纳米农药及载体材料的增效机理研究现状

闫　硕　蒋沁宏　沈　杰*

（中国农业大学植物保护学院，北京 100193）

摘要： 农药的不科学使用容易引发一系列生态环境安全问题，严重制约着我国农业的可持续发展。纳米科技的长足进步推动了现代植物保护学科在交叉领域的不断深化和发展。以纳米科技为依托的药剂递送系统，可有效减少农药使用量，提升农药利用率，具有广阔的应用前景。该文结合最新的纳米农药研究进展，重点论述纳米农药的概念，介绍纳米农药的载体种类，分析纳米农药扩大靶标接触面积、促进植物内吸作用、提升叶面附着能力和调控药剂精准释放的增效机理，并对纳米农药的前沿应用进行展望。

关键词： 纳米农药；纳米载体；纳米载药系统；农药减量控害；农药缓释

Current state of research in synergistic mechanisms of nanopesticides and their carriers

Yan Shuo　Jiang Qinhong　Shen Jie*

（College of Plant Protection, China Agricultural University, Beijing 100193, China）

Abstract: Unscientific application of pesticides has led to a series of ecological and environmental security issues, which constrains the sustainable agricultural development in China. The rapid progress in nanotechnology promotes the development of modern plant protection as an interdisciplinary field. Nano-based pesticide delivery system can reduce the application of pesticides and increase the utilization rates of pesticides, which has a good potential in future applications. Based on the recent advances in nanopesticides, this review introduced the concept and carriers of nanopesticides, analyzed the synergistic mechanisms of nanopesticides in increasing contact area with target pests, promoting plant uptake, increasing adhesive ability to leaves, and regulating the release of pesticides. The future prospects of nanopesticide application were also discussed.

Key words: nanopesticide; nanocarrier; nano delivery system; pesticide reduction and improved control efficacy; controlled release of pesticide

纳米科技作为多学科交叉融合的平台极大地促进了科学的进步，逐步形成纳米物理学、纳米生物学、纳米化学以及纳米电子学等新兴学科，受到了科研界和产业界的广泛关注（Bayda et al.，2020）。目前，纳米科技已在微电子学、半导体工业和生物医药领域得到成功应用，且在农业领域也发展迅猛，突破了诸多传统农业生产的技术瓶颈，为现代农业发展提供了强有力的技术支撑，现已应用于农用传感器、农药、肥料和产品加工等领域（陈娟妮等，2019；陈星濛，2019；闫硕和沈杰，2019）。如纳米传感器可用于食品和水污染物的快速检测，有利于食品安全和农产品认证（Farahi et al.，2012）；纳米材料可作为化学农药和肥料的载体，减缓释放速率以提升利用率（Gogos et al.，2012；Wais et al.，2016）；农业生产过程中产生的废料可用于制造纳米复合材料，减轻环境和空气污染（Yuvakkumar et al.，2014）。纳米科技与传统农业科学的交叉融合推动了现代农业的发展。

近年来，我国农业生物灾害频发，对农业生产造

基金项目：国家自然科学基金（32030012，31900363），北京市自然科学基金（6204043）

* 通信作者（Author for correspondence），E-mail：shenjie@cau.edu.cn

收稿日期：2021-02-24

成了较大的经济损失，长期威胁着我国农业生产安全和国家粮食安全（马中正等，2020；明坤和闫硕，2020）。农药在病虫害防控中发挥着举足轻重的作用，但目前我国的有机农业和绿色食品生产迫切需求科学使用农药，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。据农业农村部消息，近年来我国农药使用量零增长行动稳步推进，农药利用率逐步提高，2020年在水稻、玉米和小麦3种粮食作物上农药利用率达到40.6%，较2019年提高了0.8个百分点，但我国单位面积化学农药用量比世界平均用量高2倍以上，农药利用率比欧美发达国家低10~20个百分点。发展纳米农药是提升农药利用率的有效途径之一，有望实现农药增效减量作用，符合全球农业生产需求，是目前应用领域研究的热点（Khandelwal et al.，2016；Mattos et al.，2017；Pascoli et al.，2018）。本文从纳米农药内涵、纳米农药载体种类、纳米农药增效机制和纳米农药前沿应用4个方面展开论述，阐明纳米农药在现代农业发展中的重要作用与潜力。

1 纳米农药内涵

纳米农药指具有杀虫、杀菌、除草等作用的活性成分，通过物理、化学或物理化学等手段使活性成分以纳米尺度存在于制剂中的农药形态（张大侠等，2020）。目前，纳米农药的划分多以粒子尺寸为标准，国际上尚无统一的定义。部分研究以100 nm为上限定义纳米农药，此标准过于简单，且将一批纳米制剂排除在外（Kah et al.，2013）。Kah & Hofmann（2014）从广义上将纳米农药定义为粒径尺寸小于1 000 nm，或以“纳米”为前缀，或具有与小尺寸相关的新特性的植物保护产品。因此，广义的纳米农药尺寸并不局限于100 nm以内，在包含杀虫剂、杀菌剂、除草剂以及杀鼠剂的同时，还涵盖植物诱抗剂和植物生长调节剂等可以提升植物抗逆能力的活性物质。粒径纳米化可以提升农药在水中的饱和度和溶解度，进而提升农药的水稳定性和分散性，有利于促进农药药效的发挥，提升农药利用率（Müller & Peters，1998；Yang et al.，2017）。目前的研究报道主要集中于2种作用机理的加工型纳米农药（李晶等，2020；孙长娇等，2020），一是通过机械破碎等纳米加工手段将农药活性成分直接加工成纳米级粒子，通过此法可制备微乳剂（microemulsion）、纳米乳（nanoemulsion）和纳米分散体（nanodipersion/nanosuspension）等农药剂型；二是利用纳米载体通过吸附、偶联、包裹和镶嵌等方式装载农药，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。

