

◆ 专论:纳米农药(特约稿) ◆

纳米农药的优势与环境风险研究进展

杜 谦,王听雨,陈 龙,丁希权,崔 博*,崔海信*,曾章华

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所,北京 100081)

摘要:农药制剂向着水基化、高效化、智能化与环保型方向发展。采用纳米材料制备技术构建的纳米农药因其小尺寸效应、界面效应和高渗透效应等特性提升了农药制剂的分散性、生物防效、控释特性及生物利用度。然而,与传统农药制剂相比,纳米农药在对非靶标生物毒性及环境归趋方面呈现出了新的特性,其环境风险及安全性引起了越来越多的关注。本文在归纳总结纳米农药的优势的同时,对其环境风险研究进展进行了综述,探讨了纳米农药在环境中的归趋及其生态毒理学效应,为纳米农药的有效、安全应用和风险防控提供参考依据。

关键词:纳米农药;防效;环境风险;生态毒理学效应;控制释放

中图分类号:TQ 450 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2023.02.004

Research Progress on the Advantages and Environmental Risks of Nanopesticides

DU Qian, WANG Tingyu, CHEN Long, DING Xiquan, CUI Bo*, CUI Haixin*, ZENG Zhanghua

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Pesticide formulations are developing towards water-based, highly efficient, intelligent and environmentally friendly forms. Nanopesticides constructed by nanotechnology have improved the dispersibility, control efficacy, controlled-release characteristic and bioavailability of pesticide formulations because of their small size effect, interfacial effect and high penetration effect. However, compared with conventional pesticide formulations, nanopesticides present some new characteristics in terms of toxicity to non-target organisms and environmental fate. Environmental risks and safety of nanopesticides have attracted increasing attention. In the paper, the advantages of nanopesticides were summarized. Meanwhile, the research progress on their environmental risks were reviewed, and the environmental fate of nanopesticides and their ecotoxicological effects were discussed in order to provide references for the effective and safe application and risk prevention and control of nanopesticides.

Key words: nanopesticide; control efficacy; environmental risk; ecotoxicological effect; controlled-release

随着城市人口的增加,农业耕地面积不断减少,为了满足日益增长的食物需求,保障粮食品种稳产和高产,农药成为了必不可少的农用化学品^[1]。目前,我国农药登记中仍以乳油、可湿性粉剂和水分散粒剂等传统剂型为主。这些传统剂型组成中含有大量的有机溶剂和助剂,载药粒子大,分散性差,有效利用率低,田间喷施过程中约有70%~90%的农

药流失到土壤和水体中,导致了一系列的环境与生态问题^[2-3]。近年来,农药制剂正向着水基化、高效化、智能化与环保型方向发展。随着纳米科学与农业的交叉融合,运用纳米技术加速农业前沿科技创新,已经成为推进农业可持续发展的重要举措^[4]。纳米农药是指采用纳米技术创制的具有纳米尺度(<100 nm)或有纳米载体结构的农药新剂型,可以显著改善农药

收稿日期:2023-02-28

基金项目:国家自然科学基金(22278423);国家重点研发计划(2021YFA0716704);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(BSRF202214)

作者简介:杜谦(1997—),男,山东菏泽人,硕士研究生,研究方向为农药纳米制剂的创制。E-mail:duqian@caas.cn

通信作者:崔博(1985—),女,辽宁锦州人,博士,副研究员,主要从事农药纳米制剂的构建与评价工作。E-mail:cuibo@caas.cn

共同通信作者:崔海信(1963—),男,吉林扶余人,博士,研究员,主要从事纳米技术的农业应用工作。E-mail:cuihaixin@caas.cn

生物活性、安全性、靶标特异性与生物利用度。纳米农药在2019年被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)评选为将改变世界的重大化学新兴技术之首^[5]。纳米材料的小尺寸、大比表面积和高渗透等特性使纳米农药呈现出了很多新奇的性质,提升了农药制剂的分散性、生物防效、控释特性及生物利用度。

尽管纳米农药在农业应用中具有很多潜在优势,但纳米制剂对非靶标生物和生态环境的影响及作用机制与传统农药制剂存在着差异性^[6]。因此,随着纳米农药研究的不断深入,研究人员在聚焦于纳米制剂制备与应用的同时,也越来越多地关注其安全性及环境风险。在此背景下,本文对纳米农药的优势以及环境风险研究进行了综述,这对纳米农药的有效、安全应用和风险防控具有重要指导意义。

