐暴露:传统农药的高残留风险严重牵涉环境毒性和非靶标生物毒性,频繁地交叉使用,使得病虫草害逐渐出现抗药、耐药性、再猖獗等问题,病虫草害对药物敏感性的降低反则又加剧了农药的用量,形成恶性循环。这些负面影响迫使农药技术需要持续改革与创新。

随着化学工业技术的不断发展与进步,以及社会对农药安全性关注的不断提高,传统农药也被期望从低效高毒转向高效低毒低残留发展。通过对农药发展历程的分析,发现传统农药的创新主要体现在以下几个方面:一是创制农药活性化合物;二是

收稿日期:2024-07-15

基金项目:“十四五”国家重点研发项目(2022YFD1700504)

作者简介:熊秋雨(1998—),女,在读博士,主要从事纳米材料在农药递送与作物保护上的研究与应用工作。E-mail:12016118@zju.edu.cn

通信作者:赵金浩,男,教授,主要从事农药化学生物学及对靶施药。E-mail:jinhaozhao@zju.edu.cn

丰富和改良农药的剂型加工配方;三是寻找和开发更加环保安全的生物源农用化学品代替传统化学农药。农药创新几个方面既各有优缺点,又有互补性。根据不同农药的性质、作用机理和给药方式,研发各种制剂可大大提升农药的储存时限和田间防效;随后生物农药的出现和推广将农药朝着高效、安全、环境相容性良好的发展方向推进了一大步。但这些方法仍然无法满足在降低环境毒性的前提下同时大幅度提高农药的有效利用率,其中,生物农药往往存在持效期短、起效慢、活性成分复杂等问题^[2],而各种剂型的研发虽然大大丰富了农药的使用广度,但仍会因紫外光降解、雨水冲刷、高温蒸发、水解和微生物降解等破坏作用而不利于发挥药效。此外,各种制剂在生产过程中往往会使用大量的有机溶剂和可能对作物生长存在负面影响的表面活性剂,因此,在田间使用后可能会对环境产生危害,也容易引起农作物发生药害^[3]。2021年2月发布的中央一号文件更是明确指出了要推进农业的绿色发展,推进化肥农药的减量增效^[4]。因此,打破农药市场现状,开发与创制兼具高效低毒低残留的新型农药制剂势在必行。

纳米技术的迅速发展为传统农药的转型带来了新的生机。将纳米技术与传统农药有机结合从而造就了纳米农药这一新兴的农药剂型。根据行业标准《农药纳米制剂产品质量标准制订规范》,纳米农药是指通过纳米制备技术,使农药有效成分在制剂体系或/和使用分散体系中以纳米尺度(1~300 nm)分散状态稳定存在的农药^[5]。纳米农药剂型根据纳米化技术手段的不同可以分为以下三类:一是直接将农药活性成分加工成纳米尺度,例如微乳剂、纳米分散体等。二是以纳米材料为载体,通过吸附、包裹、镶嵌、偶联等方式来封装农药活性成分,使得纳米载体和农药整体作为纳米农药。纳米材料的性质决定了所获得的纳米农药的制剂形式,例如纳米囊、纳米球、纳米胶束、纳米纤维等。三是对有害生物有一定抑制作用的纳米材料,可以与农药直接进行复配获得更高效的纳米制剂,例如纳米金、纳米银等金属和金属氧化物^[6]。其中,基于纳米材料的纳米农药可以通过对载体进行功能化修饰而具备特定的缓控释性能,提升了有效性、速效性、持效期,且开始走向农业生产应用。

农药在有害生物防治过程中的应用场景涉及自然条件、靶标生物、农药制剂、植保设备等多方面,其中,农药施用场景中温度、湿度、风速、降雨、

水质、土壤等,靶标生物——病原菌、害虫、杂草等的特性和规律,农药制剂的分散性、稳定性、药液性质及施药技术等多种因素对于药效的发挥都至关重要。针对具体应用场景来设计开发功能性纳米材料负载农药,提升其有效利用率,是近年来的研究热点。本文将基于农业生产应用场景为导向的纳米农药研究现状及对纳米材料的性能需求进行综合论述,并对现有纳米材料的不足和未来发展方向进行展望。

1 农药纳米化的负载方法与增效机制

1.1 纳米材料对农药的负载方式

纳米材料对农药的负载方式因其理化性质的不同而有所区别,常见的制备方法有溶剂挥发法、溶剂交换法、自组装法、纳米乳液法、共沉淀法等^[7]。不同的制备方法决定了农药分子在纳米载体上的不同空间存在形式,从而也限定了药物的释放速度与模式。常见的药物负载方式有4种,见图1。