某些种类的纳米材料自身具有一定的抑菌杀虫作用，可以直接作为农药的活性成分使用（Adisa et al.，2019）。如利用银纳米粒子可以防治番茄早疫病，使番茄鲜重增加32.58%，叶绿素含量提升23.52%（Kumari et al.，2017）；氧化镁纳米粒子可以显著抑制番茄细菌性枯萎病菌*Ralstonia solanacearum*，降低病情指数（Imada et al.，2016）；壳聚糖可以作为一种植物诱抗剂，激活作物自身防御反应，起到良好的病害防控效果（Kheiri et al.，2016；Manikandan & Sathiyabama，2016）；氧化铜和氧化钙纳米粒子可用于毒杀棉贪夜蛾*Spodoptera littoralis*，其中氧化铜纳米粒子处理3 d后的致死中浓度为232.75 mg/L，氧化钙纳米粒子处理11 d后的致死中浓度为129.03 mg/L（Ayoub et al.，2018）。同时，纳米材料具有尺寸小、比表面积大和吸附能力强等诸多优异的理化性能，可以作为高效载体装载药剂，一方面可以保护药剂有效成分免受自然界高温和紫外光照射的影响，另一方面可以提升药剂的化学稳定性和水分散性，进而促进药效的发挥（Athanassiou et al.，2018；Kumar et al.，2019）。除上述作用外，研究者还研发了一系列富含细胞相容性官能团的递送型纳米材料载体，不仅可以实现农药纳米化并起到保护作用，还能促进靶标作物和有害生物基于细胞主动内吞的快速高效递送作用，从而更高效地实现农药减量、增效和环保的目标（Yan et al.，2019；2021a）。近10年来，以纳米材料为载体的纳米农药制剂逐渐成为了研究热点，有望在实现农药减量控害的同时调控活性物质的智能释放和靶向性高效递送，新型纳米载体的研发正朝着易降解、无污染、价格低以及可修饰的方向迈进。

2 纳米农药载体种类

2.1 天然聚合物类纳米载体

天然聚合物是来源于自然界的大分子有机化合物，具有优良的生物相容性。壳聚糖又称乙酰甲壳素，是由甲壳素去乙酰化后得到的N-乙酰-D-葡萄糖胺的多糖聚合物，广泛应用于药物缓释系统，不仅可以实现药物的精准释放，而且还可用于植物的抗性诱导（Kashyap et al.，2015；Bakshi et al.，2020）。如Chauhan et al.（2017）以壳聚糖和三聚磷酸钠制备

了已唑醇聚合物纳米胶囊，包封率高达73%，在酸性条件下释放速率最快，具有较好的抑菌效果。许多来自动植物的天然磷脂因价格便宜和生产过程中使用化学品少等优点，被广泛用于农药脂质体递送系统（潘华等，2020）。脂质体是由卵磷脂和神经酰胺等制备而成，其双分子层结构与细胞膜结构相同。如Nguyen et al.（2012）利用蜂蜡和玉米油结合的纳米脂质体成功装载了溴氰菊酯，玉米油的加入将药剂负载效率提升至83.6%，且提升了紫外光处理下的药剂稳定性。此外，木质素和蛋白质也可用于制备农药控释制剂，且具有较高的载药效率和良好的缓释效果（Deng et al.，2016；Hao et al.，2019）。

2.2 合成聚合物类纳米载体

与天然聚合物相比，合成聚合物作为农药载体优势明显（潘华等，2020），一是自身物理和化学稳定性强，耐酸，耐碱，耐侵蚀；二是根据实际需求可调整表面官能团的种类和数量，针对性强且应用更加灵活；三是种类丰富且特点不同，根据使用环境特点可以选择具有特殊功能的载体。合成聚合物研究初期多用聚丙烯酰胺以及聚乙烯醇等凝胶包封药剂，近年来有一些聚乳酸-羟基乙酸共聚物和聚乙二醇共聚物等聚合物的应用报道（孙长娇等，2020）。聚乳酸-羟基乙酸共聚物由乳酸和羟基乙酸随机聚合而成，具有良好的生物降解、成囊和成膜特性，经修饰后药剂封装率更高，缓释性能更出色（Lu et al.，2019）。关于合成聚合物作为药剂载体的报道较多，如Liu et al.（2015）以苝酰亚胺为荧光核构建了一种阳离子树枝状大分子聚合物，该荧光纳米载体通过氢键和疏水作用结合噻虫嗪，可快速进入棉铃虫*Helicoverpa armigera*组织细胞内，提升其对非靶标害虫棉铃虫的毒力作用；Yan et al.（2019）利用一种阳离子星状聚合物通过氢键和分子间范德华力作用装载苦参碱，实现纳米级药物装载，可使其在水溶液中的粒径减小至10 nm级，在细胞和活体水平上的毒力增强20%左右。该阳离子星状聚合物可以改善植物诱抗剂壳聚糖的理化性质，增强介导胞吞胞吐作用相关基因的表达，提升壳聚糖的吸收与扩散，进而放大植物诱抗免疫反应相关基因和通路的上调与激活，最终提升了对马铃薯晚疫病的防效（Wang et al.，2021）。