1 纳米农药的优势

1.1 优异的分散性和生物防效

难溶性农药化合物在水中溶解度低和分散性差是制约高效、环保型农药制剂的开发及影响农药有效利用率的瓶颈问题。根据Ostwald-Freundlich方程,减小粒径可以提高难溶性物质在水中的饱和溶解度,进而提高其分散性及稳定性^[7-8]。研究已证实,通过纳米技术构建的纳米乳液和固体纳米分散体因其小尺寸和大比表面积特性,呈现出了分散性和稳定性增强的特征。Mishra等^[9]通过溶剂蒸发法制备了平均粒径为169.2 nm的纳米氯氰菊酯分散液。该纳米制剂用稻田水稀释48 h后粒径仍为177.3 nm,表现出了优异的分散性和稳定性。Hao等^[10]构建了一种以功能化氮化硼为载体的阿维菌素纳米制剂。与传统阿维菌素制剂相比,该纳米制剂在水中分散更稳定,放置30 d后依然均匀无沉淀。Gao等^[11]采用自乳化-载体固化法制备了粒径为14.6 nm的甲维盐固体纳米分散体,在无有机溶剂增溶的情况下,甲维盐固体纳米分散体在水中的溶解度提高至4 500 mg/L,是市售甲维盐可溶性粒剂的14倍。优异的水分散性可以保障农药在田间喷施后均匀铺展在作物叶面上,增大农药制剂的叶面润湿和滞留性能,进而提高其生物利用率。此外,固体纳米制剂与传统乳油等制剂相比,大幅度减少了有毒助剂和有机溶剂的使用,降低了制剂的环境风险。

与传统制剂相比,纳米农药可以显著提升对靶标生物的防治效果。Wang等^[12]系统分析了314项研究成果,比较了纳米农药及其非纳米级类似物对靶标生物的防治效果。结果表明,纳米农药对靶标生物

的平均防效高于非纳米级类似物,其中,室内试验防治效果高31.5%,田间防效高18.9%。Cui等^[13]通过湿法研磨技术制备了阿维菌素纳米混悬剂。由于小尺寸效应及光稳定性的提升,纳米悬浮剂对小菜蛾的毒力是市售阿维菌素水乳剂的2倍以上。Chen等^[14]开发了基于埃洛石纳米管的氯虫苯甲酰胺纳米皮克林乳液。该乳液对草地贪夜蛾的防效为83%,是传统氯虫苯甲酰胺乳液的1.5倍。Wang等^[15]设计了一种呋虫胺超分子键合层状双氢氧化物纳米农药,在低于推荐最低剂量33%的用量下,14 d后,纳米农药对烟粉虱的防效仍在80%以上。纳米载体保证了呋虫胺在叶面靶标上的有效浓度,延长了持效期,在减少农药用量的同时提升了对害虫的防治效果。以上研究表明,纳米农药独特的结构和理化性质使其在农药制剂改良及提质增效方面表现出了广阔的应用前景。

1.2 控制释放与靶向性

传统农药制剂由于降解、蒸发、浸出和地表径流等过程造成了农药的浪费与失效。利用纳米技术对载体材料进行结构与功能调控,可构建长效缓释纳米载药系统。纳米控释制剂不仅可以长时间将活性成分浓度维持在有效剂量以上,还可以对外界刺激做出特异性反应,最大限度地减少农药重复施用和浪费。近年来,研究人员已构建多种环境响应型纳米控释农药,包括对光、温度、pH、酶和氧化还原等刺激响应^[1,16]。本课题组利用脂质体膜自身的温度相变特性构建了甲维盐@脂质体纳米囊泡,其温度响应是一种不同寻常的低温快速释放模式,在20℃时对甜菜夜蛾的生物活性是40℃时的1.4倍,这种控释特性可以有效响应夜行性害虫的种群变化^[17]。Chen等^[18]开发了一种具有温度响应释放特性的阿维菌素-季铵壳聚糖纳米胶囊。该胶囊对蚜虫的毒力随着温度的升高而逐渐升高,从而实现对昼行性害虫的有效防控。作物生长及害虫种群数量变化受多方面因素影响,为了进一步提升活性成分的有效利用率,使载药体系更加智能化,双重响应乃至多重响应型的纳米农药体系逐渐被开发。Wen等^[19]制备了一种酶和pH双重响应型的阿维菌素纳米胶囊(AVM@PDA-IPTS-PEI)。AVM@PDA-IPTS-PEI可以有效地保护阿维菌素不被紫外线降解。体外释放结果显示,AVM@PDA-IPTS-PEI中阿维菌素的累积释放量与pH和尿素酶活性呈正相关;生测结果证实,该纳米囊可有效减少农药使用量,提高药效。Liang等^[20]将功能化淀粉与负载阿维菌素的介孔

