

王 森,周 杰,陈 鸽,等. 纳米生物农药的设计及控缓释研究进展[J]. 江苏农业科学,2023,51(17):9-18.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2023.17.002

纳米生物农药的设计及控缓释研究进展

王 森^{1,2}, 周 杰¹, 陈 鸽¹, 李凌云¹, 李 森², 郭兆将¹, 徐东辉^{1,2}, 黄晓冬¹, 刘广洋¹

(1. 中国农业科学院蔬菜花卉研究所, 北京 100081; 2. 山西农业大学园艺学院, 山西晋中 030801)

摘要:生物农药是一种环境无害、生物友好、病虫害防治特异性高的绿色农药。与化学农药相比,生物农药以较低毒害作用、良好的环境相容性、对人畜较为安全、开发成本低等特性被推广使用。然而,生物农药见效缓慢、产品质量稳定性差、施用有效期短、易受环境因素影响等缺点严重制约了其发展。农药纳米载体是指将农药有效成分通过静电相互作用、范德华力、 $\pi-\pi$ 键的相互作用等以吸附、偶联、包覆、镶嵌等方式负载于纳米材料中的缓释剂型。基于新型纳米材料的控缓释技术能够有效克服上述生物农药的缺点,达到增强药效、提高农药利用率、靶向传输和精准缓释控释的防治效果。目前,化学农药控缓释研究较多,但针对生物农药的相关研究相对较少。本文简要介绍了生物农药的发展现状及存在的问题,重点阐述了纳米材料作为智能控释载体控缓释生物农药的应用进展,并展望了其在可持续农业中的发展前景,为今后生物农药的高效利用和推广提供了理论依据。

关键词:生物农药;纳米材料;纳米载体;控缓释技术;纳米农药

中图分类号:TQ450.6⁺8 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2023)17-0009-10

农药作为一种农业投入品,广泛用于农业病虫害防治和植物生长调节。目前我国登记在册的农药产品共有 44 779 种,按照来源农药可分为生物农药和化学农药。其中,生物农药的有效成分有 141 个,产品有 2 000 多个^[1]。生物农药是指以天然植

物或微生物及其产品为原材料,因其不含对环境有害的化学物质,可在不影响非目标生物的情况下达到理想的防治效果^[2]。相较于毒性高、农残超标严重、易产生抗药性、对环境危害较大的传统化学农药而言,生物农药是利用生物活体(如细菌、真菌、昆虫病毒)或其代谢产物(如信息素、生长素等)制备出的绿色安全制剂,具有低农药残留、不易产生抗药性、对人畜环境安全等优势^[3-4]。然而,生物农药也存在持效期短、稳定性差、易受环境影响、利用率不高等问题,部分生物农药甚至自身具有一定毒性,可能会对特定的非靶标生物造成危害^[5-6]。

近年来,纳米材料作为农药控缓释载体,已被广泛用于改善农药稳定性、靶向释放性,提高农药药效,甚至已有登记的商品化农药缓释剂^[1,7]。利用纳米材料的小尺度效应、高反应活性、大比表面

收稿日期:2022-11-16

基金项目:国家自然科学基金(编号:31872947);中国农业科学院重大科研任务(编号:CAAS-ZDRW202011、CAAS-XTCX2019025);国家现代农业技术产业体系建设专项(编号:CARS-23-E03)。

作者简介:王 森(1999—),女,河北保定人,硕士研究生,从事纳米农药的制备及其应用研究。E-mail:wmmwn001@163.com。

通信作者:徐东辉,博士,研究员,从事蔬菜产品营养品质与质量安全控制研究,E-mail:xudonghui@caas.cn;刘广洋,博士,副研究员,从事新型纳米材料创制及蔬菜质量安全应用研究,E-mail:liuguangyang@caas.cn。

[40] 衣淑娟,孙志江,李衣菲,等. 马铃薯中耕前期圆盘式中耕机设计与试验[J]. 农业机械学报,2020,51(8):98-108.

[41] 吕金庆,王英博,兑 瀚,等. 驱动式马铃薯中耕机关键部件设计与碎土效果试验[J]. 农业机械学报,2017,48(10):49-58.

[42] 吕金庆,刘志峰,王鹏榕,等. 驱动式碎土除草多功能马铃薯中耕机设计与试验[J]. 农业工程学报,2019,35(10):1-8.

[43] 王 莉,李庭贵. 基于三点悬挂的驱动式马铃薯中耕机设计与试验[J]. 农机化研究,2021,43(12):138-142.

[44] 彭曼曼,吕金庆,兑 瀚,等. 驱动式马铃薯中耕机的设计与仿真分析[J]. 农机化研究,2019,41(3):58-63.

[45] 孙 鹏,孔 皓,王 源,等. 丘陵山地马铃薯中耕施肥机设计

与试验研究[J]. 中国农机化学报,2019,40(9):37-42.

[46] 孙 鹏,沈 鹏,王 斌,等. 马铃薯中耕施肥机的设计与试验研究[J]. 农机化研究,2020,42(4):105-108.

[47] 夏 敏,孙 鹏,孔 皓,等. 马铃薯中耕施肥机的设计与试验[J]. 甘肃农业大学学报,2020,55(3):190-197,205.

[48] 沈 鹏,姚永亮,郑美英,等. 基于离散元的山地马铃薯排肥器仿真优化[J]. 江苏农业科学,2019,47(15):256-258.

[49] 沈东华,孔 皓,姚忠志,等. 基于自激振动减阻原理的马铃薯培土器设计与试验[J]. 农机化研究,2022,44(6):163-168,175.

[50] 孔 皓,宁楚峰,张永华,等. 单行马铃薯中耕追肥机的设计与试验[J]. 农机化研究,2022,44(9):74-79.

积、量子隧道效应等优点,制备出可有效增强药效、提高农药利用率、延长持效期、具有精准靶向运输与控释性能的环境友好型纳米农药,对降低农药在环境和农产品中的投放量与残留量,保障粮食、食品及生态安全具有重要意义(图 1)^[8-9]。目前大部分纳米农药以化学农药为模式农药制备而成,而对

于生物农药的纳米农药研究较少,针对性的综述也未见报道。本文简要介绍生物农药的发展现状及存在的问题,重点阐述近几年纳米材料作为生物农药智能控释载体的制备及应用进展,并展望其在可持续农业中的发展前景,以期今后生物农药的高效利用和推广提供理论依据。