2.3 无机非金属类纳米载体

惰性无机纳米载体的理化性质稳定，介孔二氧化硅、纳米粘土和水滑石插层材料以及碳纳米材料可作为优良的药剂包封载体。介孔二氧化硅具有稳定的介孔结构和较高的载药量，如Gao et al.（2018）报道了一种以碳量子点为荧光源的双壳层中空介孔二氧化硅，其对唑菌胺酯的装载效率达28.5%，对芦笋茎枯病病原菌*Phomopsis asparagi*具有良好的抑制效果；经聚丙烯酰胺修饰的中空介孔二氧化硅对溴氰虫酰胺的装载量达到50%，对植物叶片有良好的粘附性能，环境稳定性也有所提升。以介孔氧化硅构建的啶酰菌胺纳米载药体系具有良好的热稳定性，对立枯丝核菌*Rhizoctonia solani*后期生长的抑制效果明显（张芳等，2019）。纳米粘土具有良好的吸附性、溶胀分散性和离子交换等特性，Chen et al.（2018）利用生物炭、凹凸棒石、草甘膦、偶氮苯和氨基硅油制备了光敏缓释除草剂，可高效附着于杂草叶面，在紫外光照射下可促进草甘膦释放，对杂草有良好的防控效果。水滑石中的层状双氢氧化物可以保护不稳定的农药，防止其蒸发和光解，进而提升农药利用率（Park et al.，2010）。碳纳米材料如石墨烯也可开发为龙胆紫、水杨醛、毒死蜱以及噁霉灵等农药的高效载体（潘华等，2020）。

2.4 金属类纳米载体

一些金属及其氧化物纳米粒子可以直接作为农药，也可以作为农药载体。如银纳米粒子可用于装载敌敌畏和毒死蜱，对两者的装载效率分别为95%和98%，促进了药剂的释放（Ihegwuagu et al.，2016）。金属有机材料是由金属离子/团簇和有机配体桥连而制备的多孔材料，相较于无机多孔载体，金属有机载体可生物降解，在环境中易分解，且分解释放的金属元素可作为营养元素被植物吸收利用，进而促进植物生长（潘华等，2020）。铁金属纳米载体不仅可以装载农药，也被视为一种植物营养补充物质，因为组分中的铁在植物光合作用和生长代谢过程中发挥着重要作用。如Shan et al.（2020）合成了铁金属有机载体，由于其表面积达到2 251 m^2/g，对嘧菌酯的装载量达到16.2%，制备的纳米农药具有良好的pH响应控释特性，对小麦赤霉病菌*Fusarium graminearum*和番茄晚疫病菌*Phytophthora infestans*有良好的抑制效果，同时作为铁肥可以促进小麦的生长，小麦株高增加了16.4%。Liang et al.（2019）建立了以氧化锌量子点纳米载体为核心的春雷霉素递送系统，可以保护春雷霉素免受光解，在酸性条件下促进春雷霉素的稳定释放。

2.5 生物类纳米载体

某些植物病毒可以作为药剂的载体，用于植物线虫的防控。如Chariou & Steinmetz（2017）利用烟

草轻型绿花叶病毒（tobacco mild green mosaic virus，TMGMV）作为农药的载体，该病毒外壳蛋白中的羧酸盐等官能团使其具有运载农药的能力，制备的纳米农药在土壤中具有更好的移动性，可以很好地防控土壤深处的植物线虫；Cao et al.（2015）研究发现红三叶草坏死花叶病毒（red clover necrotic mosaic virus，RCNMV）可以作为阿维菌素的载体，与阿维菌素单体相比，包埋的阿维菌素在土壤中的稳定性和移动性得到了提升，扩大了植物线虫的防控面积。环境废物蓝藻细菌成本低廉，且具有良好的生物相容性，其表面具有羧基、羟基和胺基等官能团，丰富的官能团为其与农药的结合提供了丰富的靶点（Jucker et al.，1997；Hadjoudja et al.，2010）。如蓝藻细菌可以用于装载阿维菌素，使用羧乙烯聚合物包裹负载阿维菌素的蓝藻细菌可以进一步控制阿维菌素的释放（Yan et al.，2013）。

3 纳米农药增效机制

3.1 扩大靶标接触面积

我国农药目前多以乳油、可湿性粉剂为主，存在水分散性差、生物活性不高以及有效利用率低等问题（王安琪等，2018）。大部分农药有效成分水溶性差，是制约提高农药有效利用率的重要因素之一。纳米农药的尺寸小，表面积大，可以提高药剂的水分散性，扩大药剂与标靶有害生物的接触面积，提升农药的生物利用率。如Yan et al.（2019）以一种阳离子星状聚合物作为苦参碱载体，该载体结合苦参碱团粒后，将苦参碱在水溶液中的粒径从858.38 nm降低至9.12 nm，使苦参碱对果蝇S2细胞系和桃蚜*Myzus persicae*的毒力提升了20%左右；为进一步验证该纳米载体能否作为一种通用的农药助剂，Yan et al.（2021a）将该纳米载体与化学农药噻虫嗪相结合，其对噻虫嗪的装载效率为20.63%，将噻虫嗪团粒粒径从576 nm降至116 nm，对桃蚜的触杀和胃毒作用均显著提高20%左右。苄氯菊酯对埃及伊蚊*Aedes aegypti*的致死中浓度为0.019 9 mg/L，纳米化苄氯菊酯对埃及伊蚊展现出更好的毒杀效果，致死中浓度降低至0.006 3 mg/L（Suresh Kumar et al.，2013）。