二氧化硅纳米粒子结合,建立了一种新型的氧化还原和 α -淀粉酶双重响应型农药体系(avermectin@MSNs-ss-starch)。该制剂可被昆虫体内的谷胱甘肽和 α -淀粉酶代谢,使包覆的淀粉和二硫桥结构分解,从而按需释放阿维菌素。与市售阿维菌素乳油相比,avermectin@MSNs-ss-starch对小菜蛾幼虫的防控持效期更长。

1.3 提升农药生物利用度

针对作物叶面蜡质成分的特点,通过对纳米载体进行界面修饰,可以增加载药颗粒在蜡质层上的润湿性与黏附性,增大药液在作物叶面及靶标生物表面的覆盖度与渗透性,从而使农药活性物质可以更多地滞留在叶面微纳结构之中,减少药物的飘移和脱落,提高制剂的生物利用度^[21]。Zhi等^[22]将嘧菌酯载入层状双氢氧化物纳米片(Az-WDG-LDHs)中,LDH纳米片在农药颗粒表面的自组装显著提高了药物颗粒在作物叶片上的黏附性,在模拟雨水冲刷后,Az-WDG-LDHs的保留率达到70%。Qin等^[23]以埃洛石纳米管、多巴胺和毒死蜱为原料构建了一种叶面强附着型纳米农药递送系统。模拟雨水冲刷试验表明,该载药体系在玉米叶片上的保留率为83.52%。多巴胺的邻苯二酚和氨基可以与玉米叶片表面上的羟基、醛基和羧基形成强氢键,所以多巴胺修饰体系在玉米叶上的保留率为不含多巴胺体系的2.25倍。Luo等^[24]通过硬链段(4,4-亚甲基二苯基二异氰酸酯)和软链段(聚乙二醇)的自组装合成了纳米柔性载体,并通过凝胶化实现了对高效氯氟氰菊酯的负载。该纳米凝胶的柔韧性和黏性使农药保留率提高了约80倍。Yu等^[25]开发了3种不同端基修饰的阿维菌素聚乳酸纳米颗粒,并测试了它们在黄瓜叶上的黏附能力。结果表明,带正电的氨基可以通过强氢键、共价键和静电引力与叶面相互作用,而羧基通过氢键和静电斥力相互作用,基团对叶面的亲和力依次为NH₂>CH₃CO>COOH。

非内吸性农药因难以穿过质膜进入作物体内,因此无法有效防控韧皮部刺吸式昆虫及远离施药部位的病原体和害虫。纳米技术可以使非内吸性农药主动转运穿过质膜,改变农药的内吸特性,从而提升农药的生物利用度^[26]。Wang等^[27]通过自组装技术制备了阿维菌素/聚琥珀酰亚胺与甘氨酸甲酯纳米粒(AVM-PGA),在茎和未经AVM-PGA处理过的叶片中均检测到非内吸性阿维菌素,而在游离形式阿维菌素处理组中,仅在药物处理的叶片中检测到了极少量的阿维菌素。该研究首次实现了借助纳米

载体的迁移协助阿维菌素在水稻中的运输。Wu等^[28]制备了负载氟咯菌腈的甘氨酸甲酯共轭聚琥珀酰亚胺纳米粒(FLU@PGA)。FLU@PGA在香蕉植株内的迁移试验表明,其可以在叶面施用后从香蕉茎和根部向下递送氟咯菌腈,从而显著抑制枯萎病的发生。荧光示踪进一步显示,FLU@PGA可以被叶肉细胞吸收并通过共质体途径进入维管组织。