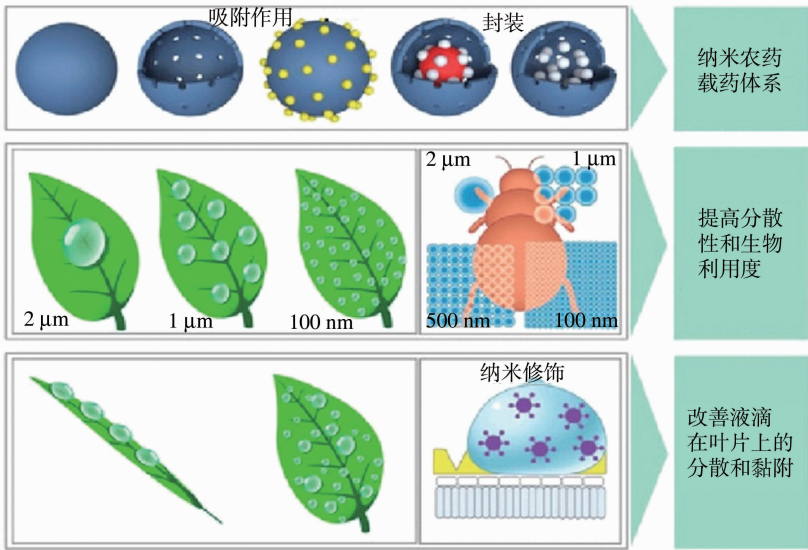


图1 纳米农药增效机制^[10]

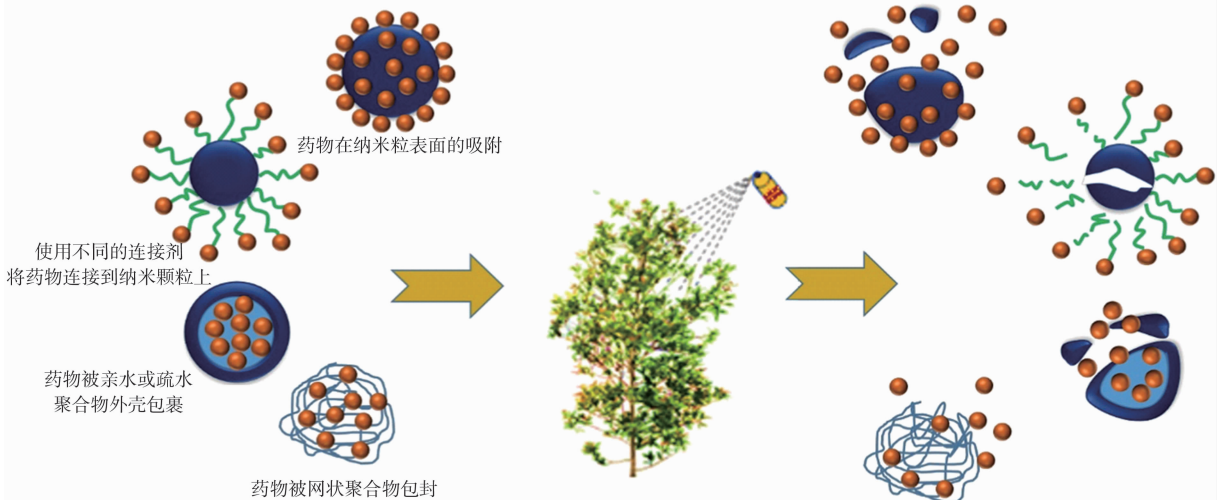
1 生物农药常用的纳米载体材料

常用的纳米载体材料分为有机载体材料(如高分子聚合物、固体脂质体)、无机载体材料(如介孔二氧化硅、层状双氢氧化物、无机碳)、有机-无机杂化载体材料(如金属-有机骨架材料)^[11]。纳米农药载体常采用共沉淀法、溶胶-凝胶法、反向微

乳法、蒸汽冷凝法、液晶模板法等方法制备,并通过吸附、偶联、包裹、镶嵌的方式负载农药(图 2)^[10]。

1.1 有机纳米载体材料

由于有机纳米载体材料的环保、可降解特性,使其在生物活性分子封装中应用广泛^[13-14]。通过采用不同的可生物降解聚合物作为载体或保护性包覆层,可构建具有优良控释性和降解性的纳米农



a. 通过配体将活性成分吸附、封装、包裹在纳米材料表面 b. 农药纳米制剂的应用 c. 在室外环境条件下纳米制剂的药物释放^[12]

图2 纳米材料与活性成分之间的相互作用示意图

药控缓释载体^[15]。与传统农药相比,纳米农药控缓释载体能够响应周围环境的影响,在更长的时间内提高农药的利用率,其中,有机纳米材料可作为农药保护储层和控制释放载体^[16]。根据来源不同,可以将有机纳米载体材料分为天然聚合物类纳米载体材料和合成聚合物类纳米载体材料。天然聚合物类主要是来自于自然界的大分子物质,具有良好的控缓释性能和生物相容性,作为农药制备中的载体组分,其良好的降解性不仅可以避免载体在土壤中的长期残留,而且可以保证活性成分完全释放^[17-18]。壳聚糖是一种由聚 *D*-氨基葡萄糖组成的线形天然多糖,是甲壳素去乙酰化后的产物,具有良好生物降解性、生物相容性、杀虫性、抗菌性和低毒性等生物性能^[19]。木质素是一种具有三维空间结构的天然高分子化合物,含有大量活性基团,具有优良的抗氧化和抗紫外线性能。其分子构型随溶剂极性的变化而变化,在溶剂中具有良好的膨胀性和扩散性^[20]。此外,蛋白质、脂质体、透明质酸等也是天然聚合物类材料^[8,17]。与天然聚合物相比,合成聚合物作为农药载体材料的优势更加明显^[8]。合成聚合物在理化性质方面,具有高稳定性、耐腐蚀性的特点;其不仅种类丰富且各有特点,具有良好的选择性,可针对性地调节结构以达到控缓释农药的效果^[15,21]。合成聚合物主要包括聚丙交酯、乳酸-乙醇酸的共聚物、聚乳酸-羟基乙酸共聚物、聚乳酸、聚丁二酸二甲酯-聚乙二醇共聚物等^[17]。例如,聚乳酸-羟基乙酸共聚物是由 2 种单体——乳酸和羟基乙酸随机聚合而成,是一种可降解的功能高分子有机化合物,无毒,具有良好的生物相容性、成囊和成膜的特性^[22]。聚乳酸是一种以乳酸为主要原料聚合得到的聚酯类聚合物,由于其可生物降解和可改性的性能,在医学领域被广泛用作药物或细胞载体^[23]。

1.2 无机纳米载体材料

与有机纳米载体材料相比,无机纳米载体材料具有耐高温、耐腐蚀、良好的抗氧化性等特点。介孔二氧化硅、纳米黏土以及碳纳米材料等是应用广泛的无机非金属载体材料^[8]。其中,介孔二氧化硅的理化稳定性优异,具有比表面积大、孔隙有序、尺寸可调、易于表面功能化和生物相容性等优势,赋予了其较高的负载能力和良好的表面功能化修饰性能,作为绿色无害的载体材料具有广阔的应用前景^[24]。层状双氢氧化物(layered double hydroxides, 简称 LDHs)是一类由带正电的水镁石层组成的离