3.2 促进植物内吸作用

纳米农药的小尺寸、表面可修饰等特性可以促进植物对药剂的吸收和转运，进而提升药剂的植物内吸作用，尤其对于疏水性药剂而言，可以促进其随水分吸收并转运进入到植物体内。农药主要通过叶面喷洒和根部施用2种方式进入植物体，纳米农药与植物作用主要包括以下环节，即纳米粒子沉积或吸附于植物叶、茎、根，渗透进入植物角质层和表皮，进而以共质体或质外体途径迁移至维管组织，再通过维管组织转运至植物各个部位（Judy et al.，2012；Su et al.，2019；李晶等，2020）。以苝酰亚胺为荧光核的树枝状大分子聚合物纳米载体可以快速穿透植物根冠细胞壁进入植物组织细胞，同时还可以穿透害虫肠道围食膜、细胞膜、甚至大豆蚜*Aphis glycines*体壁，进入昆虫各个组织细胞中（He et al.，2013；Jiang et al.，2014；Zheng et al.，2019）。纳米化噻虫嗪和噻虫嗪单体的植物内吸作用试验表明，噻虫嗪纳米制剂的植物内吸作用增强了1.69~1.84倍，植物根吸饲喂试验结果表明，噻虫嗪纳米制剂对桃蚜的胃毒作用提升约20%（Yan et al.，2021a）。Zhao PY et al.（2018）利用介孔二氧化硅作为螺虫乙酯的载体，负载的螺虫乙酯在黄瓜植物上展现出更好的沉积、吸收和运输性能。

3.3 提升叶面附着能力

植物叶片的细微结构使叶面展现出一定的疏水性，因此农药难以附着于叶面，造成了农药的浪费。纳米载体具有表面可修饰性，可以通过添加不同的基团或改变农药的带电性质，进而提升药剂叶面附着力。相较于传统农药而言，纳米农药更易附着在植物叶片和茎上，提升了农药的抗雨水冲刷能力，进而延长了农药的持效期，提升了农药的利用率。如苏云金芽胞杆菌*Bacillus thuringiensis*产生的Cry毒蛋白容易受雨水影响，导致持效期较短，利用氢氧化镁纳米粒子装载Cry1Ac杀虫蛋白，可使其在棉花叶面上的附着能力提升59%，使害虫死亡率提高75%，同时该材料可在酸性环境下降解，对棉花、棉铃虫等无明显毒力（Rao et al.，2018）。Tong et al.（2018）利用氧化石墨烯和聚多巴胺构建了噁霉灵装载系统，其对噁霉灵具有较高的负载效率，同时大幅提升了噁霉灵在植物叶片上的滞留量。Zhao et al.（2019）构建了一系列帽状结构的Janus载体，可以提升药剂在叶面的沉积滞留，使药剂稳定、持续地释放。

3.4 调控药剂精准释放

纳米载体可以高效提升药剂有效成分的环境稳定性，同时可构建药剂响应外界pH、氧化还原反应、酶、光和温度等因素的控释系统，可减低农药施用剂量和施用频率，从而提高农药利用率（Huang et al.，2018；Zhao X et al.，2018；Fan et al.，2019）。如利用氨基改造的二氧化硅装载春雷霉素制备的纳米共轭物，可以显著延长药剂的持效期，其有效成分释放速

率与温度、环境pH和粒径大小有关(Ding et al., 2014);Xiang et al.(2018)利用聚多巴胺、凹凸棒石和海藻酸钙通过氢键和静电作用构建了pH响应的毒死蜱药剂缓释系统,可以防止毒死蜱光解,并在碱性环境下释放毒死蜱,对蛴螬起到良好的防控效果;Chen et al.(2018)利用生物炭、凹凸棒石、草甘膦、偶氮苯以及氨基硅油制备了一种光敏型缓释除草剂,在紫外光照射下,通过偶氮苯反-顺式和顺-反式异构体转化作为光敏开关调控草甘膦的释放,同时该光敏型缓释除草剂可以很好地附着在杂草叶片上,对杂草具有较好的防效。

4 纳米农药前沿应用

纳米农药的商业化推广势在必行,但目前田间规模化应用仍然面临着诸多问题。其中,纳米材料的特殊性往往会引起民众对于其生态安全性的广泛关注。如纳米载体在提升植物内吸作用及叶面附着能力的同时会不会造成农药在植物体内的残留和积累,以及纳米粒子在自然界中的降解、转移和富集等问题。de Oliveira et al.(2014)提出,纳米农药的安全性评价应重点研究纳米载体对土壤微生物、天敌昆虫和传粉昆虫等非靶标生物的影响,以及纳米粒子在植物体内向可食用部位的转移和积累。根据现有研究结果,有些纳米材料会对非靶标生物造成一定的负面影响,对环境生物生存具有一定威胁,有些纳米材料对环境非靶标生物影响较小,相对安全(Usenko et al., 2008;Liu et al., 2014;Jacques et al., 2017)。值得注意的是,上述纳米载体对生物的毒性均存在剂量效应关系,因此田间应用时的浓度或剂量非常重要。同时,科学的纳米农药检测技术和评价方法急需建立,纳米农药制剂的标准、登记和管理等相关法律法规亟待完善。目前,国际上有关传统农药的安全性评价体系并不能满足纳米农药的评价需求,我国于2017年公布的《农药登记实验管理办法》虽然鼓励和支持研制、生产和使用安全、高效、经济的农药,但纳米农药的登记和应用还存在诸多障碍,这些实际问题均严重制约着纳米农药的研制和应用(孙长娇等,2020)。