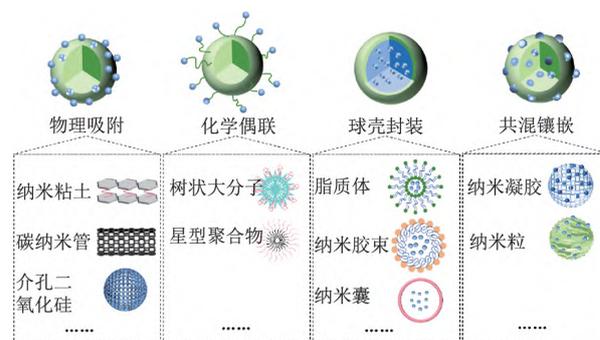


图1 纳米材料对药物的负载方式

1.1.1 物理吸附

物理吸附通常是指农药分子通过静电相互作用、氢键、范德华力、 π -堆积和疏水相互作用或化学键等非共价相互作用直接加载到纳米颗粒上^[8]。这种负载方式常用于金属有机框架(MOFs)、层状双氢氧化物(LDHs)、碳纳米管(CNTs)等表面含有较高孔隙率的纳米材料。药物分子可通过溶解在溶剂中或者以晶体的形式分散在介质中被吸附在纳米材料孔隙内完成装载。

1.1.2 化学偶联

化学偶联是指农药活性分子通过与纳米载体之间形成共价键完成装载。常见于聚合大分子作为纳米材料的农药纳米化,聚合物的结构常以线性、支链、星型和树状为主;与农药分子进行偶联的基团通常为羟基、羧基、氨基等基团,并被设计在聚合

物的末端^[9]。

1.1.3 球壳型封装

封装载药是指具有明显空腔的纳米材料将农药活性成分包裹在腔体内部,形成明显的球壳结构,外部的壳结构是延缓药物释放的主要屏障。该方法通常用于高分子纳米材料,通过在两相界面上进行界面聚合或单相原位聚合的方式构建球壳结构,农药分子则被封装在球壳内部。此外,脂质体和囊泡具有良好的两亲性能,因此也常采用此方法封装农药^[10]。

1.1.4 共混镶嵌

农药分子除了能存在于纳米材料内部,还可均匀分布在纳米材料基质上,或镶嵌在纳米材料的表面,从而获得实心的纳米农药,这种封装方式为共混镶嵌。最常见的制备方法为反溶剂-共沉淀法,即通过将纳米载体基材和农药分子均匀溶解在溶剂中,再将其缓慢滴加至反溶剂中析出获得^[11]。

1.2 农药纳米化后的性能优势

1.2.1 扩大对靶沉积率

茎叶喷施方式的农药剂型主要包括悬浮剂、乳油、可湿性粉剂等,但这几种剂型均存在叶面上分散性差、易团聚结块、生物利用率低等实际应用问题。通过纳米材料的纳米尺寸效应——小粒径、高比表面积,可以有效提升难溶性农药的水中分散性,并且相同含药量下在植物叶面上铺展面积更大、更均匀,黏附性更强,从而扩大了农药的对靶沉积面积,提升了农药的有效利用率^[12]。

1.2.2 提升叶面亲和力

由于植物叶片表面有着较厚的蜡质层、绒毛等结构,大多都展现出一定程度的疏水性。农药分子即使已经顺利到达靶标叶面也会因为风力、重力、雨水冲刷等原因难以附着在叶面而团聚滚落到土壤中,不仅造成药物的损失,还会引起环境污染风险^[6]。针对该问题,可通过对纳米材料表面基团进行修饰,例如引入氨基、羧基等基团,或者改变其表面电位,以通过氢键作用与叶片表面的酯类物质相结合或通过静电吸附作用来增强农药在叶面的附着力与耐雨水冲刷能力,进而延长农药的持效期^[13]。

1.2.3 促进农药在植物体内吸收和再分布

内吸性农药可以从施用部位快速被植物吸收并传输到其他部位,从而避免受到环境中紫外线、pH等因素影响而导致降解,因此,对比于传统非内吸性农药,其在田间应用中往往表现出更高效、持久的防效。但由于植物体内的物质移动往往受到分子大小和结构的限制,仅有小部分内吸性农药能被

远距离有效递送至植物全株。而纳米载体则可以凭借其纳米尺寸、形状、载体的生物相容性等性能将农药分子递送至植物体内的各个部位。纳米颗粒可以通过根或者叶片的气孔进入到植物体内,然后通过共质体或质外体途径进入到维管束,在木质部和韧皮部分别进行向上和向下的远距离运输^[14-15]。

1.2.4 延长持效期

基于纳米材料的纳米农药通常能延缓农药分子释放到环境中,特别是以包裹的方式获得的纳米农药。纳米材料可以起到隔绝外界环境的作用,从而保护内部农药分子免于受应用场景中紫外光、环境pH、酶等因素的影响而降解。对比于传统农药直接暴露在环境中,纳米材料对药物的持续释放可以使农药释放特性与有害生物发生规律相匹配,降低农药施用剂量和施药次数,从而延长持效期^[12]。在此基础上,若根据有害生物防治应用场景中病、虫或草害等发生过程中的环境变化、生物刺激、制剂稳定性和施药方式等针对性地构建刺激响应型纳米载体,即可实现农药的按需释放和精准释放,进一步提升了农药的有效利用率^[16]。

