

赵明,王智超,胡婕妤,等. 基于纳米硒的噻菌酯纳米农药制备及对番茄晚疫病病菌抑制作用[J]. 江苏农业科学,2025,53(10):152-158.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2025.10.020

基于纳米硒的噻菌酯纳米农药制备 及对番茄晚疫病病菌抑制作用

赵明¹, 王智超¹, 胡婕妤¹, 顾贇童², 孟志远¹, 陈小军¹, 王子建²

[1. 扬州大学植物保护学院, 江苏扬州 225009; 2. 上善康禾生物技术(扬州)有限公司, 江苏扬州 225127]

摘要:随着噻菌酯(Azo)的广泛使用,病原菌对其产生的抗性很大程度上影响了Azo的防治效果。硒在农业领域同样备受关注,适量的硒能够促进作物生长,改善作物品质。基于此,为进一步提高Azo的防治效果,以模板法制备纳米硒(Se),并以此为载体通过溶剂挥发法将Azo负载到Se中,制备出Azo@Se。结果表明,Azo可成功负载到Se的孔道中,并且羧甲基壳聚糖(CMCS)成功对其进行包封,Se对Azo的载药率为19.0%,CMCS@Azo@Se的载药率为14.3%。释放试验表明,CMCS@Azo@Se对Azo的释放呈现明显的碱响应特性。Azo@Se和CMCS@Azo@Se在离体条件下对番茄晚疫病病菌表现出了良好且稳定的抑制作用。喷施CMCS@Azo@Se能促进番茄植株的生长和光合作用,并不会对番茄植株产生负面影响,表明其对番茄植株具有较好的安全性。本研究所制备的CMCS@Azo@Se具有可控释放特性,能够有效抑制番茄晚疫病病菌,并对番茄植株的生长具有一定的促进作用。本研究为Azo纳米农药新制剂的开发提供了理论基础,为减药增效控害提供了新的途径。

关键词:纳米硒;噻菌酯;纳米农药;抑菌活性;番茄晚疫病

中图分类号:TQ450.6;S436.412.1⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2025)10-0152-07

噻菌酯(Azo)属于甲氧基丙烯酸酯类难溶性化合物,既能抑制菌丝生长,又能抑制孢子萌发,并且

对几乎所有真菌病害都具有保护和治疗作用^[1]。由于Azo具有杀菌效果极佳、杀菌谱广、毒性小等特点,使其成为目前使用最广泛的杀菌剂之一^[2]。但有研究发现,大量使用Azo使得病原菌对其产生抗药性,降低了Azo的防治效果^[3]。因此,根据Azo理化性质研究制备纳米缓释剂,降低病原菌对Azo的抗药性、提高Azo的防治效果具有重要意义^[4-5]。硒在农业上的应用研究已经有几十年,适量的硒有助于提高作物产量,改善农产品品质,增强植物的

收稿日期:2024-06-17

基金项目:江苏省重点研发计划(现代农业)(编号:BE2023327);扬州市重点研发计划(现代农业)(编号:YZ2023038);江苏省普通高校毕业生实践创新计划(编号:SJCX22_1790)。

作者简介:赵明(1975—),男,江苏扬州人,硕士,高级实验师,主要从事植物保护教学和科研工作。E-mail:zhaoming@yzu.edu.cn。
通信作者:陈小军,博士,教授,从事农药高效利用与应用风险控制研究。E-mail:cxj@yzu.edu.cn。

[19] Lu W, Pan L Q, Zhao H J, et al. Molecular detection of *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*, *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzicola*, and *Burkholderia glumae* in infected rice seeds and leaves[J]. The Crop Journal, 2014, 2(6): 398-406.

[20] de Chaves M Q, Morán F, Barbé S, et al. A new and accurate qPCR protocol to detect plant pathogenic bacteria of the genus 'Candidatus Liberibacter' in plants and insects[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 3338.

[21] 唐利华, 郭堂勋, 李其利, 等. 实时荧光定量PCR检测柑橘黄龙病田间试验药剂防治效果[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(24): 128-129, 159.

[22] 王淑芳, 马桂珍, 李世东, 等. 应用实时荧光定量技术评价粉红粘帚霉对水稻纹枯病的田间防治效果[J]. 植物病理学报, 2014, 44(4): 422-427.

[23] 王吉成, 李洁, 丁天波, 等. 番茄褪绿病毒 TaqMan 荧光定量

PCR快速检测方法的建立与应用[J]. 昆虫学报, 2020, 63(2): 159-165.

[24] 张荣胜, 戴秀华, 陈志谊. 解淀粉芽孢杆菌 Lx-11 对水稻细菌性条斑病的防治效果[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(10): 115-116.

[25] 谭小艳, 马耀华, 郝兆祥. 4种改良CTAB法提取石榴成熟叶片DNA的比较研究[J]. 中国南方果树, 2021, 50(3): 122-125.

[26] 李文学, 肖瑞刚, 吕苗苗, 等. 葡萄霜霉病菌实时荧光定量PCR检测体系的建立和应用[J]. 中国农业科学, 2019, 52(9): 1529-1540.

