

◆ 综述与专论 ◆

# 金属有机骨架材料用于农药吸附和负载的研究进展

陈慧萍<sup>1</sup>, 曹立冬<sup>1\*</sup>, 许春丽<sup>1</sup>, 徐博<sup>2</sup>, 冉刚超<sup>2</sup>, 黄啟良<sup>1\*</sup>

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193; 2. 河南好年景生物发展有限公司, 郑州 450000)

**摘要:**金属有机骨架(MOFs)材料是以金属离子/簇为中心原子,通过一种或多种有机配体,采用配位方式构建成为具有周期性无限网络框架结构的晶体多孔材料。鉴于其表面积大、孔径可调节和结构多样化等独特优势,广泛应用于许多领域,已成为材料领域最为活跃的研究热点之一。笔者将对MOFs在农药吸附和负载方面的研究及其应用进行综述,并对其前景进行展望,以期MOFs在农药领域的应用提供参考。

**关键词:**金属有机骨架材料;农药;吸附;农药载体

中图分类号:O 641.4 ;TQ 450.4<sup>+1</sup> 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.01.003

## Research Progress of Metal Organic Frameworks (MOFs) as Adsorbents and Carriers of Pesticides

CHEN Huiping<sup>1</sup>, CAO Lidong<sup>1\*</sup>, XU Chunli<sup>1</sup>, XU Bo<sup>2</sup>, RAN Gangchao<sup>2</sup>, HUANG Qiliang<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. Henan Provincial Engineering and Technology Research Center for Controlled Pesticide and Fertilizer Release, Henan Haonianjing Biological Development Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** Metal organic frameworks (MOFs) are metal ions/clusters as the center of the atom and are coordinated with one or more organic ligands to form a crystalline porous material with a periodic infinite network framework. In view of its unique advantages such as large surface area, adjustable pore size and diversified structure, it is widely used in many fields and has become one of the most active research hotspots in the field of materials. This article focuses on the research and application of metal organic frameworks in the adsorption of pesticides and pesticide-loading systems, so as to provide reference for the application of MOFs in pesticides.

**Key words:** metal organic frameworks; pesticides; adsorption; pesticides carriers

农药作为全球重要的农业生产资料,在控制有害生物危害、保障农业安全生产方面发挥着重要作用<sup>[1]</sup>。然而,不规范的农药使用对环境安全和人体健康带来了极大的隐患,因此农药的检测、去除以及高效使用已成为重要的研究目标,而先进的材料和技术既可以使农药检测更加精准化,农药去除更加高效化,还可以改善农药剂型,调控农药释放,对于

环境安全和人体健康具有重要意义。

随着科学研究手段的不断提高,科学技术发展突飞猛进,合成出来的材料种类也日趋增多。金属有机骨架(MOFs)起源于配位聚合物,是现今发展最为迅猛的一类新型多孔材料。其以金属离子/簇为中心原子,通过与一种或多种有机配体配位的方式,构建成为具有周期性无限网络框架结构的晶体

收稿日期:2020-11-08

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y2020XK14);中国农业科学院重大科研任务(CAAS-ZDRW202008)

作者简介:陈慧萍(1995—),女,河南新乡人,硕士研究生,研究方向为农药剂型加工与质量控制技术。E-mail: hpingchen@126.com

通信作者:曹立冬(1980—),男,河南南阳人,博士,研究员,主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: caolidong@caas.cn

共同通信作者:黄啟良(1968—),男,山东宁阳人,博士,研究员,主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: qlhuang@ippcaas.cn

多孔材料<sup>[2-3]</sup>。黄珊<sup>[3]</sup>总结了MOFs的命名、分类、制备方法以及催化作用方式。谭昉畅<sup>[4]</sup>和汪鹏<sup>[5]</sup>总结了MOFs所具有的功能特点,如比表面积大、孔径可调节、结构多样化等。MOFs材料属于有机化学、物理化学、无机化学的交叉学科,其所拥有的优异特性,在物理、化学、生物医学等方面备受关注<sup>[4]</sup>,这给农业领域带来了启发。目前, Li等<sup>[6]</sup>对MOFs在气体储存与分离、光学、电磁材料、化学传感等应用领域进行了综述; Wang等<sup>[7]</sup>综述了MOFs在食品安全方面的应用; Pi等<sup>[8]</sup>和Chen等<sup>[9]</sup>对MOFs分别应用于持久性有机污染物(POPs)和重金属离子去除进行了综述,为解决传统吸附剂在水净化方面的瓶颈带来了新方案; Cai等<sup>[10]</sup>对MOFs控制释放载药体系的多重刺激响应,如pH、温度、光等,进行综述。然而,除了Pi等<sup>[8]</sup>简单提到了MOFs对农药的吸附和光降解以及Vikrant等<sup>[11]</sup>详细总结了MOFs对各种农药的检测外,其在农药方面的应用总结很少。笔者就近年来MOFs在农药吸附和负载方面的研究及其应用进行综述与前景展望,以期MOFs在农药中的应用提供参考。