子层状化合物,其中金属阳离子占据了八面体的中心,八面体的顶点包含氢氧根离子,并连接形成二维薄片。LDHs 的高电荷密度和高阴离子含量显著增强了层间的静电相互作用和亲水性,利用有机分子与 LDHs 间的静电作用、氢键作用以及空间位阻效应等,可实现对农药分子的高效负载。因此,利用 LDHs 制备核壳结构载体材料和超薄膜载体材料是一种有潜力的发展方向^[25-26]。活性炭是一种比表面积大的吸附剂材料,广泛用于环境污染物吸附与去除。由于其良好的孔隙结构和化学稳定性,该材料也常作为农药的载体,保护农药的有效成分^[27]。

1.3 有机-无机杂化载体材料

金属-有机骨架材料(metal organic framework, 简称 MOFs)是金属配体或金属簇与有机配体通过自组装形成的一种杂化材料,具有孔隙度大、比表面积大、化学成分可调、结构可调等优点^[28]。与其他纳米载体相比,MOFs 具有更强的装载能力,可负载不同理化性质的物质,例如药物小分子、寡肽,甚至是蛋白质。对 MOFs 进行适当的功能修饰可使农药以可控、稳定的方式释放。此外,由于配位键作用力弱,MOFs 载体可在生物条件下迅速降解。这些特性使其具有良好的生物相容性,成为一种有较大应用前景的药物控释材料^[29]。

除上述 3 类载体材料之外,以某些植物病毒和微生物为农药的载体,借助化学和基因修饰赋予其新的特性,也具有优良的防治植物虫害的效果^[17]。由于其生产简单、价格低廉、结构特征明确、形状和大小独特、基因可编辑等优点,可用于开发生物仿生纳米载体^[30-31]。例如,在富营养化水体中产生的环境废物——蓝藻细菌,由于其具有良好的生物相容性、成本低,且蓝藻表面的官能团能够提供较强的载药能力,因此也是一种优良的载体材料^[32]。

2 纳米载体在生物农药控缓释中的应用

控缓释制剂源自于医学领域对药物递送系统的研究,由于良好的使用效果和可靠的安全性能,使控缓释制剂在作物保护方面也能够发挥优良的作用。传统的生物农药由于飘移、淋溶、流失或降解等作用,在田间施用农药的有效浓度会迅速降低,在防治害虫时需要反复、多次施用才能达到预期防治效果^[33]。目前生物农药的施用主要是扩散控制、挥发控制或两者结合,难以适应环境变化进行准确靶向的释放^[34-35]。与常规农药剂型相比,缓

释和控释农药具有延长有效期、减少使用次数、减少农药活性成分的分解和损失、提高药效等优点。因此,通过对纳米材料的结构和功能进行调控,可制备具有控释性能、长持效期的智能纳米农药。

2.1 有机纳米载体类生物农药控释剂

2.1.1 壳聚糖 鱼藤酮

鱼藤酮是一种来自于热带豆科植物的异黄酮化合物,具有良好的生物相容性、生物可降解性,对鳞翅目幼虫、蚜虫等多种害虫表现出良好的杀虫活性。但鱼藤酮是一种疏水性化合物,这一特性导致鱼藤酮农药剂型中使用了大量的有害有机溶剂,造成环境污染和对人畜有害的不利影响。为此,通过将鱼藤酮负载在亲水性载体中,可有效改善其水分散性。通过调节壳聚糖与鱼藤酮的质量比,可使鱼藤酮的负载率和控缓释效果达到最优。Kamari 等研究了在不同油酰基-羧甲基壳聚糖与鱼藤酮的质量比下,油酰基-羧甲基壳聚糖胶束的包封效率和负载能力,结果表明,鱼藤酮原药释放的总时间为 28 h,相比之下,负载鱼藤酮的油酰基-羧甲基壳聚糖胶束能够在更长的时间内控制鱼藤酮的释放,在质量比为 10:1、50:1、100:1 时释放总时间分别为 45、49、51 h。因此,缓慢释放能提高鱼藤酮的药效,并能在一定时间内保持鱼藤酮的浓度;另外,加入油酰基-羧甲基壳聚糖作为载体剂,可显著减少溶剂用量,表明油酰基-羧甲基壳聚糖负载鱼藤酮制备的纳米农药具有良好的环境安全性^[36]。同样,Aljafree 等也根据载体与农药的质量比对纳米农药控缓释的效果进行研究,通过羧甲基化和烷基化 2 步反应合成去氧胆酸羧甲基壳聚糖(DACMC),并以此负载鱼藤酮,释放结果表明,与鱼藤酮原药相比,DACMC 能够较长时间地延缓鱼藤酮的释放,在质量比(DACMC:鱼藤酮)为 100:1 时表现出最佳的释放效果,鱼藤酮的释放时间超过 51 h,这是因为 DACMC 胶束载体可以溶解难溶性鱼藤酮,并可在长时间内缓慢释放鱼藤酮^[37]。阿维菌素(AVM)是一种广泛应用于农牧业的生物农药,是由生活在土壤中的放线菌链霉菌阿维链霉菌发酵产生的一类大环内酯,具有高效、低毒、高选择性的特点^[38]。然而,AVM 水溶性差,极易受到紫外线和酸碱条件的影响,导致其过早降解失活^[23,39-40]。为提高其稳定性,Cheng 等以高度乙酰化的低聚壳聚糖作为载体负载农药 AVM,制备了具有良好热稳定性和光稳定性的 pH 响应型叶胶 AVM 纳米胶囊(AVM-pH-cat@CS),该载体可在

低 pH 值下被破坏,并且表现出良好的控制释放,提高了 AVM 的释放性能;此外,由于较强的氢键作用,使得纳米胶囊与作物叶片高度黏合,延长了其在作物叶片上的保留时间,从而提高了防治效果和利用效率^[41]。这一研究为延长农药在作物叶片上的作用时间和提高农药的利用效率提供了一条有前景的途径。

2.1.2 木质素

通过酰化改性可以显著提高木质素(AL)的疏水性,增强木质素与农药的相容性。Zhou 等通过改性得到了乙酰化木质素(ACAL)和苯甲酰木质素(BZAL),并以此为材料,制备了具有良好控释和抗光解性能的 AVM 纳米球(AVM@ACAL 和 AVM@BZAL),结果表明,AVM@ACAL 和 AVM@BZAL 的封装率分别为 90.7% 和 97.5%,与 AVM 原药相比,AVM@ACAL 和 AVM@BZAL 的释放分别在 40 h 和 50 h 趋于平稳,两者的 AVM 累积释放量均可达到 98%,表现出显著的控释性能^[42]。Peng 等以木质素磺酸钠(SL)为原料,通过自组装制备了疏水性强的阴离子和阳离子木质素载体(SL/CTAB),用以制备 AVM 纳米制剂,发现 AVM 市售制剂的释放速度非常快,6 h 的累积释放量为 100%,几乎没有持续释放,而 SL/CTAB 制备的纳米制剂释放 AVM 速度较慢,在 62 h 时的累积释药量为 56.27%~87.33%,并随着 SL/CTAB 用量的增加,释药速度进一步减慢。紫外照射 50 h 后,AVM 在纳米制剂中的保留率为 46.67%~63.41%,是市售 AVM 乳化剂的 2.18~2.96 倍^[18]。因此,AVM 纳米制剂可作为优良的生物农药替代制剂。