[27] 孟鸿洲. 湖北省水稻白叶枯菌的小种组成及定量检测体系的建立[D]. 武汉:华中农业大学, 2015.

[28] 韩阳, 张丽辉, 王永吉, 等. 水稻细菌性条斑病菌的实时荧光PCR检测技术研究[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2012, 27(3): 315-320.

抗逆性^[6-9]。硒纳米颗粒(Se)可以通过调控其表面性质和结构,实现药物的包裹和传递,这使得硒纳米颗粒在药物递送系统中具有广阔的应用前景^[10-12]。相关研究发现,Se表现出较强的抗菌活性,对细菌和真菌具有杀灭作用^[13-15]。基于以上特点,对Se的载药性能和抗菌特性进行了进一步的研究^[16-18]。本试验采用模板法制备Se,通过溶剂挥发法对噻菌酯进行负载,再利用羧甲基壳聚糖(CMCS)对其进行封装,制备CMCS@Azo@Se,并探究其载药能力、缓释性能与抗菌能力。

1 材料与方法

1.1 试验仪器和材料

Tecna 12 透射电镜(荷兰 Philips 公司)、Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司)、S-4800 域的 FESEM(日本 Hitachi 公司)、Tensor 27 傅里叶红外光谱仪(布鲁克光谱仪器公司)、比表面及孔径综合分析仪(美国康塔仪器公司)、Pyris 1 TGA 热重分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)、L-2000 高效液相色谱仪(日本 Hitachi 公司)。

98% 噻菌酯原药,购自江苏省农用激素工程技术研究中心有限公司;70% 噻菌酯悬浮剂,购自深圳诺普信作物科学股份有限公司;乙腈(色谱纯),购自美国 Tedia 公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)、亚硒酸钠(Na_2SeO_3)、氧化锌(ZnO)、维生素 C(Vc)、聚乙二醇 400(PEG-400)、羧甲基壳聚糖(CMCS)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、2-吗啉乙磺酸、N-羟基琥珀酰亚胺盐酸盐(37%)等,均购自国药集团化学试剂有限公司。

番茄晚疫病菌 [*Phytophthora infestans* (Mont.) De Bary] 由扬州大学植物保护学院植物病理系提供。

1.2 试验方法

1.2.1 硒纳米粒子的制备方法 将 405 mg Na_2SeO_3 、150 mg ZnO、1.095 g CTAB 和 160 mL 去离子水加入圆底烧瓶中,并在室温下搅拌 6 h。而后加入 40 mL 含有 850 mg 维生素 C 的溶液,并将反应液 pH 值调节至 7.4,在 35 °C 搅拌 12 h。通过离心收集沉淀,将沉淀超声分散于 100 mL 乙醇:盐酸(95:5)溶液中,并在 70 °C 酸洗回流 12 h。离心收集沉淀,用乙醇和去离子水进行洗涤。最后将所得沉淀进行冷冻干燥 12 h,得到 Se。

1.2.2 硒纳米粒子的表征方法 形貌观察:将 Se NPs 样品镀金后利用扫描电镜(SEM)观察样品形态;将 Se 超声分散于乙醇后,取少量样品置于铜网上通过透射电镜(TEM)进行观察^[19]。动态粒径测定(DLS):将 Se 超声分散于去离子水中,并使用激光光散射仪对纳米颗粒的粒径进行分析^[20]。介孔结构分析:称取一定量的 Se 样品,在脱气温度 120 °C、脱气时间 120 min、环境温度 30 °C、饱和蒸气压 101.49 kPa 和恒浴温度 77.3 K 的条件下,采用比表面积测定仪测定 Se 的比表面积、孔径以及孔容,并分析 Se 的介孔结构^[21]。

1.2.3 羟基修饰的硒(M Se)的制备方法 将合成的 Se 超声分散于 70 mL 含有 1.2 g PEG-400 溶液中,在 35 °C 条件下搅拌 24 h。在 10 000 r/min 转速下离心收集 Se,并用去离子水洗涤,冷冻干燥 12 h 后得到 M Se。

1.2.4 载 Azo 纳米颗粒(Azo@Se)的制备方法 以丙酮为溶剂配制质量浓度为 5 mg/mL 的 Azo 溶液。将 200 mg M Se 超声分散于 20 mL Azo 溶液中,在室温下密闭搅拌 12 h。而后开盖继续搅拌直至丙酮完全挥发。用乙醇和去离子水进行洗涤,冷冻干燥后得到 Azo@Se。

1.2.5 CMCS@Azo@Se 的制备方法 将 200 mg CMCS 溶解在 30 mL 含有 0.1 M MES(pH 值=5.8)的溶液中,在 85 °C 下以 800 r/min 搅拌 1 h。而后将温度降至 35 °C 后搅拌 0.5 h。在上述溶液加入 550 mg 1-乙基-3-(3-甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐搅拌 0.5 h,之后再加入 300 mg N-羟基琥珀酰亚胺继续活化 1.5 h。将合成的 100 mg Azo@Se 加入到反应溶液,降低转速至 500 r/min 继续搅拌 24 h。通过离心收集沉淀,用乙醇洗涤和去离子水洗涤后进行冷冻干燥,得到 CMCS@Azo@Se^[22]。