## 1 MOFs作为农药吸附剂

MOFs作为基质固相分散、磁性固相萃取、微固相萃取、搅拌棒固相萃取等前处理技术的吸附剂,可以结合检测分析仪器对样品中的农药进行吸附去除,这对于传统吸附剂替代材料的选择具有重要意义。

### 1.1 基质固相分散吸附剂

基质固相分散吸附剂(MSPD)是将分析物分散在固体吸附剂和半固体样品之间,且分析物对固体吸附剂的亲和力大于样品基质<sup>[12]</sup>。De Jesus等<sup>[13]</sup>制备了三维结构的MOF $\infty$ [(Nd<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(DPA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]作为基质固相分散吸附剂,结合HPLC/UV二极管阵列检测器(DAD)测定刺果番荔枝中的农药(噻虫嗪、噻虫啉、甲基托布津、氟苯脲和联苯菊酯)的残留。研究发现,其平均回收率为78%~88%,相对标准偏差(RSD)为2.2%~8.0%;对照组商业化弗罗里硅土(Florisil)的回收率为72.3%~109.8%,RSD值为2.0%~18.8%,表明二者的吸附能力是相当的。同时试验还测得该吸附剂的最低检出限(LOD)值为0.03~0.05 mg/kg,最低定量限(LOQ)值为0.1~0.2 mg/kg,且该吸附剂的价格低于商业化弗罗里硅土。另外,该研究小组还以相同的水热反应制备了吸附剂MOF $\infty$ [(La<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(DPA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>],采用GC/MS测定生菜中的农药(吡虫威、甲基对硫磷、马拉硫磷、啉啉

酮、 $\alpha$ -硫丹和 $\beta$ -硫丹)残留,发现添加回收率为78%~107%,RSD值为1.6%~8.0%;对照组硅胶回收率为60%~103%,RSD值为1.6%~8.0%。因此,MOF $\infty$ [(La<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(DPA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]有更好的萃取效果。不同农药线性拟合相关系数( $R^2$ )范围为0.999 0~0.999 7,LOD值为0.02~0.05 mg/kg,LOQ值为0.05~0.1 mg/kg<sup>[14]</sup>。

MOFs作为MSPD吸附剂,具有独特的吸附选择性,可以从复杂的基质中检测到目标农药,这与其材料本身可调控的结构有关,形状和孔径对于选择性是至关重要的。

### 1.2 磁性固相萃取吸附剂

磁性固相萃取(MSPE)是一种以磁性或可磁化的材料作为吸附剂基质的分散固相萃取技术,具有非常高的萃取能力和萃取效率。Liu等<sup>[15]</sup>将铜金属有机骨架包覆在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO- $\beta$ -CD(GO:石墨烯氧化物, $\beta$ -CD: $\beta$ -环糊精)表面形成复合物(M-MOF)(图1),透射电子显微镜(TEM)图像显示其为多孔的块状结构,Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积和孔体积分别为250.33 m<sup>2</sup>/g和0.826 cm<sup>3</sup>/g。研究发现,M-MOF对于新烟碱类农药都有一定的吸附作用。吸附模型表明,噻虫啉为Langmuir单层吸附,其他为Freundlich双分子层吸附,吸附动力学都符合Pseudo-second-order kinetic模型,吸附机制为MOF与新烟碱类农药的官能团形成如氢键、疏水相互作用、静电相互作用和 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等。Jin等<sup>[16]</sup>以磁性石墨烯、聚多巴胺和Zr-MOF为材料制备纳米复合物magG@PDA@Zr-MOF作为MSPE吸附剂,采用GC-MS检测烟草中农药残留。与前人文献结果对比,前处理时间仅为8 min,且处理方法简单。但是LOD值略高,其材料与农药的吸附作用是通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用。

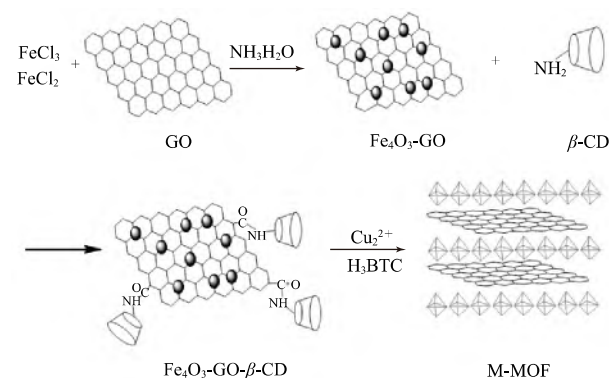


图1 M-MOF制备过程示意图

MSPE利用MOFs较大的比表面积、孔效应和良好的磁响应性,不仅提供了大量农药分析位点,而

且可以选择性吸附基质中的农药,如水、烟草等,使得前处理分析更加简便、快速。但是由于其有限的磁化强度、疏水性及分散性不佳,限制其应用,故需结合其他磁性、亲水性和分散性良好的材料进行固相萃取。