2.1.3 两亲性聚合物

两亲性聚合物是同时对水相和油相都具有亲和性的大分子化合物。Kamari 等制备了两亲性壳聚糖衍生物 *N,N*-二甲基十六烷基羧甲基壳聚糖(DCMC),并首次将其用作鱼藤酮的载体。控释试验结果表明,在质量比(DCMC:鱼藤酮)为 100:1 时,鱼藤酮释放较稳定,在 48 h 内鱼藤酮的释放率为 99.0%。此外,以 DCMC 作为水溶性剂,可使溶剂用量减少 33.33%,鱼藤酮的溶解度提高到 37.0%,是鱼藤酮原药的 48.5 倍^[43]。总之,DCMC 对鱼藤酮具有很强的包封和释放控制性能,是一种很有应用前景的农药控释载体。Yusoff 等合成了两亲性壳聚糖衍生物-*N*-脱氧胆酸-*O*-乙二醇壳聚糖(DAGC),并将其作为鱼藤酮的载体,DAGC 的包封率可达 91.69%,且 DAGC 胶束具有良好的缓释性能,比鱼藤酮原药的时间延长 41 h^[44]。Lao 等以十八醇缩水甘油醚为

疏水基团、硫酸根为亲水基团制备了新型两亲性壳聚糖衍生物 $N-(十八醇-1-缩水甘油醚)-O-$ 硫酸壳聚糖 (NOSCS), 采用反胶束法将不溶于水的鱼藤酮捕集到 NOSCS 胶束溶液中。与市售鱼藤酮相比, NOSCS 胶束表现出良好的药物缓释能力, 150 h 左右释放出所载药物的 70%, 230 h 时达到最大释药量。鱼藤酮与 NOSCS 之间存在疏水相互作用和氢键相互作用, 这些相互作用均可延缓药物的释放^[45]。NOSCS 作为新型载体, 为负载不溶于水的农药提供了新的思路。Feng 等合成了两亲性的蓖麻油酸接枝羧甲基壳聚糖 (CMC-g-RA), 该制剂具有较高的负载率 (68%), 且可使鱼藤酮稳定释放 11 d^[15]。印楝油的主要成分是三萜类柠檬素, 这种物质不仅能够抑制害虫进食、减少蜕皮素、抑制生育和繁殖等, 也可以作为一种肥料, 改善作物的土壤质量。其主要的次生代谢产物印楝素-A 被认为是一种有效的天然植物杀虫剂。然而, 由于印楝油在环境中不稳定, 持效期短, 限制了其在农业中的应用^[46-47]。为解决这一问题, Kumar 等以聚氯乙烯、聚乙二醇 (PEG) 和聚乙二醇基两亲性共聚物为原料制备了印楝素-A 控释制剂, 可有效提升印楝素-A 的稳定性。此外, 通过增加 PEG 的分子量, 可降低印楝素-A 从纳米胶束中的释放速率^[48]。

2.2 无机纳米载体类生物农药控释剂

2.2.1 介孔二氧化硅

介孔二氧化硅是最常用的纳米载体之一。Plohl 等通过模板合成法制备出具有高度有序孔道的介孔二氧化硅纳米颗粒 (MeSiNPs), 然后用环氧有机硅酸盐衍生出水溶性支化聚乙烯亚胺 (bPEI), 并将其功能化修饰在 MeSiNPs 上作为氮源, 从而制备出兼具营养和杀虫功能的农药纳米载体颗粒 (MeSiNPs@bPEI), 该载体对生物农药柠檬二醇具有良好的负载效率 (19%), 并且可在初始的 300 min 内快速释放柠檬二醇, 随后表现出缓慢释放行为, 10 d 后达到释放平衡。因此该载体不仅可作为控缓释农药的纳米载体, 还可作为土壤改良剂提供硅和氮元素^[49]。Wang 等设计并构建了一种真菌病原体 pH 值响应型超分子杀菌剂纳米载体 (CP[5]A@MSN-Q NPs)。以季铵盐 (Q) 修饰的介孔二氧化硅纳米颗粒 (MSN-Q NPs) 为载体材料, 负载盐酸小檗碱 (BH), 利用羧基柱芳烃 (CP[5]A) 对其进行功能化修饰, 形成负载 BH 的 CP[5]A@MSN-Q NPs。其中 CP[5]A 具有 pH 值刺激响应释放特性, 可以使

纳米载体在不同 pH 值下缓慢释放 BH。值得注意的是, 试验通过利用灰霉菌分泌的草酸 (OA), 使 BH 能够按需从纳米载体中释放出来, 对灰霉菌进行有效抑制。这样不仅可以增强杀菌剂的利用效率, 还能够减少杀菌剂对作物和环境的不利影响, 为实际应用中的灰霉菌管理开辟了新的途径^[50]。为了提高农药的靶向性和防止农药的过早释放, 利用二硫键在谷胱甘肽的存在下断裂和淀粉在 α -淀粉酶下水解的特性, Liang 等通过二硫键将淀粉与负载 AVM 的介孔二氧化硅纳米颗粒连接起来, 构建了一种新型的氧化还原和 α -淀粉酶双响应农药释放系统, 可以保护 AVM 免受光降解, 防止其过早释放。在谷胱甘肽和 α -淀粉酶的作用下, 纳米颗粒可按需释放出 AVM。生物活性试验结果表明, 与市售 AVM 相比, 纳米颗粒控制小菜蛾幼虫的持续时间更长^[51]。

中空介孔二氧化硅 (HMS) 是指拥有中空结构的介孔二氧化硅纳米材料, 相较于其他介孔二氧化硅, HMS 拥有更大的比表面积, 能够更大限度地负载药物。通常可形成 2 种结构: 一种是材料内部完全空心的中空结构, 另一种是内部不仅有中空结构还有一个内核的核-壳结构^[52]。Kaziem 等以 α -环糊精 (α -CD) 为封装分子, HMS 为载体, 制备了 α -淀粉酶响应型 AVM 胶囊控释剂 (AVM-CRF), 对 AVM 具有良好的负载能力。体外释放试验结果表明, AVM-CRF 具有良好的控释性能, 在 α -淀粉酶的存在下可加速 AVM 的释放, 致使小菜蛾幼虫死亡。AVM-CRF 对小菜蛾幼虫的死亡率为 83.33%, 比 AVM 市售制剂提高 40%^[53]。Gao 等采用沉淀法将聚 (甲基丙烯酸缩水甘油酯-共丙烯酸) [P(GMA-AA)] 接枝到 HMS 上, 然后负载 AVM, 制备出 pH 值响应型纳米农药 AVM@HMS@P(GMA-AA); 释放试验表明, AVM@HMS@P(GMA-AA) 中的 AVM 释放有 2 个阶段, 初始快速释放阶段有助于释放足够的 AVM 来控制小菜蛾幼虫, 而后期的缓慢释放阶段则有助于将 AVM 释放到非靶标生物体的量降至最低^[54]。