1.2.6 Azo@Se 和 CMCS@Azo@Se 的表征方法

1.2.6.1 红外光谱(FTIR)分析 将 Azo@Se 和 CMCS@Azo@Se 样品与溴化钾混合制成溴化钾压片,利用红外光谱仪对样品进行红外光谱分析。

1.2.6.2 载药率(LE)测定 将 50 mg Azo@Se 超声分散于乙腈当中,通过高效液相色谱(HPLC)测定载药率。Azo 的 HPLC 的检测条件:色谱柱: C_{18} 色谱柱(250 nm×64 nm);检测波长为 210 nm,温度为 25 °C;进样量为 10 μL ,速度设定为 1 mL/min;流动相为乙腈:水(体积比=60:40),并根据公式(1)计算载药率。

$$\text{载药率} = \frac{\text{载药体系中 Azo 的重量}}{\text{载药体系的总重量}} \times 100\%。$$

(1)

1.2.6.3 热重分析(TGA) 将 Azo@ Se 和 CMCS@ Azo@ Se 样品置于 800 °C 和氮气条件下采用热重分析仪对样品进行热重分析。

1.2.7 CMCS@ Azo@ Se 的缓释性能测定方法 以含有 30% 乙腈的 PBS 溶液为释放介质(pH 值分别为 5.8、7.2、9.0),称取 60 mg CMCS@ Azo@ Se 装入透析袋中。然后向透析袋中加入适量释放介质,将透析袋置于 60 mL 释放介质中。在 35 °C 下,调整转速为 250 r/min 进行释放。在指定时间取 1 mL 释放介质并采用高效液相色谱法测定其中 Azo 的浓度,并向体系中补充 1 mL 介质来保持相同体积。按公式(2)计算累计释放量。

$$E_p = \frac{V_e \sum_{i=0}^{n-1} C_i + V_0 C_n}{m_p} \times 100\%。$$
 (2)

式中: E_p 为 Azo 的累计释放量; V_e 为每次取出悬浮液的体积(1 mL); C_i 为第 i 次取样时释放介质中 Azo 的浓度,mg/mL; V_0 为释放介质的总体积(60 mL); C_n 为第 n 次取样时释放介质中 Azo 的浓度,mg/mL; n 为取样的次数; m_p 为加载到 Se 中 Azo 的总量,mg。

1.2.8 CMCS@ Azo@ Se 对番茄晚疫病菌的抑制作用 采用平板法测定载药颗粒对番茄晚疫病菌的抑菌活性。配制黑麦培养基,并按照培养基:药=9:1 的比例向培养基中分别加入 Se、Azo@ Se、CMCS@ Azo@ Se、噬菌酯原药和悬浮剂配制成药物培养基。培养基中各纳米颗粒的浓度分别为 0(对照)、12.5、25.0、50.0、100.0 mg/L。待培养基固化后将致病疫霉病菌接种到药物培养基上,每个处理浓度重复 3 次,观察菌丝生长情况,评价 CMCS@ Azo@ Se 对番茄晚疫病菌的抑菌效果。

1.2.9 CMCS@ Azo@ Se 对番茄植株安全性探究 2023 年 10 月在扬州大学植物保护学院温室将番茄种子浸种催芽并在幼苗长出 3 张真叶后进行移栽。待番茄生长 4 周后,将 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 CMCS@ Azo@ Se 药液喷洒到番茄叶片表面。在施药处理后 7 d,测量对照组和 CMCS@ Azo@ Se 处理组番茄植株的株高、根长、干重和鲜重。剪取各组番茄同一部位 0.1 g 的叶片,用于检测叶绿素和类胡萝卜素含量。每组加入 3 mL 80% 丙酮进行提取,避光静置 24 h。离心过滤后,吸取 3 mL 上清液

置于比色皿中,以 80% 丙酮为对照,用紫外-可见分光光度计测定波长分别为 663、645、440 nm 处的吸光度(D)^[23]。根据下列公式计算叶绿素以及类胡萝卜素的浓度:

$$\text{叶绿素 a 的浓度}(C_a) = 12.7 \times D_{663 \text{ nm}} - 2.69 \times D_{645 \text{ nm}};$$
 (3)

$$\text{叶绿素 b 的浓度}(C_b) = 22.9 \times D_{645 \text{ nm}} - 4.68 \times D_{663 \text{ nm}};$$
 (4)

$$\text{类胡萝卜素浓度}(C_k) = 4.7 \times D_{440 \text{ nm}} - 0.27 \times (C_a + C_b);$$
 (5)

$$\text{叶绿素总浓度}(C_T) = C_a + C_b。$$
 (6)

2 结果与分析

2.1 Se、Azo@ Se 和 CMCS@ Azo@ Se 表征结果

研究表明,所制备的 Se 呈球形,大小均匀且具有介孔结构(图 1)。SEM 和 TEM 图像均表明合成的 Azo@ Se 在 CMCS 包裹下进一步团聚,并观察到 CMCS 的包封结构。通过 DLS 分析测得 Se、Azo@ Se、CMCS@ Azo@ Se 的平均粒径分别为 63.9、72.3、147.1 nm(图 2)。