### 1.3 固相微萃取吸附剂

固相微萃取(SPME)既是一种在固相萃取技术上发展起来的微萃取分离技术,也是一种集样品采样、萃取、浓缩和进样于一体的无溶剂样品萃取新技术。Huang等<sup>[17]</sup>制备了多孔金属有机骨架MIL-101(Cr)作为固相微萃取吸附剂,用来萃取有机氯农药。由于有中空纤维膜袋的保护,MIL-101(Cr)可以处理复杂的水性基质。解吸溶剂、萃取和解吸时间是影响萃取效率的重要因素。经过一系列试验发现,优化的条件为乙酸乙酯作解吸溶剂,解吸时间为15 min,萃取时间为40 min。对比试验表明,MIL-101(Cr)的吸附能力大于C<sub>8</sub>和C<sub>18</sub>等常用吸附剂,这可能是由于MIL-101(Cr)具有的不饱和位点吸附力及大孔径(约3 nm)可以容纳更多的客体分子。浓度范围为0.05~50 ng/mL的 $\alpha$ -HCH和0.1~50 ng/mL的 $\alpha$ -氯丹、艾氏剂、狄氏剂的线性拟合相关系数( $R^2$ )大于0.994 6,LOD值为0.008~0.016 ng/mL,重复使用20次后RSD值为4.2%~11%。加到真实水样中的有机氯添加回收范围为87.6%~98.6%,RSD值小于10%。近期该研究小组又以MIL-101(Cr)作为超声辅助乳化微萃取结合固相微萃取吸附剂,吸附水中的氯代苯氧羧酸(CPAs)。研究发现,MIL-101(Cr)拥有较大表面积(1 818 m<sup>2</sup>/g),平均孔径为34 Å,对比活性炭和多壁碳纳米管,MIL-101(Cr)对CPAs有一定的萃取能力<sup>[18]</sup>。

### 1.4 搅拌棒固相萃取

搅拌棒固相萃取(SBSE)作为一种新型环境友好型微萃取技术,其提取效率和良好重复性的关键是有较大体积和表面积的涂料,而商业化的涂料只有3种,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯酸酯和EG-硅酮。发现新的涂料对于搅拌棒固相萃取的发展具有重要意义。Xiao等<sup>[19]</sup>以溶胶凝胶法合成的PDMS/MIL-101-Cr-NH<sub>2</sub>涂覆搅拌棒用来吸附萃取6种有机磷农药,同时借助气相色谱-火焰光度检测器进行分析检测。对比仅用PDMS涂覆的搅拌棒发现,PDMS/MIL-101-Cr-NH<sub>2</sub>的搅拌棒萃取效率更高,有机磷农药(OPPs)的吸附萃取作用机制除了PDMS的疏水作用,还有 $\pi$ - $\pi$ 相互作用(图2),这与MOFs可调节孔隙和丰富的苯环结构有密切关系。实验表明,萃取50次后,其萃取效率未发生改变。在东

湖和池塘试验中OPPs的添加回收率分别为89.3%~115%和80.0%~113%,适用于不同环境水样的分析。

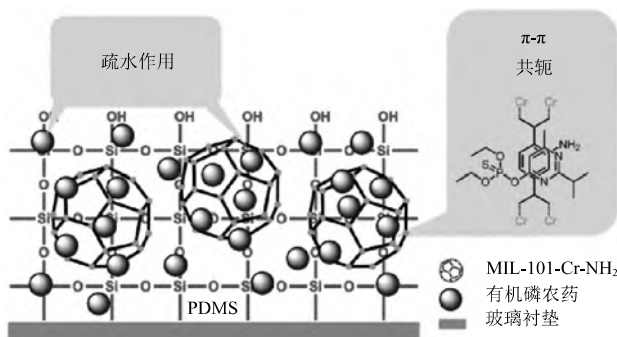


图2 有机磷农药与PDMS/MOFs的吸附机制

### 1.5 其他

Liu等<sup>[20]</sup>以 $\beta$ -CD和钾源为前体合成了多功能 $\beta$ -CD MOF-NPC(图3)。多孔结构和较大的比表面积有利于该材料对酰胺类除草剂的吸附,2 h就可以对4种除草剂(浓度为10 mg/L)达到吸附平衡。吸附等温线符合Langmuir模型,其中包含 $\pi$ - $\pi$ 键、氢键和静电相互作用等多种吸附作用机制。 $\beta$ -CD MOF-NPC不仅可以去除水稻盆栽中的酰胺除草剂,而且还可以促进水稻的生长。有趣的是,除草剂的存在更加有利于 $\beta$ -CD MOF-NPC释放钾肥,促进水稻根茎生长以及叶绿素的合成。