2.2.2 介孔活性炭

活性炭是一种比表面积大的吸附剂材料, 具有良好的孔隙结构和化学稳定性^[55]。Sun 等采用表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 改性的介孔活性炭 (MAC) 作为载体吸附 AVM, 表现出良好的吸附性能、光稳定性和缓释性。该载体对 AVM 的释放速度在初始阶段较快, 随后随着时间的推移逐渐减慢, 这是由于它拥有丰富的

孔隙结构,使得 AVM 的释放速度较慢^[27]。类似地,另一研究显示 MAC 对 AVM 的释放时间从 90 h 延长到 672 h 以上,具有良好的缓释效果^[56]。

2.2.3 碳酸钙 碳酸钙(CaCO_3)是最丰富的无机生物矿物之一,主要以方解石、文石、钒铁矿等无水晶型多形体形式存在。 CaCO_3 纳米颗粒的多孔结构使其适合于载药或分子吸附,当负载农药时,能够有效抗菌、杀菌,提高抗菌活性^[57]。由于其毒性小,生物降解速度慢,可作为药物和生物活性蛋白的载体,表现出良好的缓释性能^[58]。井冈霉素是一种应用于农业中的生物杀菌剂,主要用于防治由立枯丝核菌引起的水稻纹枯病,也可用于水稻稻曲病、玉米大小斑病以及蔬菜和棉花、豆类等作物病害的防治。但是井冈霉素在环境中容易降解,使得其利用率较低^[59]。为解决这一问题,Qian 等以氯化钙和碳酸钠为原料,采用反相微乳液法制备负载井冈霉素的纳米碳酸钙(vali-nano-CC),试验探究了不同尺寸的 vali-nano-CC 对井冈霉素释放行为的影响,结果表明,粒径较小的 vali-nano-CC 能增强井冈霉素的释放,与市售井冈霉素相比,该载药体系对番茄根核菌在 7 d 后仍具有良好的抑制效果,井冈霉素释放时间能够延长至 2 周^[60]。

2.2.4 其他 一些金属氧化物或氢氧化物也被用作生物农药的纳米载体。Cry1Ac 蛋白由苏云金芽孢杆菌(*Bt*)产生,是一种对鳞翅目、鞘翅目和双翅目昆虫具有优异防治效果的蛋白质生物农药,易被负载到纳米材料上,且生物活性不受影响。Rao 等以纳米氢氧化镁纳米颗粒(MHNPs)为载体成功负载了 Cry1Ac 蛋白,用于防治棉铃虫,结果表明,Cry1Ac 蛋白可以通过静电吸附作用吸附到 MHNPs 上,并且在吸附过程中 MHNPs 和 Cry 蛋白都是稳定的,且 MHNPs 负载的 Cry1Ac 蛋白可以留在棉花叶片表面,使 Cry1Ac 蛋白黏附力增强 59.50%,害虫死亡率提高 75.00%;因此,MHNPs 可以作为传递 Cry1Ac 蛋白的高效纳米载体,为解决 Cry1Ac 蛋白在农业应用中的损失提供了一种有效的方法^[61]。Jenne 等首次使用纳米氧化锌(ZnONP)颗粒和纳米壳聚糖(CNP)颗粒负载印楝油,试验结果表明,基于纳米材料的印楝制剂对花生豆象具有显著的抑制作用,能够降低花生豆象的繁殖率,这项技术对于控制储粮害虫具有良好的应用前景^[62]。

2.3 有机-无机杂化类生物农药控释剂

该类控释剂的载体主要是 MOFs 材料。Deng

等通过 3 步制备了(*E*)-双(对-3-硝基苯甲酸)乙烯基($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$)配体,采用溶剂热法得到 Zn-MOF,将其作为载体构建农药吸附缓释体系。试验以农药井冈霉素和 AVM 分别代表水溶性农药和水不溶性农药。农药缓释体系为 2 个阶段模式,前 4 h 快速释放,井冈霉素和 AVM 的释放量分别为 27.4% 和 32.6%。随后缓慢释放,井冈霉素在 84 h 内累积释放量为 76.8%,AVM 在 84 h 内累积释放量为 73.8%,显示出明显的缓释效果,且缓释体系对禾谷丝核菌有较好的抑制作用。因此,该缓释制剂可减少农药的使用次数,延长农药的释放时间^[63]。小檗碱(Ber)作为一种生物碱,具有较高的安全性和良好的耐药性。但是由于其抗菌作用较慢,在土壤上的半衰期短,限制了对病菌的可持续控制。Liang 等采用原位晶体生长策略,以 ZnO 纳米球和 ZIF-8 分别作为核和壳制备了纳米载体(ZnO-Z),并将 Ber 包覆在核内,构建了具有 pH 值响应的 Ber@ZnO-Z 纳米球,以有效控制番茄青枯病。研究发现,Ber@ZnO-Z 在酸性环境中可以快速释放 Ber,此酸性条件与携带番茄青枯病菌的土壤 pH 值相同,因此该载体能够根据环境因素按需释放农药。Ber@ZnO-Z 具有比 Ber 和 ZnO-Z 更高的生物活性,这表明 Ber 和 ZnO-Z 之间可能存在协同作用,从而显著提高杀菌活性。更重要的是,ZnO-Z 载体不会在植物地上部分积累,并且不会在短时间内影响植物生长,这也避免了纳米材料的毒性对人畜的潜在风险^[64]。

2.4 其他生物农药控释剂

Cao 等通过将 AVM 负载在红三叶坏死花叶病毒(RCNMV)中,构建具有控释性能的植物病毒纳米颗粒(PVN)输送系统。与市售 AVM 相比,包埋在 RCNMV 中的 AVM 在土壤中具有更高的稳定性和更好的移动性,同时可以通过优化 PVN 在土壤中的移动性以及调节 PVN-AVM 释放 AVM 的速度,进一步提高植物根系底部的线虫控制效果^[65]。Yan 等以蓝藻(Cyb)为载体包封 AVM,构建了控缓释载药系统,从而提高 AVM 的控释性能和光稳定性。释放性能由包覆纳米农药(Cyb-AVM)的 Carbopol 树脂(一种高分子聚合物)控制,将不同含量的 Carbopol 涂层在 Cyb-AVM 复合物中以乙醇:水体积比为 4:1 进行混合,结果表明,Carbopol 树脂涂层越厚,AVM 释放速度越慢,持效期越长^[32]。纳米载体控释生物农药的应用情况详见表 1。