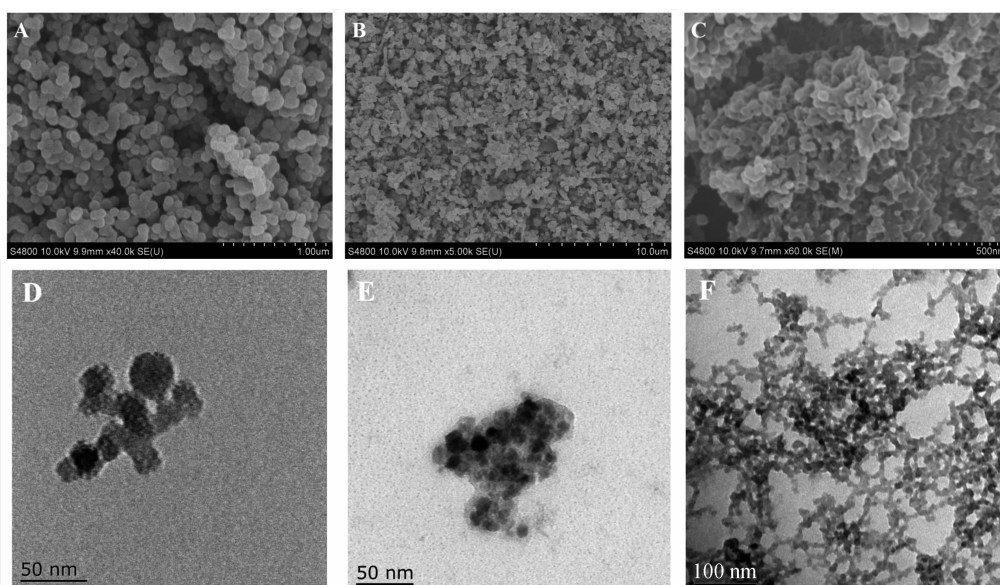
吸附-脱附结果表明,Se 的等温曲线为 IV 型等温曲线(图 3)。在分压 0.8~1.0 时,出现迟滞环,表明 Se 存在介孔结构,并有利于 Se 吸附更多的农药。研究表明,Se 的平均孔径为 3.53 nm,比表面积为 212 m²/g,孔体积为 0.42 cm³/g。

红外光谱结果显示,Azo@ Se 和 CMCS@ Azo@ Se 在 2 223、1 654、1 455、1 311 cm 出现了与 Azo 相同的特征峰,并且 CMCS@ Azo@ Se 在 1 654、1 455、1 311 cm 处出现了与 CMCS 相同的特征峰。结果表明,Azo 成功负载到 Se 的孔道中,并且 CMCS 成功包封于纳米颗粒表面(图 4)。

热重曲线图(图 5)表明,Se 在 0~300 °C 时重量并未发生明显改变,表明 Se 具有热稳定性。CMCS@ Azo@ Se 在研究范畴内出现了 3 次减重现象,分别在 250、350、500 °C。首次失重是由于 CMCS 受热分解产生,第 2 次失重则是 CMCS@ Azo@ Se 中负载的 Azo 在高温下的分解,最后是 Se 的热分解阶段。由图 5 可知,Se 和 CMCS@ Azo@ Se 具有良好的热稳定性并在环境中稳定存在,通过公式(1)得到 Azo@ Se 和 CMCS@ Azo@ Se 的载药率分别为 19% 和 14.3%。

2.2 CMCS@ Azo@ Se 的释放性能

由图 6 可知,当 pH 值为 5.8 时,CMCS@ Azo@



A 和 D 为 Se; B 和 E 为 Azo@Se; C 和 F 为 CMCS@Azo@Se

图1 纳米颗粒的扫描电镜图(SEM)和透射电镜图(TEM)