2 纳米材料的种类与农业应用场景

2.1 无机纳米材料

无机材料有着物理化学性质稳定、生物相容性好、材料价廉易得等优势^[17]。常见的用于负载农药的无机材料分为两大类:无机非金属纳米材料和无机金属类纳米材料。以下列举了现有研究较为广泛的无机纳米材料。

2.1.1 无机非金属纳米材料

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是一种新型的二维碳纳米材料,具有超高的比表面积和强吸附性能,其表面丰富的含氧官能团(如羟基、环氧化物、羰基和羧基)使其具有亲水性,可以有效改善被吸附的疏水性分子的水溶性^[18]。同时,这些基团还具有较高的反应活性,易于功能化修饰,拓展了GO在农药纳米载体中的应用。宋赛杰^[19]通过简单的物理吸附,将生物农药阿维菌素负载到GO上,所制备的纳米农药水剂具有缓释性能,并提高了阿维菌素的抗紫外性能。与阿维菌素乳油相比,纳米农药水剂表现出优秀的持续抗虫效果。

介孔二氧化硅(mesoporous silica nanoparticles, MSN)比表面积大、孔径可调,具有优异的吸附性能,其表面丰富的硅羟基使其具备界面可修饰性。此外,MSN还具有生物相容性良好和环境友好等特点,是

一种理想的缓释剂载体^[20]。Feng等^[21]采用“一锅法”制备了粒径为200 nm的负载吡唑醚菌酯的MSN,载药量为38.9%。研究发现,相较于传统制剂,载药纳米颗粒对禾谷镰刀菌的防治效果更好,且能够被病原菌吸收至菌丝体内发挥药效。此外,其对斑马鱼、蚯蚓和BEAS-2B细胞的毒性更低。通过结构调控,赋予了MSN新的性能,在实际应用中引起广泛关注。

碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)根据碳纳米管的中壁层数分类,可以分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)。其中,多壁碳纳米管具有良好的分散性和较强的吸附能力,其作为载体在农业领域应用^[22]。Wu等^[23]通过物理吸附法制备了负载吡唑醚菌酯的MWCNTs,展示出良好的农药缓释性、安全性。Sarlak等^[24]将柠檬酸聚合到氧化的碳纳米管表面,形成了MWCNT-接枝-聚

柠檬酸(MWCNT-g-PCA)杂化材料,可在水溶液中捕获代森锰锌等农药,形成纳米杀菌剂。

2.1.2 金属/金属氧化物纳米颗粒

金属/金属氧化物纳米颗粒(NPs),如Ag NPs、Cu/CuO NPs、Zn/ZnO NPs等,表现出抗菌的特性,在植物病害管理中发挥重要作用。Malandrakis等^[25]发现,Cu NPs对菌丝生长表现出更高的抑菌效果,EC₅₀为162~310 mg/L,而CuO NPs对病菌生长几乎没有影响。金属Cu NPs也被证明可以用于防治仓储害虫赤拟谷盗,同时还可以延长小麦籽粒的保质期^[26]。Ag NPs已被证明对细菌、真菌和病毒具有广泛的抗菌活性^[27]。含锌的NPs(ZnO NPs)由于其具有高表面积和独特的物理化学性质,是对细菌有效的一种广谱性抗菌剂^[28]。常见的金属纳米材料在农药上的应用见表1。

表 1 常见的金属纳米材料在农药上的应用

| 纳米材料 | 作物 | 病害 | 应用 | 参考文献 |
|------------|----|------------|---|------|
| Ag NPs/木霉菌 | 甜瓜 | 枯萎病 | 与单独处理组Ag NPs、木霉菌相比,木霉菌协同Ag NPs对尖孢镰刀菌的抑制效果更好,同时能够提高对甜瓜枯萎病的防效,改善甜瓜生长发育 | [29] |
| Cu-壳聚糖 NPs | 番茄 | 早疫病、镰刀菌枯萎病 | 质量分数为0.12%时,对链格孢菌和尖孢镰刀菌的菌丝生长抑制率分别为70.5%和73.5%,对孢子萌发的抑制率分别为61.5%和83.0% | [30] |
| CuO NPs | 烟草 | 黑胫病 | 灌溉施用CuO NPs对烟草疫霉的防效为33.69%,无诱导毒性,显著激活了一系列防御酶 | [31] |
| ZnO NPs | 柑橘 | 黄龙病 | 基于ZnO NPs的配方在韧皮部发挥全身抗菌作用,田间试验中降低柑橘黄龙病的感染症状,中大型果实比例从7%增加到19% | [32] |

2.2 有机聚合物类纳米材料

聚合物类纳米材料可以分为天然源和人工合成。人工合成主要通过物理或化学手段对农药进行负载,通常以纳米颗粒、纳米凝胶、纳米微球、纳米胶束的形式存在。现有研究中多倾向于选择生物可降解、无污染、无残留等环境友好型材料,然后通过物理、化学方法修饰其表面官能团,赋予其特定的控释开关,达到缓慢释放或按需释放药物的目的,极大提高了农药的利用率,目前已成为纳米农药领域的一大热门研究方向。