1.4 提高作物产量和营养价值

纳米粒子与植物之间的相互作用对作物病害的防治和植物健康至关重要,适当使用纳米农药有可能提高作物产量、食品安全和营养价值。Kang等^[29]发现在为期2.5个月的田间试验中,与未经二氧化硅纳米颗粒处理的作物相比,二氧化硅纳米颗粒处理使西瓜产量提高了81.5%。Shang等^[30]研究显示,与受感染的对照组相比,当用CuO纳米颗粒水凝胶、Cu纳米颗粒和含有等量铜的Kocide 3000(31 mg/kg)处理时,马铃薯的新鲜嫩枝生物量分别增加了40.5%、26.1%和27.2%。CuO纳米颗粒水凝胶处理还增强了作物对P、Mn、Zn和Mg的吸收,并提高了有机酸的水平。Ma等^[31]研究了不同尺寸羟基磷灰石抑制番茄镰刀菌的机制。用纳米羟基磷灰石处理受镰刀菌感染的嫩枝后,嫩枝中苯丙氨酸解氨酶活性和总酚类含量分别提高了30%~80%和40%~68%,水杨酸含量也增加了10%~45%,表明在纳米羟基磷灰石对真菌感染的防御中,抗氧化剂和植物激素途径之间存在潜在关系。此外,暴露在高剂量纳米羟基磷灰石下,番茄根部的P含量增加了27%~46%,病根的亚麻酸含量增加了28%~31%,表明纳米羟基磷灰石可以通过重塑细胞膜抵御镰刀菌感染。Sun等^[32]研究发现叶面喷洒具有杀菌活性的ZnO纳米颗粒可使番茄叶片中的铁含量增加12.2%。生理分析表明,ZnO纳米颗粒减少了铁缺乏引起的氧化损伤,并提高了番茄中金属营养元素含量。转录组和代谢组学分析表明,用ZnO纳米颗粒进行叶面喷洒可增加编码抗氧化酶、转运蛋白以及参与碳/氮代谢和次级代谢的酶或调节剂的基因表达,从而提高抗氧化酶、糖和氨基酸的含量。McKee等^[33]发现将金属基纳米农药添加到土壤中可以通过改变根际微生物组的丰度、结构和网络功能来改变常量营养素(C、N、P和S)的生物利用度和循环利用。这些提升可以极大地改善作物生长状况,提高作物产量和营养价值。

2 纳米农药的环境归趋

明确纳米农药在植物中的转运和在环境中的

归趋,对纳米农药风险评估具有重要意义。农药主要以叶面施药和根部施药2种方式作用于植物。农药被施用后,其大部分存在于植物表面,只有少量进入植物体内后转移到其他组织,最终在害虫吸食植物汁液时起作用,而没有得到有效利用的农药会通过各种途径进入土壤、水体或空气中,甚至在食物链中积累。农药纳米制剂因其理化性质及植物形态生理结构的差异,使得纳米粒子进入植物体的能力有所不同。纳米农药可以通过植物细胞膜的渗透、被膜蛋白质吸收、被膜蛋白质转运以及被植物细胞内的转运蛋白质转运等机制进入植物体内。纳米粒子的自身特性,如粒径大小、形貌、化学组成和表界面性质都会影响其在植物体内的转运。此外,土壤质地、培养基质、农药暴露方式和时间等环境条件也会影响纳米粒子在植物体内的吸收与转运^[34-35]。Zhao等^[36]研究了螺虫乙酯@介孔二氧化硅体系在黄瓜体内的吸收转运。与传统制剂相比,介孔二氧化硅载体改善了黄瓜植株对螺虫乙酯的吸收和转运性能,且叶面施用螺虫乙酯@介孔二氧化硅对植物可食用部分具有低风险。Wang等^[37]设计合成了一种双空心壳的荧光介孔纳米二氧化硅用于负载吡虫啉(Im@FL-MSNs),并实时观察了甘蓝植物中吡虫啉的迁移和分布。结果表明,Im@FL-MSNs可被根系吸收和传导。Bueno等^[38]将噬菌酯包裹在多孔中空二氧化硅纳米粒子(PHSN)中,PHSN可以在整个番茄植株中转运。此外,由于番茄溶解以及利用不同物质的能力不同,PHSN和噬菌酯原药在番茄体内的转运差异很大。Nguyen等^[39]以蜂蜡为固体脂质,以玉米油为液体脂质,以尼罗红为荧光活性成分,采用均质和超声相结合的方法,制备了具有相似特性(粒径、多分散指数和Zeta电位)的固体脂质纳米颗粒(SLN)、纳米结构脂质载体(NLC)和脂质基纳米乳液(NE)。激光共聚焦扫描显微镜观察了纳米载体在根部的渗透及其向茎部的运输,发现NE只需要1 d就能渗透到根的中心,并向上输送到茎,而NLC和SLN分别需要3 d和6 d才能达到同样的效果。