表 1 纳米载体控释生物农药的应用

载体材料	载体类型	负载农药	防治对象	合成方法	参考文献
木质素	聚合物	阿维菌素		自组装法	[18]
木质素	聚合物	阿维菌素		酰化反应	[42]
玉米醇溶蛋白	聚合物	香叶醇、丁香酚和肉桂醛的混合物	二斑叶螨、裸纹夜蛾	抗溶剂沉淀法	[66]
玉米醇	聚合物	柠檬烯和香芹酚	小叶蛾幼虫	抗溶剂沉淀法	[67]
壳聚糖	聚合物	金龟子绿僵菌	小菜蛾		[68]
壳聚糖	聚合物	印楝素	花生褐飞虱	离子凝胶法	[62]
壳聚糖	聚合物	印楝素	棉铃虫幼虫	离子凝胶法	[69]
壳聚糖	聚合物	阿维菌素	黄瓜和卷心菜的蚜虫		[41]
两性性壳聚糖	聚合物	鱼藤酮		反胶束法	[44]
两性性壳聚糖	聚合物	鱼藤酮		乳化法	[36]
两性性壳聚糖	聚合物	鱼藤酮	腐病	自组装法	[15]
两性性壳聚糖	聚合物	鱼藤酮		两步反应合成法	[37]
两性性壳聚糖衍生物 <i>N</i> -(十八醇-1-缩水甘油醚)- <i>O</i> -硫酸壳聚糖	聚合物	鱼藤酮		自组装法	[45]
两性性壳聚糖衍生物 <i>N,N</i> -二甲基十六烷基羧甲基壳聚糖	聚合物	鱼藤酮		自组装法	[43]
聚(乳酸-co-乙醇酸)- <i>b</i> -聚(乙二醇)和聚(<i>D,L</i> -丙交酯)- <i>b</i> -聚(乙二醇)	聚合物	阿维菌素	南方根结线虫	瞬时纳米沉淀法	[70]
聚(乙二醇)基两性性共聚物	聚合物	印楝素		自组装法	[48]
聚山梨醇酯	聚合物	除虫菊酯	棉蚜虫、七星瓢虫、大叶瓢虫	油包水微乳液法	[71]
聚乳酸	聚合物	阿维菌素	豌豆蚜	乳液溶剂蒸发法	[23]
聚乙烯醇	聚合物	阿维菌素	蚜虫	水浸油(O/W)乳状液法结合超声和剪切物理乳化法	[72]
以苡酰亚胺为核心的阳离子星状聚合物	聚合物	棉铃虫核型多角体病毒	非寄主昆虫细胞和小地老虎、蝗虫		[73]
聚氨基酯分散体	聚合物	印楝素	水稻作物褐飞虱	微乳液法	[74]
星聚阳离子聚合物	聚合物	苦参碱	蚜虫	自组装法	[75]
介孔二氧化硅	无机非金属	阿维菌素		一锅法	[76]
介孔二氧化硅	无机非金属	柠檬草和丁香植物精油	小麦全蚀病	溶胶-凝胶法	[77]
介孔二氧化硅	无机非金属	阿维菌素	小菜蛾幼虫	乳液-溶剂蒸发法	[78]
介孔二氧化硅	无机非金属	阿维菌素	南方根结线虫	连续瞬时闪光纳米沉淀法(FNP)	[79]
介孔二氧化硅	无机非金属	印楝素	顶切叶蚁属工蚁	乳液-溶剂蒸发法	[80]
介孔二氧化硅	无机非金属	柠檬二醇		模板辅助法	[49]
介孔二氧化硅	无机非金属	阿维菌素	小菜蛾幼虫	软模板法	[51]
介孔二氧化硅	无机非金属	盐酸小檗碱	番茄灰霉病	溶胶-凝胶法	[50]
中空介孔二氧化硅	无机非金属	阿维菌素	小菜蛾幼虫	乳液聚合	[53]
中空介孔二氧化硅	无机非金属	阿维菌素		沉淀法	[54]
介孔活性炭	无机非金属	阿维菌素			[27]
碳酸钙	无机非金属	井冈霉素	立枯病	反相微乳液法	[60]
MOFs	有机-无机杂化材料	井冈霉素和阿维菌素	禾谷类纹枯病	溶剂热法	[63]
ZIF-8	有机-无机杂化材料	小檗碱	番茄青枯病	原位晶体生长法	[64]
纳米氧化锌	金属衍生物	印楝素	花生豆象	溶胶-凝胶	[62]
氢氧化镁	金属衍生物	苏云金芽孢杆菌	棉铃虫	水热法	[61]
红三叶草坏死花叶病毒	其他	阿维菌素	根结线虫		[65]
蓝藻	其他	阿维菌素			[32]

3 总结与展望

本文简要介绍了生物农药的发展现状及存在的问题,综述纳米载体材料的种类及特点,重点阐述了纳米材料作为生物农药载体的应用。将纳米载体负载生物农药能够解决许多生物农药的缺点,如改变疏水性农药鱼藤酮的溶解度,提高生物农药利用率;保护 AVM 免于光解,提高农药稳定性等。在纳米载体的负载作用下,纳米农药较其市售农药展现出优良的缓释控释性能,在负载率、持效时间、靶向传输、作用效果、环境友好等方面为生物农药的发展提供了新的研究方向。然而,基于纳米载体材料控释的生物农药还存在以下问题。首先,现阶段纳米农药的释放速率测定以及生物测定大多在实验室完成,测定的各项结果与大田试验会存在一定差距;其次,对于纳米生物农药中载体毒理性的评估在国际上缺乏统一的评定标准。传统的生物农药毒性评价仅需根据药物活性物质的浓度就可评估,但是基于纳米载体的生物纳米农药,其毒性评价则受多重因素的影响,比如载体粒径尺度的大小、纳米农药中已被负载和未被负载的农药比例等。因此,其安全性评价应根据载体种类、农药特性,遵循“负载不同农药选择不同载体”的原则。另外,目前纳米农药的生产尚处于实验室阶段,对于大规模、标准化的批量生产与推广使用将是未来的一个重点研究方向。

参考文献:

- [1] 中国农药信息网,中华人民共和国农业农村部农药检定所. 农药登记数据 [EB/OL]. [2022 - 06 - 03]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [2] 王晓庭. 生物农药发展现状及趋势分析[J]. 山西林业科技, 2021, 50(4): 61 - 62.
- [3] 刘月悦. 纳米生物农药 - 6% 烟碱微胶囊包载缓释剂的制备与药效评价[D]. 雅安: 四川农业大学, 2014: 13 - 14.
- [4] 刘 潇. 生物化学农药发展现状及趋势分析[J]. 化学工业, 2021, 39(1): 53 - 58.
- [5] 朱英慧. 生物农药应用中存在的问题及对策[J]. 南方农业, 2018, 12(15): 62 - 63.
- [6] 李金金. 探究生物农药的发展现状与趋势[J]. 农家参谋, 2020(22): 202.
- [7] Zhao X, Cui H X, Wang Y, et al. Development strategies and prospects of nano - based smart pesticide formulation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(26): 6504 - 6512.
- [8] 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.
- [9] Pascoli M, Lopes - Oliveira P J, Fraceto L F, et al. State of the art of polymeric nanoparticles as carrier systems with agricultural applications: a minireview [J]. Energy Ecology and Environment, 2018, 3(7): 137 - 148.
- [10] Huang B N, Chen F F, Shen Y E, et al. Advances in targeted pesticides with environmentally responsive controlled release by nanotechnology[J]. Nanomaterials, 2018, 8(2): 102.
- [11] Kah M, Hofmann T. Nanopesticide research: current trends and future priorities[J]. Environment International, 2014, 63: 224 - 235.
- [12] Kumar S, Nehra M, Dilbaghi N, et al. Nano - based smart pesticide formulations: emerging opportunities for agriculture[J]. Journal of Controlled Release, 2019, 294: 131 - 153.
- [13] Abasian P, Ghanavati S, Rahebi S, et al. Polymeric nanocarriers in targeted drug delivery systems: a review[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(12): 2939 - 2954.
- [14] Chen H, Yuan L, Song W, et al. Biocompatible polymer materials: role of protein - surface interactions [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(11): 1059 - 1087.
- [15] Feng B H, Ashraf M A, Peng L F. Characterization of particle shape, zeta potential, loading efficiency and outdoor stability for chitosan - ricinoleic acid loaded with rotenone[J]. Open Life Sciences, 2016, 11(1): 380 - 386.
- [16] Kim H, Lah M S. Templated and template - free fabrication strategies for zero - dimensional hollow MOF superstructures[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(19): 6146 - 6158.
- [17] 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 - 381.
- [18] Peng R F, Yang D J, Qiu X Q, et al. Preparation of self - dispersed lignin - based drug - loaded material and its application in avermectin nano - formulation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 421 - 427.
- [19] Yang Y, Cheng J G, Garamus V M, et al. Preparation of an environmentally friendly formulation of the insecticide nicotine hydrochloride through encapsulation in chitosan/tripolyphosphate nanoparticles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(5): 1067 - 1074.
- [20] Zhou M S, Xiong Z C, Yang D J, et al. Preparation of slow release nanopesticide microspheres from benzoyl lignin[J]. Holzforschung, 2018, 72(7): 599 - 607.
- [21] Sun C J, Zeng Z H, Cui H X, et al. Polymer - based nanoinsecticides: current developments, environmental risks and future challenges. A review [J]. Biotechnol Agron Soc Environ, 2020, 24(2): 59 - 69.
- [22] Lu B T, Lv X K, Le Y. Chitosan - modified PLGA nanoparticles for control - released drug delivery[J]. Polymers, 2019, 11(2): 304 - 318.
- [23] Sun C J, Yu M L, Zeng Z H, 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.
- [24] Sun D Q, Hussain H I, Yi Z F, et al. Delivery of abscisic acid to plants using glutathione responsive mesoporous silica nanoparticles

- [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18 (3): 1615 – 1625.
- [25] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (7): 4124 – 4155.
- [26] Nadiminti P P, Sharma H, Kada S R, et al. Use of Mg – Al nanoclay as an efficient vehicle for the delivery of the herbicide 2, 4 – dichlorophenoxyacetic acid [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7 (12): 10962 – 10970.
- [27] Sun C J, Wang Y, Zhao X A, et al. Properties of avermectin delivery system using surfactant – modified mesoporous activated carbon as a carrier [J]. Journal of Nanomaterials, 2018 (2): 1 – 6.
- [28] Shan Y P, Xu C L, Zhang H J, et al. Polydopamine – modified metal – organic frameworks, NH₂ – Fe – MIL – 101, as pH – sensitive nanocarriers for controlled pesticide release [J]. Nanomaterials, 2020, 10 (10): 2000.
- [29] Rao C Y, Liao D H, Pan Y, et al. Novel formulations of metal – organic frameworks for controlled drug delivery [J]. Expert Opinion on Drug Delivery, 2022, 19 (10): 1183 – 1202.
- [30] Ma Y J, Nolte R J M, Cornelissen J J L M. Virus – based nanocarriers for drug delivery [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64 (9): 811 – 825.
- [31] Masarapu H, Patel B K, Chariou P L, et al. Physalis mottle virus – like particles as nanocarriers for imaging reagents and drugs [J]. Biomacromolecules, 2017, 18 (12): 4141 – 4153.
- [32] Yan Y F, Hou H W, Ren T R, et al. Utilization of environmental waste cyanobacteria as a pesticide carrier: studies on controlled release and photostability of avermectin [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 102: 341 – 347.
- [33] 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.
- [34] de Oliveira J L, Campos E V R, Bakshi M, et al. Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: prospects and promises [J]. Biotechnology Advances, 2014, 32 (8): 1550 – 1561.
- [35] Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J, et al. Emerging applications of stimuli – responsive polymer materials [J]. Nature Materials, 2010, 9 (2): 101 – 113.
- [36] Kamari A, Aljafree N F A, Yusoff S N M. Oleoyl – carboxymethyl chitosan as a new carrier agent for the rotenone pesticide [J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14 (3): 417 – 422.
- [37] Aljafree N F A, Kamari A. Synthesis, characterisation and potential application of deoxycholic acid carboxymethyl chitosan as a carrier agent for rotenone [J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25 (6): 133 – 145.
- [38] Zhang Y, Luo M M, Xu W P, et al. Avermectin confers its cytotoxic effects by inducing DNA damage and mitochondria – associated apoptosis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64 (36): 6895 – 6902.
- [39] Cui B, Wang C X, Zhao X A, et al. Characterization and evaluation of avermectin solid nanodispersion prepared by microprecipitation and lyophilisation techniques [J]. PLoS One, 2018, 13 (1): e0191742.
- [40] He S, Zhang W B, Li D G, et al. Preparation and characterization of double – shelled avermectin microcapsules based on copolymer matrix of silica – glutaraldehyde – chitosan [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1 (9): 1270 – 1278.
- [41] Chen H Y, Zhi H, Liang J E, et al. Development of leaf – adhesive pesticide nanocapsules with pH – responsive release to enhance retention time on crop leaves and improve utilization efficiency [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021, 9 (3): 783 – 792.
- [42] Zhou M, Wang D, Yang D, et al. Avermectin loaded nanosphere prepared from acylated alkali lignin showed anti – photolysis property and controlled release performance [J]. Industrial Crops and Products, 2019, 137: 453 – 459.
- [43] Kamari A, Aljafree N F A, Yusoff S N M. *N,N* – dimethylhexadecyl carboxymethyl chitosan as a potential carrier agent for rotenone [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 88: 263 – 272.
- [44] Yusoff S N M, Kamari A. *N* – deoxycholic acid – *O* – glycol chitosan as a potential carrier agent for botanical pesticide rotenone [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (47): 46855.
- [45] Lao S B, Zhang Z X, Xu H H, et al. Novel amphiphilic chitosan derivatives: synthesis, characterization and micellar solubilization of rotenone [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82 (4): 1136 – 1142.
- [46] Gupta S C, Prasad S, Tyagi A K, et al. Neem (*Azadirachta indica*): an indian traditional panacea with modern molecular basis [J]. Phytomedicine, 2017, 34: 14 – 20.
- [47] Shah F M, Razaq M, Ali A, et al. Comparative role of neem seed extract, moringa leaf extract and imidacloprid in the management of wheat aphids in relation to yield losses in Pakistan [J]. PLoS One, 2017, 12 (9): 1 – 24.
- [48] Kumar J, Shakil N A, Singh M K, et al. Development of controlled release formulations of azadirachtin – a employing poly (ethylene glycol) based amphiphilic copolymers [J]. Journal of Environmental Science and Health (Part B), 2010, 45 (4): 310 – 314.
- [49] Plohl O, Gyergyek S, Zemljič L F. Mesoporous silica nanoparticles modified with *N* – rich polymer as a potentially environmentally – friendly delivery system for pesticides [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 310: 110663.
- [50] Wang C Y, Lou X Y, Cai Z, et al. Supramolecular nanopatform based on mesoporous silica nanocarriers and pillararene nanogates for fungus control [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (27): 32295 – 32306.
- [51] Liang Y, Gao Y H, Wang W C, et al. Fabrication of smart stimuli – responsive mesoporous organosilica nano – vehicles for targeted pesticide delivery [J]. J Hazard Mater, 2020, 389: 122075 – 122086.
- [52] 张志龙. 中空介孔二氧化硅的制备及其性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2016: 9 – 10.
- [53] Kaziem A E, Gao Y H, Zhang Y, et al. α – Amylase triggered carriers based on cyclodextrin anchored hollow mesoporous silica for