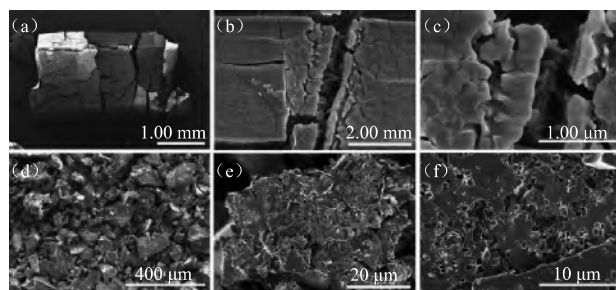


图3  $\beta$ -CD MOF(a-c)和 $\beta$ -CD MOF-NPC(d-f)的SEM图像

Xue等<sup>[21]</sup>利用水热反应制备了MIL-88A,用于纯化和固定组氨酸标记的有机磷水解酶(OpdA@MIL-88A),进行有机磷农药的生物降解。相对于单纯的OpdA,OpdA@MIL-88A的活性可以提高5倍,且可提高有机溶剂和SDS的耐受性、热稳定性和贮存稳定性。在葡萄和黄瓜上重复使用6次后,可分别保留初始活性的66%和61%以上。OpdA@MIL-88A具有良好的可重复性,这是因为MIL-88A独特结构可以保证固定化OpdA在重复使用中保持稳定的构象。同时MIL-88A中Fe<sup>3+</sup>的配位不饱和位点与组氨酸标记的OpdA配位键结合,不仅可以避免螯合剂影响酶活



性,而且缩短了制备时间,简化了制备步骤,有利于生产使用。

## 2 MOFs作为控制农药释放载体

对环境刺激有响应的控制农药释放剂型可以减少农药的投入,提高防治效果和减少不良影响。目前,MOFs作为农药载体的研究包括杀虫剂、杀菌剂、熏蒸剂以及植物生长调节剂等。笔者将从杀虫剂、杀菌剂、熏蒸剂以及植物生长调节剂的应用等4个方面进行阐述,以加深对MOFs作为农药载体的理解,旨在为今后MOFs广泛应用于农药剂型加工提供技术和理论借鉴。

### 2.1 MOFs在杀虫剂方面的应用

纳米尺寸的金属有机骨架(NMOFs)除了具有比表面积大、结构多样性等特点外,还具有独特优势,如吸附/解吸附动力学加速,可获得的内部活性位点,生物相容性等<sup>[22]</sup>。将高效氯氟氰菊酯(LC)与NMOFs相结合是一种新应用的方法,且部分NMOFs已经从实验室合成方式扩展到大规模生产。Meng等<sup>[23]</sup>调整LC与UiO-66比值为30:1,搅拌时间为24 h时,载药量可以达到87.71%。TEM显示UiO-66和LC@UiO-66都是单分散的立方体(图4)。LC@UiO-66具有缓释性能,在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中LC从LC@UiO-66释放12 h,累积释放量为70%,无载体的LC在DMF中达到释放平衡需用时7 h,这可能是由于LC与UiO-66的氢键限制了其释放。生测结果表明,无载体的LC对豆蚜的 $LC_{50}$ 值在24、48和72 h下分别为0.910 4、0.328 5和0.144 4 mg/L,而LC@UiO-66对应的 $LC_{50}$ 值分别为3.195 8、0.697 1和0.356 5 mg/L,但是30 d后,LC@UiO-66对家蝇的半数击倒时间( $KT_{50}$ )短于无载体的LC<sup>[24]</sup>。

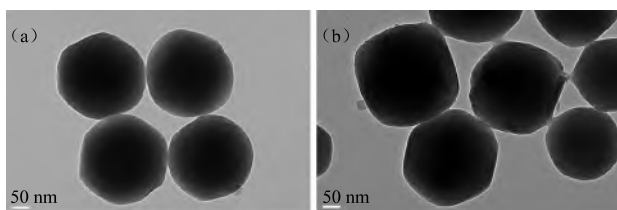


图4 UiO-66(a)和LC@UiO-66(b)的TEM图像

Feng等<sup>[25]</sup>将羧甲基壳聚糖与MOF结合后用于负载呋虫胺(DNF@MIL-101@CMCS),载药量为24.5%,抗光解能力是原药呋虫胺的3.4倍。在磷酸缓冲溶液中,14.3%的呋虫胺(DNF)首先从外层释放壳聚糖,实现早期初步释放,满足速效性的要求;后期柠檬酸的存在刺激内层(MIL-101)释放出83.1%