2.2.1 天然聚合物类纳米材料

天然聚合物类材料是一类高相对分子质量的大分子化合物,具有无毒无害、来源广泛,可自然消解,与生物相容等特性,避免了农药载体材料在土壤中的长期残留问题。能够用于包封负载农药的天然高分子材料包括但不限于纤维素、半纤维素、淀粉、葡聚糖、木质素、壳聚糖、环糊精、明胶、海藻酸钠等^[33],见图2。本文主要针对几种应用较多的天然高分子材料在农药纳米化中的应用进行论述。

多糖类材料是以重复的糖环结构为单元连接

成的线型长链。这些材料具有丰富的改性反应活性位点,可通过酯化、酰胺化、醚化、胺化、氧化、水解等反应方式引入功能性基团^[34]。可以针对特定农药应用场景,赋予天然高分子材料在其载药体系中的刺激响应释放与缓控释性能,进而实现农药的减量增效。Li等^[35]以二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)为功能单体,制备了功能化纤维素基纳米载体,并通过静电吸引的方法负载了阿维菌素。纳米农药的平均粒径为360 nm,包封率为82.11%。纳米化后阿维菌素的抗紫外光性能提高了近10%,并且叶面黏附能力提高了近20%。Xiong等^[14]以葡聚糖为材料,通过纳米化修饰构建了一种负载戊唑醇(Teb)的农药递送系统(Teb@MBD)。定量和定性测试结果表明,通过赋予其纳米尺寸效应可以提升农药的双向吸收传导性能,证明了其在增效防控多部位侵染的病害上的可行性,提高了戊唑醇在番茄植株上的有效利用率。Teb@MBD纳米颗粒与市售戊唑醇悬浮剂相比,对番茄灰霉病菌的抑菌效果提高58.4%。该研究为多维度提高农药的利用率提供了一种简单有效的策略。

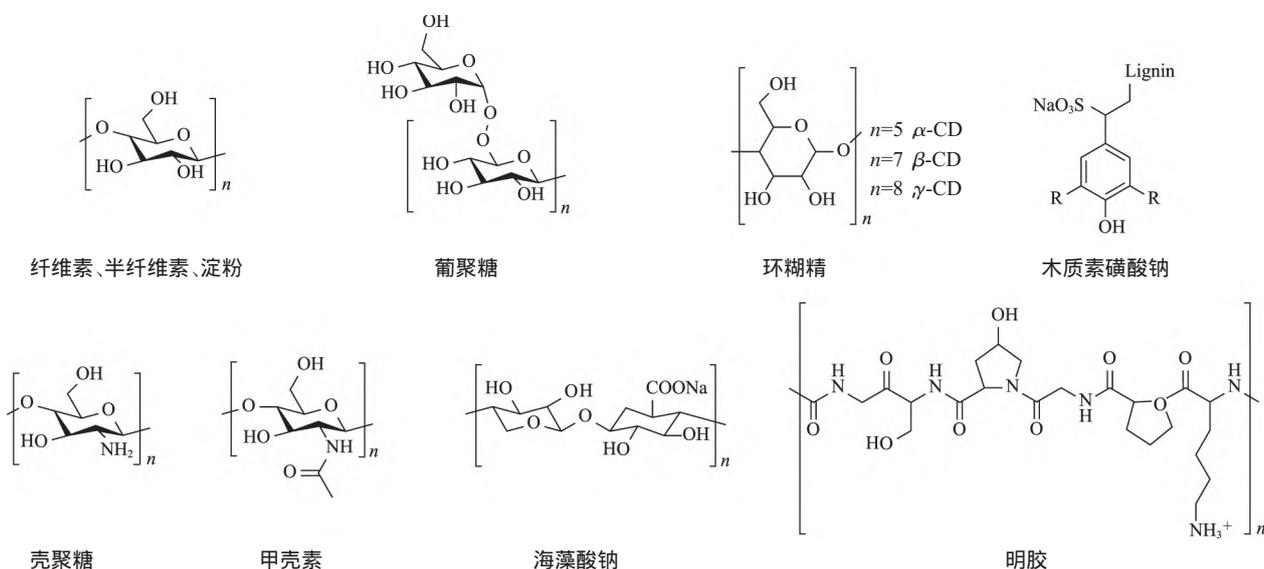


图2 常用天然高分子材料的结构式

木质素是一类具有高相对分子质量、复杂组成和结构的天然酚醛聚合物,其也是地球上最大的芳香族化合物库,在许多工业应用中表现出了巨大的潜力,其在农业上的应用在近些年不断地被挖掘^[36]。Yu等^[15]采用Pickering乳液模板法,通过界面交联制备了负载吡啶醚菌酯(Pyr)的多刺激响应纳米/微胶囊双向递送系统(Pyr@LNC)。该纳米载体具有优异的紫外线屏蔽能力,且纳米尺寸可调,其形貌展示出的拓扑结构极大地提高了药物在叶面上的持留能力。Pyr@LNC纳米农药能够靶向性针对应用场景中灰霉菌在侵染过程中释放草酸的特点,实现pH响应控制药物释放速率,进而实现对灰霉病的防治。