纳米农药可通过常规喷洒、灌根以及种子包衣等方式施用,并不改变农户的传统用药习惯且大多数情况下不需要特种打药设备,在保证纳米农药制备工艺和质量稳定的前提下,不存在太多田间应用的技术障碍。纳米农药的发展前景乐观,近几年呈现以下发展趋势:(1)RNA纳米农药发展迅猛,有望在1~2年内正式登记应用。RNA纳米农药与传统纳米农药不同,其有效成分是靶向有害生物关键基因的双链RNA或小干扰RNA,随着纳米递送系统和工程菌合成RNA技术的建立,有望推进RNA纳米农药进入生产实践环节(Ma et al., 2020;Yan et al., 2020a, b;2021b)。(2)智能纳米载体研发加速,助力智慧农业发展。智能/智慧型纳米载体具有精准靶向性,通过定向改造后可实现多种外源植保因子的高效递送,具有人工控制释放、温度敏感、光照敏感和磁控制释放等优良性能,适合在多种环境场景下使用,也适用于未来远程数据遥控的智慧农场等场景(Ding et al., 2014;Chen et al., 2018;Xiang et al., 2018)。(3)植保无人机技术日趋成熟,促进了纳米农药的田间喷施。目前,大多数植保无人机配备的是口径较小的离心式喷头,常用的传统农药水溶性差,容易造成喷头的堵塞和磨损,进而降低农药喷洒效率,限制植保无人机技术的应用和普及,纳米农药的特性适合植保无人机作业,已经广泛应用于我国航空植保领域。

参 考 文 献(References)

Adisa IO, Pullagurala VLR, Peralta-Videa JR, Dimkpa CO, Elmer WH, Gardea-Torresdey JL, White JC. 2019. Recent advances in nano-enabled fertilizers and pesticides: a critical review of mechanisms of action. Environmental Science: Nano, 6(7): 2002−2030

Athanassiou CG, Kavallieratos NG, Benelli G, Losic D, Usha Rani P, Desneux N. 2018. Nanoparticles for pest control: current status and future perspectives. Journal of Pest Science, 91(1): 1−15

Ayoub HA, Khairy M, Elsaid S, Rashwan FA, Abdel-Hafez HF. 2018. Pesticidal activity of nanostructured metal oxides for generation of alternative pesticide formulations. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(22): 5491−5498

Bakshi PS, Selvakumar D, Kadirvelu K, Kumar NS. 2020. Chitosan as an environment friendly biomaterial: a review on recent modifications and applications. International Journal of Biological Macromolecules, 150: 1072−1083

Bayda S, Adeel M, Tuccinardi T, Cordani M, Rizzolio F. 2020. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical-physical applications to nanomedicine. Molecules, 25(1): 112

Cao J, Guenther RH, Sit TL, Lommel SA, Opperman CH, Willoughby JA. 2015. Development of abamectin loaded plant virus nanoparticles for efficacious plant parasitic nematode control. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(18): 9546−9553

Chariou PL, Steinmetz NF. 2017. Delivery of pesticides to plant parasitic nematodes using tobacco mild green mosaic virus as a nanocarrier. ACS Nano, 11(5): 4719−4730

Chauhan N, Dilbaghi N, Gopal M, Kumar R, Kim KH, Kumar S. 2017. Development of chitosan nanocapsules for the controlled release of hexaconazole. International Journal of Biological Macromolecules, 97: 616−624

Chen CW, Zhang GL, Dai ZY, Xiang YB, Liu B, Bian P, Zheng K, Wu ZY, Cai DQ. 2018. Fabrication of light-responsively controlled-release herbicide using a nanocomposite. Chemical Engineering Journal, 349: 101−110

Chen JN, Cai L, Li SL, Yang L, Ding W. 2019. Progress in application of nanotechnology on plant diseases management in agriculture. Journal of Plant Protection, 46(1): 142−150 (in Chinese) [陈娟妮, 蔡璘, 李石力, 杨亮, 丁伟. 2019. 纳米技术在植物病害防控中应用的研究进展. 植物保护学报, 46(1): 142−150]

Chen XM. 2019. Application of nanotechnology in agriculture. Hubei Agricultural Sciences, 58(S2): 13−15, 20 (in Chinese) [陈星濛. 2019. 纳米技术在农业中的应用. 湖北农业科学, 58(S2): 13−15, 20]

de Oliveira JL, Campos EVR, Bakshi M, Abhilash PC, Fraceto LF. 2014. Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: prospects and promises. Biotechnology Advances, 32(8): 1550−1561

Deng YH, Zhao HJ, Qian Y, Lü L, Wang BB, Qiu XQ. 2016. Hollow lignin azo colloids encapsulated avermectin with high anti-photolysis and controlled release performance. Industrial Crops and Products, 87: 191−197

Ding GL, Li DG, Liu Y, Guo MC, Duan YH, Li JQ, Cao YS. 2014. Preparation and characterization of kasuga-silica-conjugated nanospheres for sustained antimicrobial activity. Journal of Nanoparticle Research, 16(11): 1−10