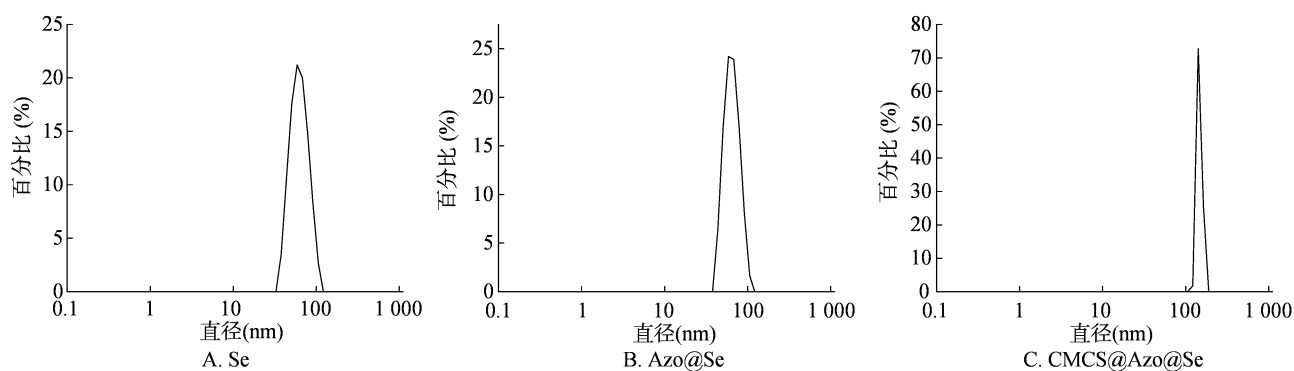


图2 纳米颗粒的粒径分布

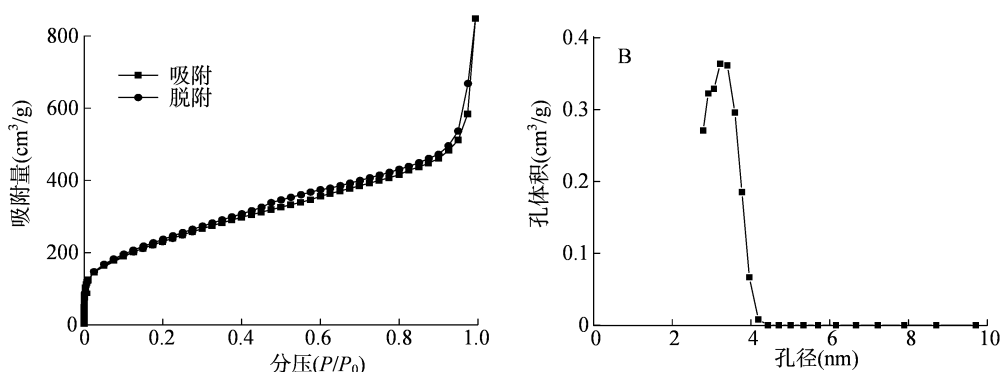


图3 Se 的氮气吸附-脱附等温曲线(A)和孔径分布图(B)

Se 的累计释放率最低,而在 pH 值为 7.2 或 9.0 的条件下,累计释放的 Azo 较多。CMCS@Azo@Se 在释放介质中累计释放 48 h 后,在 pH 值为 5.8 条件下,累计释放率为 65%,而在 pH 值 = 7.2 和 pH 值 = 9.0 条件下累计释放率分别为 75% 和 80%。结果表明,CMCS@Azo@Se 对碱性条件敏感,可在碱性

环境中快速释放 Azo。

2.3 CMCS@Azo@Se 对番茄晚疫病菌的作用

研究结果(表 1)表明,5 个处理均对番茄晚疫病菌具有抑制作用,其中 Azo@Se 的抑制效果最好,抑制中浓度(EC_{50})值为 33.38 mg/L;CMCS@Azo@Se 次之, EC_{50} 值为 42.50 mg/L。而 Se 虽然效果不

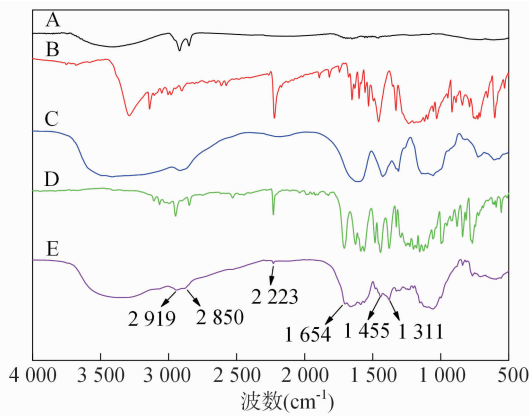


图4 Se (A), Azo (B), CMCS (C), Azo@Se (D) 和CMCS@Azo@Se (E)的红外光谱图

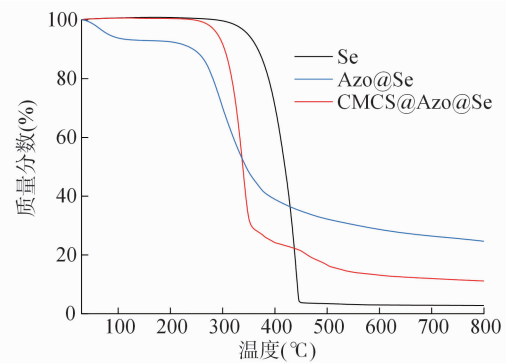


图5 Se、CMCS@Se 和 CMCS@Azo@Se 的热重分析图

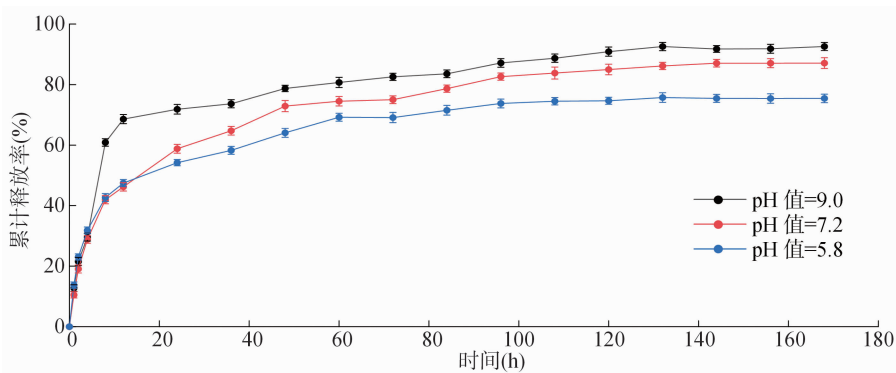


图6 CMCS@Azo@Se 在不同 pH 值条件下的释放性能

表 1 各处理对番茄晚疫病菌的抑制作用

处理	EC ₅₀ 值 (mg/L)	
	平均值	95% 置信区间
Se	84.88	73.39 ~ 101.60
Azo	51.08	49.76 ~ 52.48
Azo 悬浮剂	65.10	61.35 ~ 69.39
Azo@Se	33.38	29.41 ~ 38.16
CMCS@Azo@Se	42.50	37.25 ~ 48.98