蛋白类纳米材料因其制备方式简单、来源广泛、生物安全性优异,已在多种领域被作为载体递送物质^[37]。常见的蛋白材料有乳清蛋白、酪蛋白、大豆蛋白、玉米醇溶蛋白等。Zhao等^[12]将阿维菌素(AVM)封装于玉米醇溶蛋白制备了刺激响应型纳米农药(AVM@CS-SS-Zein)。在中性环境中,AVM从AVM@CS-SS-Zein纳米颗粒中缓释,而在模拟昆虫体内谷胱甘肽和碱性环境刺激下则快速释放。此外,AVM@CS-SS-Zein表现出高于阿维菌素6倍的光稳定性,并且展示出良好的叶面黏附性能。

脂质类纳米材料为天然或合成的类脂,包括固体脂质、液体脂质等^[38]。Yang等^[39]采用胆固醇和硬脂胺通过自组装生成非磷脂类纳米脂质体,以此作为农药载体,成功构建了一种具备缓释和控释特性的噻虫嗪纳米脂质体。体外释放试验数据显示,所制备的噻虫嗪纳米脂质体对碱性高度敏感,这有助于

噻虫嗪在鳞翅目昆虫体内特有的碱性环境中快速释放和积累。采用非磷脂类脂质体作为农药载体为农药活性成分的定向、可控递送和缓控释提供了新的理论支持和技术路径。

2.2.2 合成聚合物类纳米材料

不同于天然高分子材料来源的局限性,合成聚合物存在明显的成本优势和更加灵活多变的分子链结构,能够根据不同的施用场景引入功能性基团,使聚合物纳米材料具有特定的功能,从而获得性能更加良好的材料。合成高分子农药载体材料可根据其可生物降解速率分为生物不可降解和生物可降解两类。

目前用作农药载体的生物不可降解合成高分子材料主要有聚氨酯、聚脲、脲醛树脂等。聚氨酯和聚脲通常是在催化剂或加热条件下,由多异氰酸酯与多元醇或多元胺交联聚合而成。由于异氰酸酯和多元醇(胺)结构的多样性,赋予了聚氨酯和聚脲类材料更多的功能。由于聚氨酯和聚脲材料结构稳定,能够制备形貌、大小不同的载药体系。Luo等^[40]通过对负载有辛硫磷的聚氨酯微胶囊粒径进行调控,探索了不同粒径微胶囊的杀虫效果。结果表明,粒径较小的微胶囊在植物表面分布更广、更均匀,更容易被幼虫附着,且表现出更好的耐雨水冲刷效果;而较大粒径的微胶囊具有更好的包封性能,表现出优异的后杀虫效果。虽然聚氨酯和聚脲材料可以提供更好的化学结构稳定性,但也影响了其在自然界中的生物可降解性,长期使用会对环境造成负担。脲醛树脂和环氧树脂材料因其较高的强度和热稳

定性以及低廉的成本,非常适合作为农药输送系统的载体。Zhang等^[41]制备的负载辛硫磷的脲醛微胶囊,相较于辛硫磷乳油,能够显著降低其触杀毒性,有效延长了辛硫磷的释放周期,表现出较好的缓释效果。不同壁材结构制备的微胶囊可能会表现出不同的性能。Zhang等^[42]制备了环氧酚醛树脂微胶囊,壁材环氧值越高,囊壳交联程度越高,进而降低了二甲戊灵释放率,从而导致除草效果下降。

生物可降解合成高分子材料用于负载农药对降低农产品有毒物质的残留,保障农产品优质安全生产,推动绿色农药在农产品中的可持续发展具有重大意义。目前应用在农药纳米化上的生物可降解合成聚合物材料主要有聚酯类、聚乳酸等。聚酯类材料因其具有良好的生物相容性、降解性,且无毒,在药物缓控释领域的应用已获得成功。Li等^[43-44]将基于柱芳烃的主客体系统引入疏水性聚碳酸酯膜多孔表面,制备的仿生气孔表面通过主客体相互作用调节农药与仿生表面之间的相互作用,选择性地促进特定农药在表面的润湿和运输。Sun等^[45]通过溶剂挥发法制备了2种基于聚乳酸的阿维菌素纳米制剂,对豌豆蚜虫(*Acyrtosiphon pisum*)的杀虫活性与商品化制剂相当,并对蚜虫天敌安全。Fukamachi等^[46]制备了一种负载氰霜唑的聚乳酸-共聚乙酸钠(PLGA)纳米颗粒。该载药体系对疫霉菌的孢子萌发有明显的抑制作用,且表现出较好的耐雨水冲刷效果。

2.3 其他纳米材料

2.3.1 无机-有机杂化材料

无机-有机杂化材料类最常见的是金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs),这是一种新兴的混合金属-有机的多孔材料,由多齿有机接头与金属团簇节点配位形成晶格,具有孔隙率高,结构稳定和精细可调等优点^[47]。但这些材料总体上不易放大制备,成本偏高,容易在环境中引入新的有害金属离子,因此限制了其应用前景。目前研究较为广泛的MOFs材料主要是铁基MOFs和锌基MOFs。Liang等^[48]制备了一种紫外线诱导沸石咪唑框架-8酸降解的pH跳变试剂的复合材料(PD@ZIF-8),并开发出一种具有高负载效率和高叶面黏附性的光触发和pH响应的纳米农药,用于治疗菌核病。