Fan C, Dong HQ, Liang Y, Yang JL, Tang G, Zhang WB, Cao YS. 2019. Sustainable synthesis of HKUST-1 and its composite by biocompatible ionic liquid for enhancing visible-light photocatalytic performance. Journal of Cleaner Production, 208: 353−362

Farahi RH, Passian A, Tetard L, Thundat T. 2012. Critical issues in sensor science to aid food and water safety. ACS Nano, 6(6): 4548−4556

Gao YH, Kaziem AE, Zhang YH, Xiao YN, He S, Li JH. 2018. A hollow mesoporous silica and poly(diacetone acrylamide) composite with sustained-release and adhesion properties. Microporous and Mesoporous Materials, 255: 15−22

Gogos A, Knauer K, Bucheli TD. 2012. Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60(39): 9781−9792

Hadjoudja S, Deluchat V, Baudu M. 2010. Cell surface characterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*. Journal of Colloid and Interface Science, 342(2): 293−299

Hao L, Lin GQ, Chen CY, Zhou HJ, Chen HY, Zhou XH. 2019. Phosphorylated zein as biodegradable and aqueous nanocarriers for pesticides with sustained-release and anti-UV properties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 67(36): 9989−9999

He BC, Chu Y, Yin MZ, Müllen K, An CJ, Shen J. 2013. Fluorescent nanoparticle delivered dsRNA toward genetic control of insect pests. Advanced Materials, 25(33): 4580−4584

Huang BN, Chen FF, Shen Y, Qian K, Wang Y, Sun CJ, Zhao X, Cui B, Gao F, Zeng ZH, et al. 2018. Advances in targeted pesticides with environmentally responsive controlled release by nanotechnology. Nanomaterials, 8(2): 102

Ihegwuagu NE, Sha’Ato R, Tor-Anyiin TA, Nnamonu LA, Buekes P, Sone B, Maaza M. 2016. Facile formulation of starch-silver-nanoparticle encapsulated dichlorvos and chlorpyrifos for enhanced insecticide delivery. New Journal of Chemistry, 40(2): 1777−1784

Imada K, Sakai S, Kajihara H, Tanaka S, Ito S. 2016. Magnesium oxide nanoparticles induce systemic resistance in tomato against bacterial wilt disease. Plant Pathology, 65(4): 551−560

Jacques MT, Oliveira JL, Campos EVR, Fraceto LF, Ávila DS. 2017. Safety assessment of nanopesticides using the roundworm *Caenorhabditis elegans*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 139: 245−253

Jiang L, Ding L, He BC, Shen J, Xu ZJ, Yin MZ, Zhang XL. 2014. Systemic gene silencing in plants triggered by fluorescent nanoparticle-delivered double-stranded RNA. Nanoscale, 6(17): 9965−9969

Jucker BA, Harms H, Hug SJ, Zehnder AJB. 1997. Adsorption of bacterial surface polysaccharides on mineral oxides is mediated by hydrogen bonds. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 9(6): 331−343

Judy JD, Unrine JM, Rao W, Wirick S, Bertsch PM. 2012. Bioavailability of gold nanomaterials to plants: importance of particle size and surface coating. Environmental Science & Technology, 46(15): 8467−8474

Kah M, Beulke S, Tiede K, Hofmann T. 2013. Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 43(16): 1823−1867

Kah M, Hofmann T. 2014. Nanopesticide research: current trends and future priorities. Environment International, 63: 224−235

Kashyap PL, Xiang X, Heiden P. 2015. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. International Journal of Biological Macromolecules, 77: 36−51

Khandelwal N, Barbole RS, Banerjee SS, Chate GP, Biradar AV, Khandare JJ, Giri AP. 2016. Budding trends in integrated pest management using advanced micro- and nano-materials: challenges and perspectives. Journal of Environmental Management, 184: 157−169

Kheiri A, Moosawi Jorf SA, Malihipour A, Saremi H, Nikkhah M. 2016. Application of chitosan and chitosan nanoparticles for the control of *Fusarium* head blight of wheat (*Fusarium graminearum*) *in vitro* and greenhouse. International Journal of Biological Macromolecules, 93: 1261−1272

Kumar S, Nehra M, Dilbaghi N, Marrazza G, Hassan AA, Kim KH. 2019. Nano-based smart pesticide formulations: emerging opportunities for agriculture. Journal of Controlled Release, 294: 131−153

Kumari M, Pandey S, Bhattacharya A, Mishra A, Nautiyal CS. 2017.

Protective role of biosynthesized silver nanoparticles against early blight disease in *Solanum lycopersicum*. Plant Physiology and Biochemistry, 121: 216−225

Li J, Guo L, Cui HX, Cui B, Liu GQ. 2020. Research progress on uptake and transport of nanopesticides in plants. Chinese Bulletin of Botany, 55(4): 513−528 (in Chinese) [李晶, 郭亮, 崔海信, 崔博, 刘国强. 2020. 纳米农药在植物中的吸收转运研究进展. 植物学报, 55(4): 513−528]

Liang Y, Duan YH, Fan C, Dong HQ, Yang JL, Tang JY, Tang G, Wang WC, Jiang N, Cao YS. 2019. Preparation of kasugamycin conjugation based on ZnO quantum dots for improving its effective utilization. Chemical Engineering Journal, 361: 671−679