如其他制剂,但仍然表现出一定的抑菌作用。结果表明,Azo@Se 和 CMCS@Azo@Se 提高了 Azo 对番茄晚疫病菌的抑制作用(图 7)。基于以上结果,继续以 50、100 mg/L 这 2 种浓度来探究各处理在不同时间段对番茄晚疫病菌的抑制变化情况,结果显示,96 h 时,CK 培养基上已布满菌丝,而 Azo@Se 和 CMCS@Azo@Se 处理的培养基上菌丝分布仅占 1/2 培养基大小(图 8)。结果表明,所制备的 Azo@Se 和 CMCS@Azo@Se 在离体条件下对番茄晚疫病菌的抑制作用稳定。

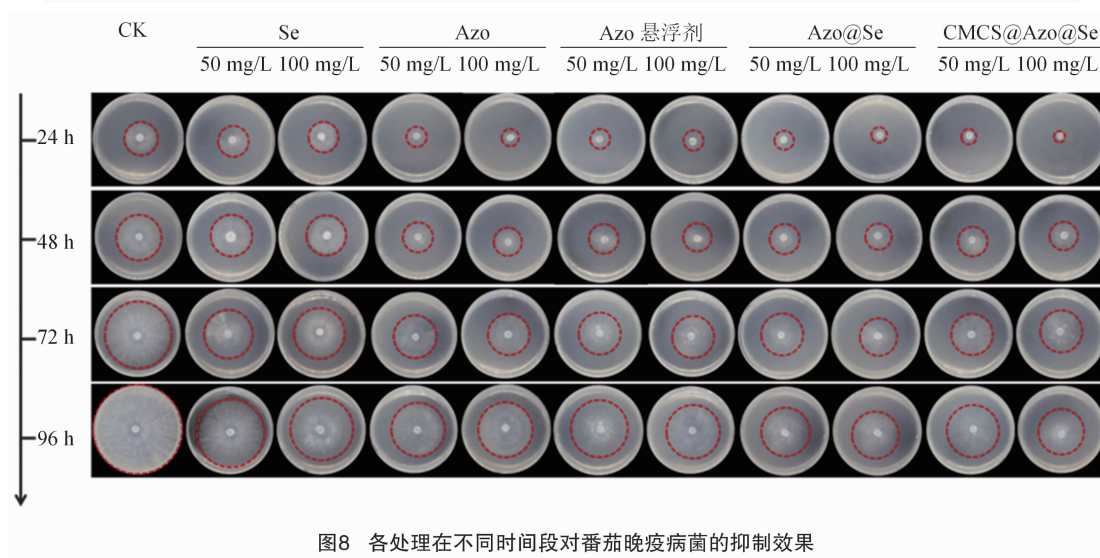
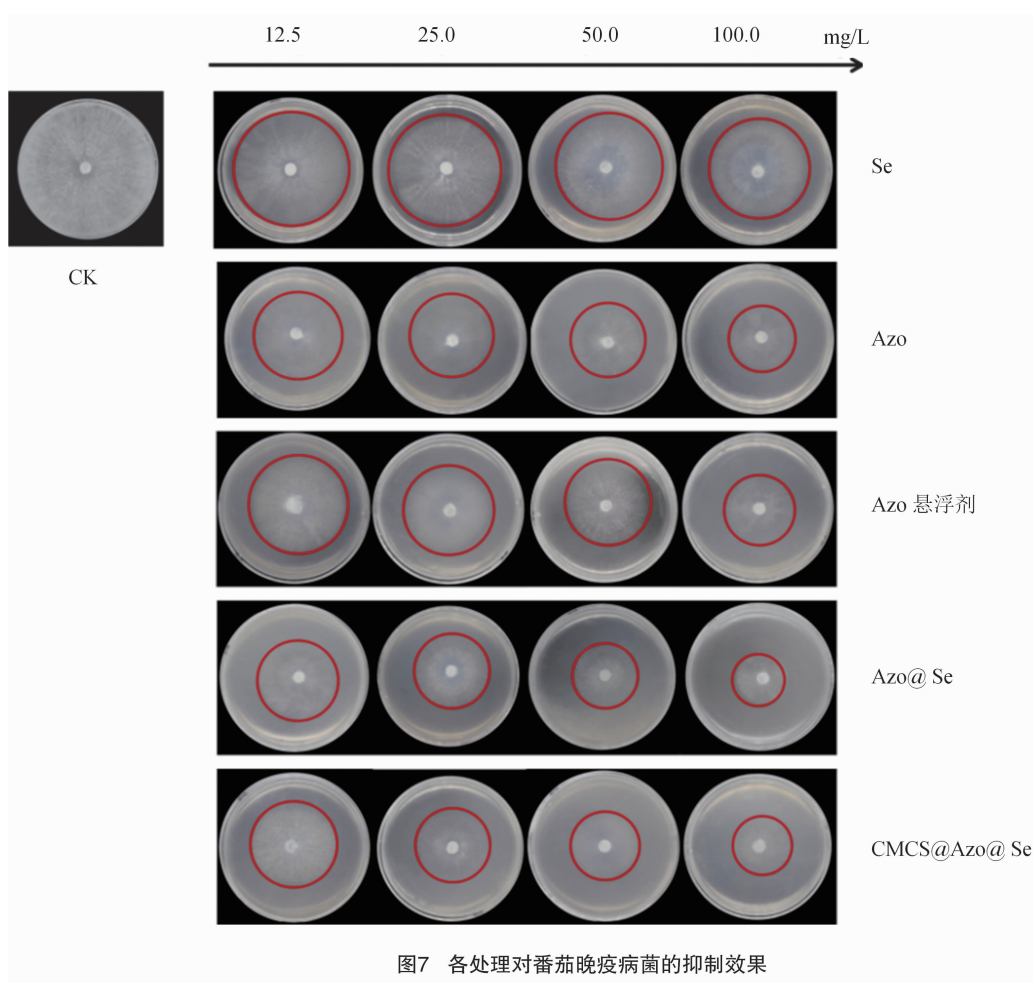
2.4 CMCS@Azo@Se 对番茄植株的安全性