的DNF,达到长效持续释放。土壤盆栽试验也证实了长效释放效果,柠檬酸的加入使后期害虫得到控制(图5)。在前21 d,空白对照组由于稻飞虱的影响,没有长高,黄叶较多;在21~41 d, DNF@MIL-101@CMCS在添加柠檬酸后仍能保持较好的杀虫效果,而DNF组因药物分解失去了对稻飞虱的控制。

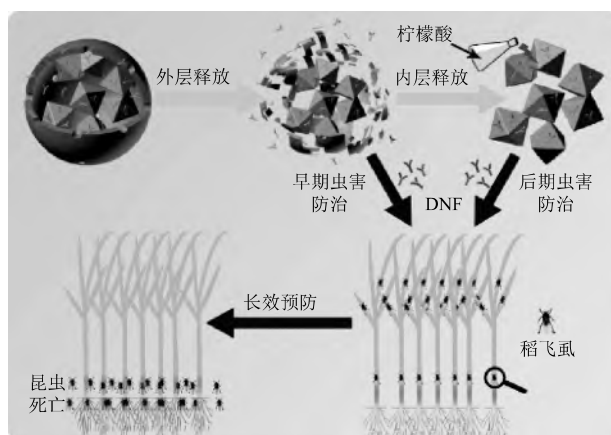


图5 DNF和DNF@MIL-101@CMCS的触发释放机制控制杀虫作用示意图

利用MOFs构建释放可控的杀虫剂缓释剂型,通过不同溶液或者添加触发物达到活性成分缓慢释放,进而延长持效期,可达到控制害虫发生的效果。

### 2.2 MOFs在杀菌剂方面的应用

为实现双重杀菌的功能,Tang等<sup>[26]</sup>以Zr(IV)离子为节点,meso-四(4-羧基苯)卟啉为有机链制备了卟啉基MOF(PCN-224),并通过物理吸附实现戊唑醇的高效负载(Tebuc@PCN)。为实现环境因子敏感的释放,通过层层自组装果胶和壳聚糖制备了戊唑醇微囊(Tebuc@PCN@P@C)。该微囊在酸性以及果胶酶的存在下,缓释效果最佳,且控制病原微生物由戊唑醇和单线态氧( $^1O_2$ )2方面因素决定(图6)。卟啉类化合物的引入,可实现光动力治疗,拓展了MOFs的光学特性。生测实验表明,由于 $^1O_2$ 的存在,光照条件下(67.96%)微囊杀真菌效果比黑暗条件下(51.08%)好,但是对细菌控制效果并不显著。

Shan等<sup>[27]</sup>发现铁基MOFs对植物具有营养功能。以三价铁金属为节点,1,3,5-苯三甲酸为有机配体制备了一种八面体多孔结构的铁基金属-有机骨架材料(Fe-MIL-100)。研究发现,当小麦使用不同浓度的Fe-MIL-100时,50、300 mg/L的Fe-MIL-100可以促进小麦地上部分的植株重量分别增加9.6%、16.4%。Fe-MIL-100具有较高的比表面积(2 251  $m^2/g$ ),对噁菌酯(AZOX)的负载量可达16.2%,所制备的噁

菌酯载药体系(AZOX@Fe-MIL-100)表现出一定的pH敏感性以及可持续释放性能。AZOX@Fe-MIL-100前期对不同pH环境具有一定的差异性,后期不同pH对释放行为没有明显调控现象。值得注意的是,异硫氰酸荧光素(FTIC)标记的Fe-MIL-100可以在菌丝中明显观察到,表明该材料可以在菌丝体内吸收传导。为进一步调控农药载体对不同pH的响应性,Shan等<sup>[24]</sup>又以烯唑醇为模式农药,首先制备氨基化铁基MOFs烯唑醇载药体系(Dini@NH<sub>2</sub>-Fe-MIL-101),并进一步通过多巴胺包覆制备了pH敏感的载药体系(PDA@Dini@NH<sub>2</sub>-Fe-MIL-101)。研究发现,包覆多巴胺的载药体系在酸性介质中快速释放,100 h后烯唑醇累积释放量为97%,这可能是由于载药体系表面的多巴胺在酸性条件下加速溶解,而在中性和碱性的磷酸缓冲溶液中由于多巴胺涂层溶解较慢,100 h后烯唑醇累积释放量约为61%。