2.3.2 生物类材料

除了上述常见的纳米材料外,直接来源于生物体的成分也可作为纳米载体,常见的有病毒、蓝藻等^[49]。病毒作为纳米载体的优势在于一方面可作为

“疫苗”激活植物的防疫能力,另一方面还能递送外源药物到植物体内发挥药效。Guenther等^[50]使用化学灭活的红三叶草坏死花叶病毒(RCNMV)作为纳米载体负载阿维菌素,将其用于防治土壤根结线虫。

3 农用纳米材料的发展前景与展望

纳米农药是近年来在农业领域备受瞩目的一项技术创新,其具有的高效、低毒、环境友好等特点,能够显著减少传统农药的使用量,降低对生态环境的负面影响。然而大部分研究仍局限于实验室规模,虽已有成功应用的案例,但能满足田间规模化应用的生产体系才刚开始起步。此外,纳米农药拥有的诸多优势也伴随着相应的潜在风险:药物的缓慢释放意味着田间持留期长,可能对后茬作物造成药害,不可降解的纳米载体进入植物体内可能会造成食品安全隐患。因此,具有田间可自然降解、结构易修饰、生物相容性良好等优势的天然多糖类、聚酯、聚乳酸等无毒性材料,无疑是今后农用纳米材料的主要发展方向之一。在“十四·五”(2021—2025年)规划的推动下,纳米农药的研发与推广继续成为重点。政府通过政策支持、科研投入和示范项目,推动纳米农药在实际农业生产中的应用。同时,国家还鼓励产学研结合,推动纳米农药的产业化,提升农业绿色发展水平,倡导纳米技术在农药剂型上的创新应用,鼓励企业充分利用新工艺、新技术,大力发展水基化、纳米化、超低容量、缓释等制剂,适应大中型施药器械和多元化用药需求。在国家的大力支持和各科研单位的不断探索下,我国的缓控释药物从一开始的寥寥无几,到如今中国农药信息网上登记300余个商品化制剂。相信在不久的将来,大规模、标准化生产纳米农药将成为现实。

参考文献

- [1] 刘绍仁,袁建丽,孔志英.关于进一步贯彻落实《农药管理条例》有关问题的思考[J].现代农药,2023,22(4):1-7.
- [2] 朱国亮.浅谈提高果树上生物农药使用效率的制约因素及对策[J].农业与技术,2012,32(5):39-40.
- [3] 张家栋.木质素磺酸盐纳米农药的构建及应用探索[D].杭州:浙江大学,2023.
- [4] 陈丽飞.乡村生态治理中“肥药双减”政策实施存在的问题与对策[J].现代园艺,2021,44(24):193-194.
- [5] 唐跃明,田大军,章超,等.纳米农药研究进展[J].世界农药,2024,46(3):20-25.
- [6] 孙长娇,王琰,赵翔,等.纳米农药剂型与其减施增效机理研究进展[J].农药学报,2020,22(2):205-213.
- [7] SHANG W, XIONG Q, XIE Z, et al. Functional, eco-friendly, and