CMCS@Azo@Se 处理番茄植株 7 d,各组植株

均生长良好,与 CK 相比,根长、株高、干重、鲜重生理参数均显著($P < 0.05$)或极显著($P < 0.01$)增加(图 9)。叶绿素和类胡萝卜素是植物光合作用重要的生理指标^[24]。进一步探究 CMCS@Azo@Se 对植物光合作用的影响,结果显示,喷施 CMCS@Azo@Se 显著提高番茄植株叶绿素浓度,而对照组与处理组的类胡萝卜素浓度差异不显著。综上,喷施 CMCS@Azo@Se 对番茄植株不会产生有害影响,且能促进植株的生长和光合作用,表明 CMCS@Azo@Se 对番茄植株具有较好的安全性^[25]。

3 结论

本研究成功将 Azo 负载到 Se 的孔道中,并结合 CMCS 包封构建了 pH 值响应型噬菌酯纳米控释剂,结果表明,所制备的 CMCS@Azo@Se 对番茄晚疫病菌具有活性,CMCS@Azo@Se 对番茄植株有良好的安全性且具有一定的促生长作用,能提高植株光合效率。本研究制备的噬菌酯纳米农药可作为有效抑制植物病原菌的新型抗菌剂,为研发更多的用于植物病原菌防控的新型纳米抗菌剂提供参考。



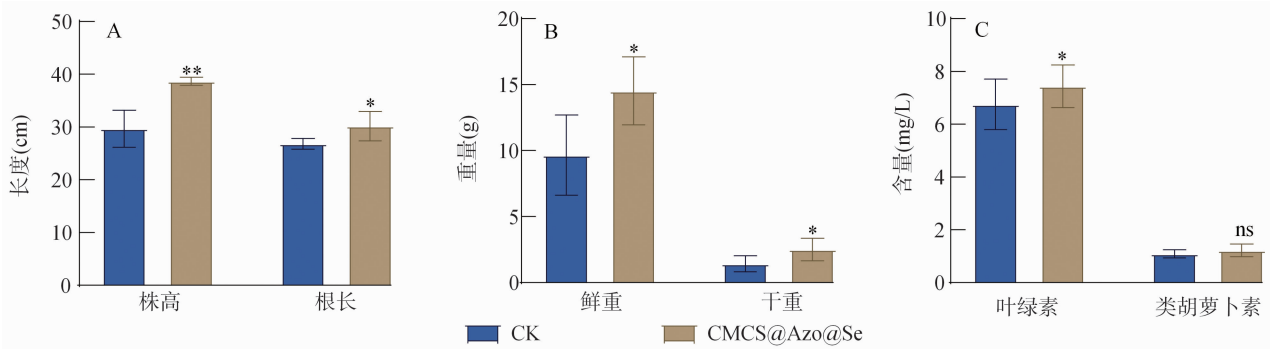
参考文献:

[1] 张舒亚,周明国. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的生物学及应用技术研究[M]. 中国植物病害化学防治研究第三卷. 北京:中国农业出版社,2002.

[2] 姚俊伟. 噁菌酯纳米剂型构建及其提质增效机理[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2019.

[3] 何烈干,邹 芬,李湘民,等. 江西省番茄绵疫病病菌对噁菌酯的敏感性检测及抗性风险分析[J]. 农药学报,2021,23(1):117-123.