- enhancing insecticidal activity of avermectin against *Plutella xylostella*[J]. Journal of Hazardous Materials,2018,359:213–221.
- [54] Gao Y H, Zhang Y H, 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.
- [55] Gupta V K, Carrott P J M, Singh R, et al. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent[J]. Bioresource Technology,2016,216:1066–1076.
- [56] 孙长娇, 崔海信, 刘 琪, 等. 介孔活性炭阿维菌素载药系统的性能研究[J]. 农药学报,2010,12(2):214–220.
- [57] Baldassarre F, de Stradis A, Altamura G, et al. Application of calcium carbonate nanocarriers for controlled release of phytodrugs against *Xylella fastidiosa* pathogen [J]. Pure and Applied Chemistry,2020,92(3):429–444.
- [58] 肖豆鑫. 基于纤维素碳酸钙载体的功能化农药制剂构建及性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2021:7–8.
- [59] Qian H, Hu B, Wang Z, et al. Effects of validamycin on some enzymatic activities in soil[J]. Environ Monit Assess,2007,125(1/2/3):1–8.
- [60] Qian K, Shi T Y, Tang T, et al. Preparation and characterization of nano-sized calcium carbonate as controlled release pesticide carrier for validamycin against *Rhizoctonia solani*[J]. Microchimica Acta,2011,173(1):51–57.
- [61] Rao W H, Zhan Y T, Chen S L, et al. Flowerlike $Mg(OH)_2$ cross-nanosheets for controlling CryIAc protein loss: evaluation of insecticidal activity and biosecurity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2018,66(14):3651–3657.
- [62] Jenne M, Kambham M, Tollamadugu N V K V P, et al. The use of slow releasing nanoparticle encapsulated azadirachtin formulations for the management of *Caryedon serratus* O. (groundnut bruchid) [J]. IET Nanobiotechnology,2018,12(7):963–967.
- [63] Deng L X, He J J, Li B R, et al. Study of a new 3D MOF and its adsorption, slow release and biological activity in water-soluble and oil-soluble pesticides[J]. Polyhedron,2020,190:114752.
- [64] 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(2):2762–2773.
- [65] Cao J, Guenther R H, Sit T L, et al. Development of abamectin loaded plant virus nanoparticles for efficacious plant parasitic nematode control[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(18):9546–9553.
- [66] de Oliveira J L, Campos E V R, Germano-Costa T, et al. Association of zein nanoparticles with botanical compounds for effective pest control systems[J]. Pest Management Science,2019,75(7):1855–1865.
- [67] Monteiro R A, Camara M C, de Oliveira J L, et al. Zein based-nanoparticles loaded botanical pesticides in pest control: an enzyme stimuli-responsive approach aiming sustainable agriculture [J]. Journal of Hazardous Materials,2021,417:126004.
- [68] Wu J H, Du C L, Zhang J M, et al. Synthesis of *Metarhizium anisopliae*-chitosan nanoparticles and their pathogenicity against *Plutella xylostella* (Linnaeus)[J]. Microorganisms,2021,10(1):1–15.
- [69] Gabriel Paulraj M, Ignacimuthu S, Gandhi M R, et al. Comparative studies of tripolyphosphate and glutaraldehyde cross-linked chitosan-botanical pesticide nanoparticles and their agricultural applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2017,104:1813–1819.
- [70] Fu Z N, Chen K, Li L, et al. Spherical and spindle-like abamectin-loaded nanoparticles by flash nanoprecipitation for southern root-knot nematode control: preparation and characterization [J]. Nanomaterials,2018,8(6):449.
- [71] Papanikolaou N E, Kalaitzaki A, Karamaouna F, et al. Nano-formulation enhances insecticidal activity of natural pyrethrins against *Aphis gossypii* (Hemiptera: Aphididae) and retains their harmless effect to non-target predators[J]. Environmental Science and Pollution Research,2018,25(11):10243–10249.
- [72] Wang A Q, Wang Y, Sun C J, et al. Fabrication, characterization, and biological activity of avermectin nano-delivery systems with different particle sizes[J]. Nanoscale Research Letters,2018,13(1):2.
- [73] Liu X X, Zheng Y, Zhang S B, et al. Perylenediimide-cored cationic nanocarriers deliver virus DNA to kill insect pests[J]. Polymer Chemistry,2016,7(22):3740–3746.
- [74] Zhang Y, Liu B Y, Huang K X, et al. Eco-friendly castor oil-based delivery system with sustained pesticide release and enhanced retention[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2020,12(33):37607–37618.
- [75] Yan S, Hu Q A, Li J H, et al. A star polycation acts as a drug nanocarrier to improve the toxicity and persistence of botanical pesticides[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(20):17406–17413.
- [76] Shen Z C, Wen H J, Zhou H J, et al. Coordination bonding-based polydopamine-modified mesoporous silica for sustained avermectin release[J]. Materials Science and Engineering(C),2019,105:110073.
- [77] Sattary M, Amini J, Hallaj R. Antifungal activity of the lemongrass and clove oil encapsulated in mesoporous silica nanoparticles against wheat's take-all disease [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology,2020,170:104696.
- [78] Feng J G, Chen W, Shen Y M, et al. Fabrication of abamectin-loaded mesoporous silica nanoparticles by emulsion-solvent evaporation to improve photolysis stability and extend insecticidal activity[J]. Nanotechnology,2020,31(34):345705.
- [79] Fu Z N, Li L, Wang Y M, et al. Direct preparation of drug-loaded mesoporous silica nanoparticles by sequential flash nanoprecipitation [J]. Chemical Engineering Journal,2020,382:122905.
- [80] Mattos B D, Rojas O J, Magalhães W L E. Biogenic silica nanoparticles loaded with neem bark extract as green, slow-release biocide [J]. Journal of Cleaner Production,2017,142:4206–4213.