- starch-based nanocarriers with sustained release of carvacrol for persistent control of tomato gray mold[J]. *Crop Health*, 2023(1): 13.
- [8] WANG N, CHENG X, LI N, et al. Nanocarriers and their loading strategies[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8(6): 1801002.
- [9] SEIDI F, JENJOB R, CRESPI D. Designing smart polymer conjugates for controlled release of payloads[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(7): 3965-4036.
- [10] ABDOLLAHDOKHT D, GAO Y, FARAMARZ S, et al. Conventional agrochemicals towards nano-biopesticides: an overview on recent advances[J]. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 2022, 9(1): 13.
- [11] ULBRICH K, HOLA K, SUBR V, et al. Targeted drug delivery with polymers and magnetic nanoparticles: covalent and noncovalent approaches, release control, and clinical studies[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(9): 5338-5431.
- [12] ZHAO X, CUI H, WANG Y, et al. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 66(26): 6504-6512.
- [13] YU M, YAO J, LIANG J, et al. Development of functionalized abamectin poly (lactic acid) nanoparticles with regulatable adhesion to enhance foliar retention[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(19): 11271-11280.
- [14] XIONG Q, LIANG W, SHANG W, et al. Bidirectional uptake, transfer, and transport of dextran-based nanoparticles in plants for multidimensional enhancement of pesticide utilization[J]. *Small*, 2024, 20(8): 2305693.
- [15] YU B, CHENG J, FANG Y, et al. Multi-stimuli-responsive, topology-regulated, and lignin-based nano/microcapsules from pickering emulsion templates for bidirectional delivery of pesticides[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(14): 10031-10044.
- [16] 梁文龙. 环境响应型载药体系的构建及其在植物病害防控中的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [17] 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): 1099-1103.
- [18] LIU J, ZHAO Q, ZHANG X. Structure and slow release property of chlorpyrifos/graphene oxide-ZnAl-layered double hydroxide composite[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 145: 44-52.
- [19] 宋赛杰. 基于碳纳米材料的载药系统及诊疗一体化平台的构建及应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [20] 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.
- [21] FENG J, CHEN Z, CHEN W, et al. Facile pathway to construct mesoporous silica nanoparticles loaded with pyraclostrobin: physicochemical properties, antifungal activity, and biosafety [J]. *Pest Management Science*, 2022, 78(6): 2332-2341.
- [22] 齐冬冬. 多壁碳纳米管负载叶菌唑小麦种衣剂的研制与应用 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2023.
- [23] WU L, PAN H, HUANG W, et al. Self-assembled degradable iron-doped mesoporous silica nanoparticles for the smart delivery of prochloraz to improve plant protection and reduce environmental impact[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 28: 102890.
- [24] SARLAK N, TAHERIFAR A, SALEHI F. Synthesis of nanopesticides by encapsulating pesticide nanoparticles using functionalized carbon nanotubes and application of new nanocomposite for plant disease treatment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(21): 4833-4838.
- [25] MALANDRAKIS A A, KAVROULAKIS N, CHRYSIKOPOULOS C V. Use of copper, silver and zinc nanoparticles against foliar and soil-borne plant pathogens[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 292-299.
- [26] EL-SAADONY M T, ABD EL-HACK M E, TAHA A E, et al. Ecofriendly synthesis and insecticidal application of copper nanoparticles against the storage pest *Tribolium castaneum* [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(3): 587.
- [27] HUANG W, WANG C, DUAN H, et al. Synergistic antifungal effect of biosynthesized silver nanoparticles combined with fungicides[J]. *Int J Agric Biol*, 2018, 20(5): 1225-1229.
- [28] SUN Q, LI J, LE T. Zinc oxide nanoparticle as a novel class of antifungal agents: current advances and future perspectives [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(43): 11209-12220.
- [29] 钟震. 木霉菌与纳米银协同防治甜瓜枯萎病的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2023.
- [30] SAHARAN V, SHARMA G, YADAV M, et al. Synthesis and in vitro antifungal efficacy of Cu-chitosan nanoparticles against pathogenic fungi of tomato[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 75: 346-353.
- [31] CHEN J N, WU L T, KUN S, et al. Nonphytotoxic copper oxide nanoparticles are powerful "nanoweapons" that trigger resistance in tobacco against the soil-borne fungal pathogen *Phytophthora nicotianae* [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2022, 21(11): 3245-3262.
- [32] SOLIMAN M, LEE B, OZCAN A, et al. Engineered zinc oxide-based nanotherapeutics boost systemic antibacterial efficacy against phloem-restricted diseases[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(8): 2869-2886.
- [33] 王俊钦, 冯松, 柯妮, 等. 天然高分子材料在农药控释剂中的应用研究进展[J]. *农药学报*, 2020, 22(4): 567-578.
- [34] 闫硕, 蒋沁宏, 沈杰. 纳米农药及载体材料的增效机理研究现状 [J]. *植物保护学报*, 2022, 49(1): 366-373.
- [35] LI H, LIN G Q, LIAN J J, et al. Carboxymethyl cellulose capsulated zein as pesticide nano-delivery system for improving adhesion and anti-UV properties[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 231: 115725.
- [36] BALK M, SOFIA P, NEFFE A T, et al. Lignin, the lignification process, and advanced, lignin-based materials[J]. *Int J Mol Sci*, 2023, 24(14): 11668.
- [37] 王伟, 崔妍, 郑明珠, 等. 刺激响应型玉米醇溶蛋白基纳米颗粒的制备及其应用研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2024, 45(10): 353-363.
- [38] 张娟, 张娜. 脂质类纳米载体在难溶性药物递送中的应用[J]. *中国新药与临床杂志*, 2012, 31(4): 188-193.
- [39] YANG J, ZHANG Z, CUI Z K, et al. Fabrication of pH-responsive non-phospholipid liposomal nanocarriers for insecticidal activity of (下转第 31 页)