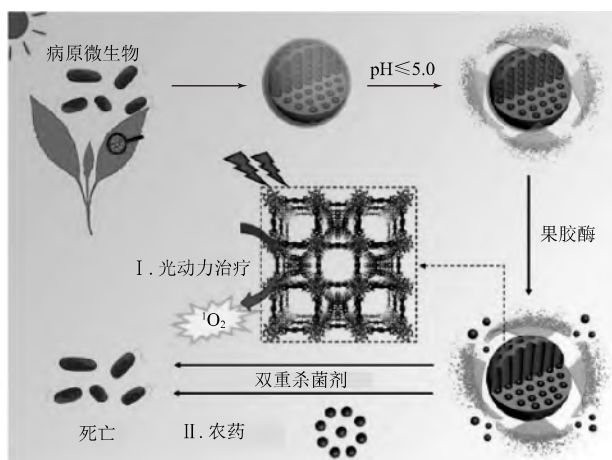


图6 Tebuc@PCN@P@C微胶囊触发释药机制及2种微生物杀灭效果示意图

### 2.3 MOFs在熏蒸剂方面的应用

熏蒸剂是一种广泛应用于保护植物的重要农药,尤其是保护易受土传病害的植物。该药剂可以提高植物的质量和产量。顺-1,3-二氯丙烯被2种手性多孔MOF-1201(Ca<sup>2+</sup>为节点,乳酸和醋酸分别为有机链)负载后可以达到缓慢释放,80%的释放总量以100 000 min/g速率释放,而相同条件下释放相同总量的液体顺-1,3-二氯丙烯以1 000 min/g速率释放,延长了熏蒸剂的使用周期。同时,MOF-1201可以在1 L水里溶解120 ± 10 g,无需有机溶剂,因此降低环境危害且Ca<sup>2+</sup>可以作为土壤营养物质<sup>[28]</sup>。

### 2.4 MOFs在植物生长调节剂方面的应用

乙烯在食品加工和农业应用中占据着重要地位,可以减少热带或亚热带水果过熟而造成的采后

损失和浪费,因此精确地控制和有目的地应用乙烯至关重要。Guan等<sup>[29]</sup>通过水热反应制备了六边形的Al-MOF,并以其为核、海藻酸-铁( )为壳,制备控制乙烯释放的蛋壳结构(Al-MOF@alginate-Fe( ))。释放结果表明,柠檬酸钠可以促进乙烯在Al-MOF@alginate-Fe( )中的释放,而海藻酸-铁( )是不能吸附乙烯的<sup>[29]</sup>。另外,Zhang等<sup>[30]</sup>以Cu<sup>2+</sup>为节点,以苯二甲酸(TPA)为有机链制备了可负载乙烯的矩形CuTPA-MOF。孔体积为0.39 cm<sup>3</sup>/g,BET表面积为708 m<sup>2</sup>/g。在释放动力学研究过程中,将50 mg MOF-乙烯置于4 L容器中,180 min后,627 μL乙烯释放到容器中,累积释放率达到了95.8%,既可以加速香蕉和牛油果的成熟,又可以保持低于2 700 μL/L安全允许值。Al-MOF和CuTPA-MOF适用于采后施用,在食用前促进果实成熟。

### 3 总结与展望

MOFs作为前处理的吸附剂,对各种农药的吸附取决于界面孔体积、比表面积、不饱和金属离子位点和配体的结构。具有可调节的孔体积和大的比表面积为农药在MOFs中的吸附提供了物理通道,同时有些MOFs化学结构与农药分子可以形成π-π键、氢键、静电相互作用或者疏水作用,不饱和金属离子和配体还可以为农药在MOFs中的吸附提供结合位点。具有独特优势的MOFs的出现对于农药前处理吸附剂的选择具有重要意义。然而,一些MOFs的脆弱性、疏水性以及分散性不佳等问题,限制了其实际应用性,因此需要结合其他天然、分散性良好或亲水性物质,以更好发挥作用。

通过先进的功能材料和制备工艺进行控制释放农药制剂的研发,使农药按照有害生物防控剂量需求实现精准释放,是农药控制释放追求的理想目标。MOFs作为新兴的多孔无机-有机晶体材料,相比于其他农药载体,拥有结构多样化、比表面积大、表面可修饰、孔隙率高和孔径尺寸可调节等特点,且可将农药目标分子包裹于孔隙并控制释放,满足现代农业发展的需求。不同的金属离子与不同的有机链结合,不仅制备了丰富的MOFs形貌结构,而且提供了农药载体更多功能化应用的可能。MOFs在农药负载中的应用是需要深入研究和关注的前沿方向。然而,目前的农药控释体系还存在着早期药物快速释放、后期药物释放不足等问题,不能积极有效地防治病虫害。另外,还存在现阶段室内释放实验模拟的环境不能准确展示在自然状态下大田释

放行为以及部分MOFs制备条件苛刻等问题。因此,未来的研究将聚焦如何通过MOFs的改性及制备工艺的优化,调控农药的释放曲线与有害生物防控剂需求时期相吻合,真正实现智能释放与传递。