[4] Gao T Q,Zhang B R,Wu Z C,et al. Fabrication of ROS - responsive nanoparticles by modifying the interior pore - wall of mesoporous



* 表示处理间差异显著($P < 0.05$), ** 表示差异极显著($P < 0.01$), ns 表示差异不显著($P > 0.05$)
图9 喷施100 mg/L 的 CMCS@Azo@Se 与喷水处理相比对番茄植株生长和光合作用的影响

silica for smart delivery of azoxystrobin [J]. Journal of Materials Chemistry. B, 2023, 11(48): 11496–11504.

- [5] Meng Z Y, Wu Q C, Wu X Y, et al. Nanoparticles of Fe_3O_4 loaded with azoxystrobin and pectin to enhance resistance of rice to sheath blight [J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(3): 2675–2686.
- [6] Sheikhalipour M, Esmailpour B, Behnamian M, et al. Chitosan – selenium nanoparticle (Cs – Se NP) foliar spray alleviates salt stress in bitter melon [J]. Nanomaterials, 2021, 11(3): 684.
- [7] Li D, Zhou C R, Ma J L, et al. Nanoselenium transformation and inhibition of cadmium accumulation by regulating the lignin biosynthetic pathway and plant hormone signal transduction in pepper plants [J]. Journal of Nanobiotechnology, 2021, 19(1): 316.
- [8] Zhu Y Y, Dong Y W, Zhu N, et al. Foliar application of biosynthetic nano – selenium alleviates the toxicity of Cd, Pb, and Hg in *Brassica chinensis* by inhibiting heavy metal adsorption and improving antioxidant system in plant [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 240: 113681.
- [9] Kang L, Wu Y L, Zhang J B, et al. Nano – selenium enhances the antioxidant capacity, organic acids and cucurbitacin B in melon (*Cucumis melo* L.) plants [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 241: 113777.
- [10] Zhang C Y, Zhai X N, Zhao G H, et al. Synthesis, characterization, and controlled release of selenium nanoparticles stabilized by chitosan of different molecular weights [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 158–166.
- [11] Cui D X, Yan C Q, Miao J Q, et al. Synthesis, characterization and antitumor properties of selenium nanoparticles coupling with ferulic acid [J]. Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications, 2018, 90: 104–112.
- [12] Cao J Q, Zhang Y B, Zhang P G, et al. Turning gray selenium into a nanoaccelerator of tissue regeneration by PEG modification [J]. Bioactive Materials, 2022, 15: 131–144.
- [13] Tran P A, Webster T J. Selenium nanoparticles inhibit *Staphylococcus aureus* growth [J]. International Journal of Nanomedicine, 2011, 6: 1553–1558.
- [14] Huang X Q, Chen X, Chen Q C, et al. Investigation of functional

selenium nanoparticles as potent antimicrobial agents against superbugs [J]. Acta Biomaterialia, 2016, 30: 397–407.

- [15] Bartůňek V, Vokatá B, Kolářková K, et al. Preparation of amorphous nano – selenium – PEG composite network with selective antimicrobial activity [J]. Materials Letters, 2019, 238: 51–53.
- [16] Liu J W, Zhu X F, Chen X, et al. Defense and inhibition integrated mesoporous nanoselenium delivery system against tomato gray mold [J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(1): 210–227.
- [17] Singh D, Singh M. Hepatocellular – targeted mRNA delivery using functionalized selenium nanoparticles in vitro [J]. Pharmaceutics, 2021, 13(3): 298.
- [18] Liu Y N, Huang Y Q, Liu J W, et al. A temperature – responsive selenium nanohydrogel for strawberry grey mould management [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2022, 10(27): 5231–5241.
- [19] Miglani S, Tani – Ishii N. Biosynthesized selenium nanoparticles: characterization, antimicrobial, and antibiofilm activity against *Enterococcus faecalis* [J]. PeerJ, 2021, 9: e11653.
- [20] Sani – e – Zahra, Iqbal M S, Abbas K, et al. Synthesis, characterization and evaluation of biological properties of selenium nanoparticles from *Solanum lycopersicum* [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(7): 103901.
- [21] 朱龙宝, 沈殿晶, 赵明, 等. 水热合成法制备鱼藤酮纳米颗粒的方法研究 [J]. 江苏农业科学, 2021, 49(4): 74–78.
- [22] 麦嘉雯, 丘洁龙, 吴方君, 等. 石墨烯对 TiO_2 纳米材料性能的影响 [J]. 微纳电子技术, 2014, 51(4): 219–223, 242.
- [23] 刘嘉伟. 复合纳米硒载体体系用于防治植物灰霉病的研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2020.
- [24] Alyemeni M N, Ahanger M A, Wijaya L, et al. Correction to: Selenium mitigates cadmium – induced oxidative stress in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants by modulating chlorophyll fluorescence, osmolyte accumulation, and antioxidant system [J]. Protoplasma, 2018, 255(3): 985–986.
- [25] Cheng B X, Wang C X, Chen F R, et al. Multiomics understanding of improved quality in cherry radish (*Raphanus sativus* L. var. *radculus* Pers.) after foliar application of selenium nanomaterials [J]. Science of the Total Environment, 2022, 824: 153712.