Liu WJ, Yao J, Cai MM, Chai HK, Zhang C, Sun JJ, Chandankere R, Masakorala K. 2014. Synthesis of a novel nanopesticide and its potential toxic effect on soil microbial activity. Journal of Nanoparticle Research, 16(11): 1−13

Liu XX, He BC, Xu ZJ, Yin MZ, Yang WT, Zhang HJ, Cao JJ, Shen J. 2015. A functionalized fluorescent dendrimer as a pesticide nanocarrier: application in pest control. Nanoscale, 7(2): 445−449

Lu BT, Lv XK, Le Y. 2019. Chitosan-modified PLGA nanoparticles for control-released drug delivery. Polymers, 11(2): 304

Ma ZZ, Ren BY, Zhao ZH, Li CG, Shen J, Yan S. 2020. Comparative analysis of the occurrence and control of pests and diseases in four major potato producing areas in China in recent years. Journal of Plant Protection, 47(3): 463−470 (in Chinese) [马中正, 任彬元, 赵中华, 李春广, 沈杰, 闫硕. 2020. 近年我国马铃薯四大产区病虫害发生及防控情况的比较分析. 植物保护学报, 47(3): 463−470]

Ma ZZ, Zhou H, Wei YL, Yan S, Shen J. 2020. A novel plasmid-*Escherichia coli* system produces large batch dsRNAs for insect gene silencing. Pest Management Science, 76(7): 2505−2512

Manikandan A, Sathiyabama M. 2016. Preparation of chitosan nanoparticles and its effect on detached rice leaves infected with *Pyricularia grisea*. International Journal of Biological Macromolecules, 84: 58−61

Mattos BD, Tardy BL, Magalhães WLE, Rojas OJ. 2017. Controlled release for crop and wood protection: recent progress toward sustainable and safe nanostructured biocidal systems. Journal of Controlled Release, 262: 139−150

Ming K, Yan S. 2020. Analysis of the occurrence and control of cotton main diseases and pests in China in recent years. Cotton Sciences, 42(3): 13−19, 26 (in Chinese) [明坤, 闫硕. 2020. 近几年我国棉花主要病虫害发生及防控情况分析. 棉花科学, 42(3): 13−19, 26]

Müller RH, Peters K. 1998. Nanosuspensions for the formulation of poorly soluble drugs: I. preparation by a size-reduction technique. International Journal of Pharmaceutics, 160(2): 229−237

Nguyen HM, Hwang IC, Park JW, Park HJ. 2012. Enhanced payload and photo-protection for pesticides using nanostructured lipid carriers with corn oil as liquid lipid. Journal of Microencapsulation, 29(6): 596−604

Pan H, Li WJ, Wu LT, Zhang F. 2020. Review of new nanocarriers for pesticide formulations. Materials Reports, 34(S2): 1099−1103 (in Chinese) [潘华, 李文婧, 吴立涛, 张芳. 2020. 新型纳米农药制剂载体材料的研究进展. 材料导报, 34(S2): 1099−1103]

Park M, Lee CI, Seo YJ, Woo SR, Shin D, Choi J. 2010. Hybridization of the natural antibiotic, cinnamic acid, with layered double hydroxides (LDH) as green pesticide. Environmental Science and Pollution Research International, 17(1): 203−209

Pascoli M, Lopes-Oliveira PJ, Fraceto LF, Seabra AB, Oliveira HC. 2018. State of the art of polymeric nanoparticles as carrier systems with agricultural applications: a minireview. Energy, Ecology and Environment, 3(3): 137−148

Rao WH, Zhan YT, Chen SL, Xu ZY, Huang TZ, Hong XX, Zheng YL, Pan XH, Guan X. 2018. Flowerlike $Mg(OH)_2$ cross-nanosheets for controlling Cry1Ac protein loss: evaluation of insecticidal activity and biosecurity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(14): 3651−3657

Shan YP, Cao LD, Muhammad B, Xu B, Zhao PY, Cao C, Huang QL. 2020. Iron-based porous metal-organic frameworks with crop nutritional function as carriers for controlled fungicide release. Journal of Colloid and Interface Science, 566: 383−393

Su YM, Ashworth V, Kim C, Adeleye AS, Rolshausen P, Roper C, White J, Jassby D. 2019. Delivery, uptake, fate, and transport of engineered nanoparticles in plants: a critical review and data analysis. Environmental Science: Nano, 6(8): 2311−2331

Sun CJ, Wang Y, Zhao X, Cui B, Zhang L, Zeng ZH, Cui HX. 2020. Progress on categories and synergistic mechanism of nanopesticides. Chinese Journal of Pesticide Science, 22(2): 205−213 (in Chinese) [孙长娇, 王琰, 赵翔, 崔博, 张亮, 曾章华, 崔海信. 2020. 纳米农药剂型与其减施增效机理研究进展. 农药学学报, 22(2): 205−213]

Suresh Kumar RS, Shiny PJ, Anjali CH, Jerobin J, Goshen KM, Magdassi S, Mukherjee A, Chandrasekaran N. 2013. Distinctive effects of nano-sized permethrin in the environment. Environmental Science and Pollution Research International, 20(4): 2593−2602

Tong YJ, Shao LH, Li XL, Lu JQ, Sun HL, Xiang S, Zhang ZH, Wu Y, Wu XM. 2018. Adhesive and stimulus-responsive polydopamine-coated graphene oxide system for pesticide-loss control. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(11): 2616−2622