## 参考文献

- [1] 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. 农药学报[J]. 2019, 21(5/6): 883-894.
- [2] FERREY G. Hybrid porous solids: past, present, future[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 191-214.
- [3] 黄珊. 衍生化MIL-100(Fe)的制备及其催化糖类转化为乳酸的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- [4] 谭昉畅. 金属有机骨架材料MIL-100(Fe)的制备及其应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [5] 汪鹏. 金属有机骨架材料MIL-100(Fe)用于选择性催化还原氮氧化物的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [6] LI B, WEN H M, CUI Y J, et al. Emerging multifunctional metal-organic framework materials[J]. Advance Materials, 2016, 28(40): 8819-8860.
- [7] WANG P L, XIE L H, JOSEPH E A, et al. Metal-organic frameworks for food safety[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(18): 10638-10690.
- [8] PI Y H, LI X Y, XIA Q B, et al. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs)[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 351-371.
- [9] CHEN Y J, BAI X, YE Z F. Recent progress in heavy metal ion decontamination based on metal-organic frameworks[J]. Nanomaterials, 2020, 10(8): 1481-1503.
- [10] CAI W, WANG J Q, CHU C C, et al. Metal-organic framework-based stimuli-responsive systems for drug delivery[J]. Advanced Science, 2019, 6(1): 1801526-1801545.
- [11] VIKRANT K, TSANG D C W, RAZA N, et al. Potential utility of metal-organic framework-based platform for sensing pesticides[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2018, 10(10): 8797-8817.
- [12] BARKER S A. Applications of matrix solid-phase dispersion in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880(1/2): 63-68.
- [13] DE JESUS R D, SANTOS L F S, NAVICKIENE S, et al. Evaluation of metal-organic framework as low-cost adsorbent material in the determination of pesticide residues in sour sop exotic fruit (*Annona muricata*) by liquid chromatography[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(2): 446-451.
- [14] BARRETO A S, DA SILVA R L, DOS SANTOS S S C G, et al. Potential of a metal-organic framework as a new material for solid-phase extraction of pesticides from lettuce (*Lactuca sativa*), with analysis by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(23/24): 3811-3816.
- [15] LIU G Y, LI L Y, XU D H, et al. Metal-organic framework preparation using magnetic graphene oxide-beta-cyclodextrin for neonicotinoid pesticide adsorption and removal[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 584-591.
- [16] JIN R R, JI F Q, LIN H Q, et al. The synthesis of Zr-metal-organic framework functionalized magnetic graphene nanocomposites as an adsorbent for fast determination of multi-pesticide residues in tobacco samples[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1577: 1-7.
- [17] HUANG Z Z, LEE H K. Micro-solid-phase extraction of organochlorine pesticides using porous metal-organic framework MIL-101 as sorbent[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1401: 9-16.
- [18] TAN S C, LEOW J W S, LEE H K. Emulsification-assisted micro-solid-phase extraction using a metal-organic framework as sorbent for the liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis of polar herbicides from aqueous samples[J]. Talanta, 2020, 216: 120962-120968.
- [19] XIAO Z W, HE M, CHEN B B, et al. Polydimethylsiloxane/metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples[J]. Talanta, 2016, 156/157: 126-133.
- [20] LIU C, WANG P, LIU X K, et al. Multifunctional  $\beta$ -cyclodextrin MOF-derived porous carbon as efficient herbicides adsorbent and potassium fertilizer[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7(17): 14479-14489.
- [21] XUE S G, LI J J, ZHOU L Y, et al. Simple purification and immobilization of his-tagged organophosphohydrolase from cell culture supernatant by metal organic frameworks for degradation of organophosphorus pesticides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(49): 13518-13525.
- [22] CAI X C, XIE Z X, LI D D, et al. Nano-sized metal-organic frameworks: synthesis and applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 417: 213366-213386.
- [23] MENG W Y, TIAN Z F, YAO P J, et al. Preparation of a novel sustained-release system for pyrethroids by using metal-organic frameworks (MOFs) nanoparticle[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 604: 125266-125273.
- [24] SHAN Y P, XU C L, ZHANG H J, et al. Polydopamine-modified metal-organic frameworks, NH<sub>2</sub>-Fe-MIL-101, as pH-sensitive nanocarriers for controlled pesticide release[J]. Nanomaterials, 2020, 10(10): 2000-2012.
- [25] FENG P, CHEN J L, FAN C R, et al. An eco-friendly MIL-101@CMCS double-coated dinotefuran for long-acting active release and sustainable pest control[J]. Journal of Cleaner Production (下转第 25 页)



Sciences, 2017, 8(11): 2785-2794.

- [11] PREFTAKES C J, SCHLEIER J J, KRUGER G R, et al. Effect of insecticide formulation and adjuvant combination on agricultural spray drift[J]. Peer J, 2019,7(e7136): 1-20.
- [12] FORNASIERO D, MORI N, TIRELLO P, et al. Effect of spray drift reduction techniques on pests and predatory mites in orchards and vineyards[J]. Crop Protection, 2017(98): 283-292.
- [13] GASKIN R E, MANKTELOW D W, ELLOTT G S. New adjuvant technology for pesticide use on wine grapes[J]. New Zealand Plant Protection, 2002, 55:154-158.
- [14] TREDENIVK E C, FARRELL T W, FORSTER W A. Mathematical modeling of diffusion of a hydrophilic ionic fertilizer in plant cuticles: surfactant and hygroscopic effects[J]. Frontiers in plant

science, 2018, 9(1888): 1-21.