- 4462.
- [47] 孙贺荣, 赵鹏跃, 曹冲, 等. 纳米农药与昆虫抗药性[J]. 现代农药, 2023, 22(2): 40-44.
- [48] BLEWETT T A, QI A A, ZHANG Y, et al. Toxicity of nanoencapsulated bifenthrin to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)[J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(9): 2777-2785.
- [49] GAO Y, ZHANG Y, HE S, et al. Fabrication of a hollow mesoporous silica hybrid to improve the targeting of a pesticide[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 361-369.
- [50] 翟婧, 赵丽稳, 高丹娜, 等. 纳米农药防治水稻二化螟效果初探[J]. 中国稻米, 2024, 30(2): 95.
- [51] 刘芳, 唐静, 赵雪. 添加助剂减少马铃薯晚疫病防治用药量的试验效果[J]. 农业工程技术, 2020, 40(2): 30.
- [52] 胡志平. 不同农药助剂对农药的减量增效效果及对害虫天敌影响[J]. 中国稻米, 2011, 17(3): 52.
- [53] 宋小沫, 奚溪, 薛士东, 等. 喷雾助剂对农药雾滴蒸发特性影响研究[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(5): 1143-1150.
- [54] 张晨辉, 马悦, 杜凤沛. 表面活性剂调控农药药液对靶润湿沉积研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6): 883-894.
- [55] MA Y, HAO J, ZHAO K, et al. Biobased polymeric surfactant: natural glycyrrhizic acid-appended homopolymer with multiple pH-responsiveness[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 541: 93-100.
- [56] SONG M, JU J, LUO S, et al. Controlling liquid splash on superhydrophobic surfaces by a vesicle surfactant[J]. Science Advances, 2017, 3(3): e1602188.
- [57] 屠豫钦. 农药剂型和制剂与农药的剂量转移[J]. 农药学报, 1999, 1(1): 1-6.
- [58] 黄桂珍, 陈博聪, 杨利超, 等. 功能高分子助剂G-100A调控农药对靶传递性能研究[J]. 农药学报, 2020, 22(2): 299-305.
- [59] 施运生. 吡虫啉和丙草胺在有机膨润土上的吸附行为及其缓释研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
- [60] 程雪健, 郑丽, 曹立冬, 等. 农药缓释颗粒剂载体材料类型及应用研究进展[J]. 农药学报, 2022, 24(1): 1-12.
- [61] 陈歌, 曹立冬, 赵鹏跃, 等. 甲氧基丙烯酸酯类农药缓释控制剂的研究进展[J]. 现代农药, 2021, 20(2): 7-11.
- [62] XU L, CAO L D, LI F M, et al. Utilization of chitosan-lactide copolymer nanoparticles as controlled release pesticide carrier for pyraclostrobin against *Colletotrichum gossypii* Southw[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2014, 35(4): 544-550.
- [63] YU M, SUN C, XUE Y, et al. Tannic acid-based nanopesticides coating with highly improved foliage adhesion to enhance foliar retention[J]. RSC Advances, 2019, 9(46): 27096-27104.
- [64] YE Z, GUO J, WU D, et al. Photo-responsive shell cross-linked micelles based on carboxymethyl chitosan and their application in controlled release of pesticide[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 132: 520-528.
- [65] 王松. 聚乙烯醇-淀粉/纳米粘土复合薄膜的制备及其用于除草剂缓释的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [66] XU X, BAI B, WANG H, et al. A near-infrared and temperature-responsive pesticide release platform through core-shell polydopamine@PNIPAm nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(7): 6424-6432.

(编辑: 顾林玲)

(上接第 23 页)

- thiamethoxam[J]. Chin J Pestic Sci, 2020, 22(6): 1054-1060.
- [40] LUO J, HUANG X P, JING T F, et al. Analysis of particle size regulating the insecticidal efficacy of phoxim polyurethane microcapsules on leaves[J]. ACS sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12): 17194-17203.
- [41] ZHANG D X, LI B X, ZHANG X P, et al. Phoxim microcapsules prepared with polyurea and urea-formaldehyde resins differ in photostability and insecticidal activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(14): 2841-2846.
- [42] ZHANG X P, LUO J, JING T F, et al. Porous epoxy phenolic novolac resin polymer microcapsules: tunable release and bioactivity controlled by epoxy value[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2018, 165: 165-171.
- [43] LI G, XU W, QU H, et al. Selective wetting and transport of systemic pesticides on bionic stomatal surface regulated by host-guest interaction[J]. Chem Eng J, 2024, 488: 150878.
- [44] JURASKE R, CASTELLS F, VIJAY A, et al. Uptake and persistence of pesticides in plants: measurements and model estimates for imidacloprid after foliar and soil application[J]. J Hazard Mater, 2009, 165(1/3): 683-689.
- [45] SUN C, YU M, ZENG Z, et al. Biocidal activity of polylactic acid-based nano-formulated abamectin on *Acyrtosiphon pisum* (Hemiptera: Aphididae) and the aphid predator *Adalia bipunctata* (Coleoptera: Coccinellidae)[J]. PLoS One, 2020, 15(2): e0228817.
- [46] FUKAMACHI K, KONISHI Y, NOMURA T. Disease control of *Phytophthora infestans* using cyazofamid encapsulated in poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) nanoparticles[J]. Colloids Surf Physicochem Eng Aspects, 2019, 577: 315-322.
- [47] MAHMOUD L A, DOS REIS R 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.
- [48] LIANG W, XIE Z, CHENG J, 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.
- [49] YAN Y, HOU H, REN T, et al. Utilization of environmental waste cyanobacteria as a pesticide carrier: studies on controlled release and photostability of avermectin[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2013, 102: 341-347.
- [50] GUENTHER R H, LOMMEL S A, OPPERMAN C H, et al. Plant virus-based nanoparticles for the delivery of agronomic compounds as a suspension concentrate[J]. Virus-derived Nanoparticles for Advanced Technologies: Methods and Protocols, 2018: 203-214.

(编辑: 顾林玲)