Usenko CY, Harper SL, Tanguay RL. 2008. Fullerene C60 exposure elicits an oxidative stress response in embryonic zebrafish. Toxicology and Applied Pharmacology, 229(1): 44−55

Wais U, Jackson AW, He T, Zhang HF. 2016. Nanoformulation and encapsulation approaches for poorly water-soluble drug nanoparticles. Nanoscale, 8(4): 1746−1769

Wang AQ, Wang Y, Wang CX, Cui B, Sun CJ, Zhao X, Zeng ZH, Yao JW, Liu GQ, Cui HX. 2018. Research progress on nanocapsules formulations of pesticides. Journal of Agricultural Science and Technology, 20(2): 10−18 (in Chinese) [王安琪, 王琰, 王春鑫, 崔博, 孙长娇, 赵翔, 曾章华, 姚俊伟, 刘国强, 崔海信. 2018. 农药纳米微囊化剂型研究进展. 中国农业科技导报, 20(2): 10−18]

Wang XD, Zheng KK, Cheng WY, Li J, Liang XX, Shen J, Dou DL, Yin MZ, Yan S. 2021. Field application of star polymer-delivered chitosan to amplify plant defense against potato late blight. Chemical Engineering Journal, 417: 129327

Xiang YB, Zhang GL, Chen CW, Liu B, Cai DQ, Wu ZY. 2018. Fabrication of a pH-responsively controlled-release pesticide using an attapulgite-based hydrogel. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(1): 1192−1201

Yan S, Cheng WY, Han ZH, Wang D, Yin MZ, Du XG, Shen J. 2021b. Nanometerization of thiamethoxam by a cationic star polymer nanocarrier efficiently enhances the contact and plant-uptake dependent stomach toxicity against green peach aphids. Pest Management Science, 77(4): 1954−1962

Yan S, Hu Q, Li JH, Chao ZJ, Cai C, Yin MZ, Du XG, Shen J. 2019. A star polycation acts as a drug nanocarrier to improve the toxicity and persistence of botanical pesticides. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(20): 17406−17413

Yan S, Qian J, Cai C, Ma ZZ, Li JH, Yin MZ, Ren BY, Shen J. 2020a. Spray method application of transdermal dsRNA delivery system for efficient gene silencing and pest control on soybean aphid *Aphis glycines*. Journal of Pest Science, 93(1): 449−459

Yan S, Ren BY, Shen J. 2021a. Nanoparticle-mediated double-stranded RNA delivery system: a promising approach for sustainable pest management. Insect Science, 28(1): 21−34

Yan S, Ren BY, Zeng B, Shen J. 2020b. Improving RNAi efficiency for pest control in crop species. BioTechniques, 68(5): 283−290

Yan S, Shen J. 2019. Prospects for the application of nanotechnology in green pest control. Chinese Journal of Applied Entomology, 56(4): 617−624 (in Chinese) [闫硕, 沈杰. 2019. 纳米技术在害虫绿色防控领域的应用与展望. 应用昆虫学报, 56(4): 617−624]

Yan YF, Hou HW, Ren TR, Xu YS, Wang QX, Xu WP. 2013. Utilization of environmental waste cyanobacteria as a pesticide carrier: studies on controlled release and photostability of avermectin. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 102: 341−347

Yang DS, Cui B, Wang CX, Zhao X, Zeng ZH, Wang Y, Sun CJ, Liu GQ, Cui HX. 2017. Preparation and characterization of emamectin benzoate solid nanodispersion. Journal of Nanomaterials, 2017: 6560780

Yuvakkumar R, Elango V, Rajendran V, Kannan N. 2014. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. Journal of Experimental Nanoscience, 9(3): 272−281

Zhang DX, Pan SH, Bai HX, Du J, Liu F, Hou YM. 2020. Nanoinsecticides and their application in agricultural insect pest management. Acta Entomologica Sinica, 63(10): 1276−1286 (in Chinese) [张大侠, 潘寿贺, 白海秀, 杜江, 刘峰, 侯有明. 2020. 纳米杀虫剂及其在农业害虫防治中的应用. 昆虫学报, 63(10): 1276−1286]

Zhang F, Wang Q, Bai SY, Shang H, Sun JH. 2019. Preparation and evaluation of boscalid nanopesticide based on mesoporous silica. Journal of Plant Protection, 46(6): 1335−1342 (in Chinese) [张芳, 王琪, 白诗扬, 尚慧, 孙继红. 2019. 基于氧化硅介孔材料的啶酰菌胺纳米农药制备及其性能评价. 植物保护学报, 46(6): 1335−1342]

Zhao KF, Hu J, Ma Y, Wu TY, Gao YX, Du FP. 2019. Topology-regulated pesticide retention on plant leaves through concave Janus carriers. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(15): 13148−13156

Zhao PY, Yuan WL, Xu CL, Li FM, Cao LD, Huang QL. 2018. Enhancement of spirotetramat transfer in cucumber plant using mesoporous silica nanoparticles as carriers. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(44): 11592−11600

Zhao X, Cui HX, Wang Y, Sun CJ, Cui B, Zeng ZH. 2018. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(26): 6504−6512

Zheng Y, Hu YS, Yan S, Zhou H, Song DL, Yin MZ, Shen J. 2019. A polymer/detergent formulation improves dsRNA penetration through the body wall and RNAi-induced mortality in the soybean aphid *Aphis glycines*. Pest Management Science, 75(7): 1993−1999

（责任编辑：李美娟）