与常规农药制剂相比,纳米农药的内在特征(如粒度、表面电荷、溶解度、分散性和稳定性)和外在因素(如土壤类型、pH、微生物、温度和溶解有机物)可以显著地影响土壤中纳米农药的归宿和行为^[6,40-41]。Franchi等^[42]发现带负电荷的胶体在多孔介质中的流动性受到带负电荷的腐殖酸吸附的影响,因此,带负电的纳米颗粒通常在矿质土壤中比在高有机质土壤中更易移动。农药纳米化后,其活性成

分的分散性或溶解性增强,这可以增加它们在土壤中的流动性并促进微生物的降解^[43-44]。Zhang等^[45]将阴离子木质素磺酸盐与环氧树脂纳米载体结合,建立了一种新型的电负性农药纳米载体。土壤对装载在此纳米载体中的阿维菌素的吸附强度明显降低,表明该纳米农药具有优异的土壤流动性。同时,纳米颗粒可以很容易渗透到根部和线虫中,这种纳米杀线虫剂对根结线虫的控制效果较其他传统农药制剂高26%~40%。Granetto等^[46]构建了基于天然黏土和生物聚合物涂层的麦草畏纳米制剂,传统制剂麦草畏在土壤中24 h损失了9.3%,而纳米制剂中的麦草畏只损失了4.5%。此外,带有涂层的纳米制剂在多孔介质中的流动性急剧下降。将制剂注入一个11.6 cm的沙包柱时,99.3%的传统制剂被洗脱,而纳米制剂的洗脱率仅为24.5%。Chariou等^[47]将土柱试验与计算模型相结合,测试了以病毒为载体的纳米农药的流动性。结果显示,烟草轻型绿花叶病毒和豇豆花叶病毒载体至少可以穿透土壤30 cm,将杀线虫剂输送到根际,而酸浆花叶病毒在土壤的前4 cm处保留,更适合用于输送除草剂。

纳米农药残留物可以持续存在于土壤中并渗入地下水,尤其是浅层含水层^[41]。这些在地表、土壤和含水层中的残留物可以分别通过地表径流、土壤渗透等途径到达附近的河流系统,造成水体污染。与传统制剂相比,纳米农药在水生环境中的不同归趋和行为取决于其物理化学性质和环境因素,包括pH、盐度、紫外线、离子强度和天然有机物等。Derjaguin Landau Verwey Overbeek (DLVO) 理论提到悬浮液中纳米材料的尺寸和稳定性受到范德华力和静电力的影响^[48]。Booth等^[49]研究了盐度、溶解性有机物浓度、颗粒化学性质和颗粒浓度对水生系统中基于甲基丙烯酸酯的聚合物纳米颗粒聚集行为的影响。盐度、聚合物纳米颗粒化学性质、浓度和合成中使用的稳定剂类型可以强烈影响其在水生环境中的行为,而对溶解性有机物浓度的影响不显著。Liu等^[50]提出环境中离子(如二价阳离子)的存在会改变纳米粒子的团聚行为,这意味着纳米材料在淡水中的行为可能与在海水中不同。在二价离子,即Ca²⁺和Mg²⁺浓度较低时,天然有机物在纳米材料表面的吸附减少,稳定性增加,溶解度的增加会导致浮游水生生物的暴露量增加^[51-52]。相反,当二价阳离子浓度较高时,天然有机物的吸附可以增强聚集,提高纳米材料的沉降率,降低生物暴露风险^[52-53]。以上研究表明,离子强度和pH通过改变纳米材料的