- [15] GULER H, ZHU H, OZKAN H, et al. Wind tunnel evaluation of drift reduction potential and spray characteristics with drift retardants at high operating pressure[J]. Journal of ASTM International, 2006, 3(5): 1-9.
- [16] 王以燕, 张宗俭, 巨育红, 等. 澳大利亚农药助剂产品登记管理[J]. 世界农药, 2017, 39(6): 6-11.
- [17] 中国航空运输协会. 2019中国民用无人机发展报告[EB/OL]. (2020-07-22)[2021-01-07]. <https://uav.huanqiu.com/article/3z9ZP1kCv3K>.
- [18] 丁平平. 农药桶混功能性助剂, 必将掀起一场植保技术的革命风暴[J]. 农资与市场, 2018(6): 72-76.

(责任编辑:高蕾)

(上接第 18 页)

tion, 2020, 265: 121851-121860.

- [26] TANG J Y, DING G L, NIU J F, et al. Preparation and characterization of tebuconazole metal-organic framework-based microcapsules with dual-microbicidal activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 225-232.
- [27] SHAN Y P, CAO L D, MUHAMMAD B, et al. Iron-based porous metal-organic frameworks with crop nutritional function as carriers for controlled fungicide release[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 566: 383-393.
- [28] YANG J J, TRICKETT C A, ALAHMADI S B, et al. Calcium

L-lactate frameworks as naturally degradable carriers for pesticides [J]. Journal of American Chemical Society, 2017, 139 (24): 8118-8121.

- [29] GUAN Y G, TENG Z, MEI L, et al. An entrapped metal-organic framework system for controlled release of ethylene[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 207-215.
- [30] ZHANG B C, LUO Y G, KANYUCK K, et al. Development of metal-organic framework for gaseous plant hormone encapsulation to manage ripening of climacteric produce[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(25): 5164-5170.

(责任编辑:高蕾)

## 除草剂莠去津的优缺点及科学使用

莠去津是三氮苯类光系统 抑制类除草剂。药剂主要经植物根吸收后沿木质部随蒸腾迅速向上传导到分生组织及绿色叶片内,抑制杂草光合作用,使杂草饥饿而死亡。莠去津的选择性是由不同植物生态及生理生化等方面的差异而致。在玉米体内,有效成分被玉米酮酶分解生成无毒物质,因而对玉米安全。莠去津具有杀草谱广、持效期长、防效好、成本低、使用便捷等优点,可广泛应用于玉米、甘蔗、高粱等作物田做苗前或苗后早期处理防除阔叶杂草和部分禾本科杂草,其除草活性高于西玛津、氟草津等同类药剂。自20世纪80年代我国开始使用莠去津后,莠去津已成为我国使用最广泛的除草剂之一。目前我国登记的莠去津产品近1000个(含混剂)。北方玉米田使用莠去津更加普遍。2015年,据调研发现,东北地区玉米田除草剂主打品种以莠去津及其与乙草胺、2,4-滴丁酯等复配制剂为主,市场占有率与使用面积均达80%以上,吉林、黑龙江部分地区达90%以上。

莠去津缺点是土壤残留期长,尤其在东北地区土壤干旱、粘重、有机质含量高、温度低、降雨少的环境下降解更加缓慢,易导致敏感作物尤其是阔叶作物如大豆、花生、菜类、瓜类等残留药害。调研发现,黑、吉、辽、蒙4省(区)玉米平均每生长季防治1.2次,除草剂亩使用量300~500 g,超过推荐用量的30%~50%。吉林、辽宁、黑龙江部分地区甚至超过推荐用量的2.5~3倍,导致后茬豆类、阔叶蔬菜、瓜类等受害,影响种植结构调整,苗后使用,易造成临近的阔叶作物棉花、瓜类、豆类、花生、马铃薯、向日葵等受到漂移药害。另外,莠去津的水溶性大,易被雨水淋溶,进入地下水中污染环境。如果长期持续超量使用,环境中莠去津(ATZ)及其主要降解物质(ATZs,包括DEA、DIA、DACT、ATZ-OH等)会对人体的内分泌系统、免疫系统和生殖系统产生毒性。因此,生产中应采取的措施,减少莠去津使用量。一是采用除草效果理想、对作物安全、对环境友好、成本相对低廉的除草剂取代莠去津;二是通过莠去津与其他低风险除草剂混用、添加助剂等措施,降低莠去津单位面积的投入量;三是采用综合治理措施,减少化学除草剂总体投入量。

(来源:iweed)