电双层,影响其在水生环境中的分布及对水生生物的毒性。

3 纳米农药的生态毒理学效应

3.1 对土壤生物毒性

土壤生物作为最先接触农用化学品的生物之一,对植物的生长发育、土壤肥力的形成、演变以及高等植物的营养供应状况均有重要作用。目前被用来评估农药对土壤生物生态毒理的标准测试物种包括环节动物、线虫和节肢动物^[54-57]。Jacques等^[58]分析了3种纳米颗粒制剂:负载或不负载莠去津和西玛津的固体脂质纳米粒(SLN);负载或不负载莠去津的聚合物纳米粒(NC_PCL)以及负载或不负载百草枯的壳聚糖纳米粒(CS/TPP)对秀丽隐杆线虫的毒理效应。结果表明,这3种纳米颗粒无论是否负载农药对其毒性没有显著影响,即制剂毒性主要来自纳米材料。NC_PCL即使在低浓度下也会显著缩短秀丽隐杆线虫的长度。相比之下,由于壳聚糖的生物相容性,其纳米颗粒的毒性最小,在较高浓度下也不影响秀丽隐杆线虫的繁殖和体长。Fridaus等^[59]发现联苯菊酯纳米制剂在蚯蚓中的累积量比非纳米联苯菊酯制剂多50%,纳米制剂主要累积在蚯蚓的肠道中,而非纳米制剂主要累积在蚯蚓组织中。此外,该研究还依据纳米制剂中联苯菊酯的释放行为与药物在蚯蚓体内分布情况进行了模型拟合,预测了蚯蚓对纳米制剂的最佳摄取量。Pascoli等^[55]构建了一种用玉米醇溶蛋白负载印楝油的纳米农药。土壤氮循环微生物群的分子遗传学分析表明,印楝油@玉米醇溶蛋白纳米粒不会改变编码固氮酶和反硝化酶的基因数量。载有印楝油的玉米醇溶蛋白纳米粒对秀丽隐杆线虫没有毒性,而没有载体包覆的印楝油会干扰GST-4蛋白表达。纳米农药对土壤生物的影响受载体种类、物种特异性和环境因素等影响,可结合施用纳米农药前后土壤中微生物群落分析,解析纳米农药的土壤归趋行为,为高效、环保型纳米制剂的开发提供数据支撑。

3.2 对水生生物毒性

藻类被认为是维持水生和陆地生态平衡的重要生物,它们对各种化学品敏感,因此是评价环境水质的优秀生物指标,也被美国环境保护署和经济合作与发展组织推荐为水生毒理学模型^[60]。纳米粒子可以对藻类生物产生阴影效应,减少生物体吸收的光,扰乱它们的能量转导过程,诱导氧化应激反应^[61-62]。Djearamane等^[62]证实了ZnO纳米粒子引起的

阴影效应会导致小球藻细胞活力、生物量和叶绿素荧光发射量降低。此外,纳米农药的控释特性降低了对非靶标水生生物的毒性。Clemente等^[63]发现含有莠去津的纳米胶囊对近头状尖胞藻的毒性低于常规莠去津除草剂。

由于鱼类的生态重要性以及鱼类显示出与脊椎动物相似的基本生物学机制,对其生态毒理学测定的结果可以外推到其他脊椎动物物种,因此它们被广泛用作评估纳米农药潜在风险的模型^[64]。Shaw等^[65]发现金属和金属氧化物纳米颗粒对鱼的亚致死效应非常相似,但当鱼类暴露在游离金属离子中,即由它们各自的金属盐提供时,观察到亚致死效应会增强,会在鱼的鳃、肠、肝和脑中观察到器官病变。De Andrade等^[66]评估了莠去津不同制剂对条纹鲮脂鲤各种组织(鳃、肝脏和血液)中不同生物标志物(遗传毒性、生物化学和生理学)的影响。结果表明,传统制剂比纳米制剂对条纹鲮脂鲤组织引起的副作用更显著。Samadder等^[67]观察到氯氰菊酯纳米封装后对罗非鱼的毒性降低,对L6肌肉细胞系活力、DNA活性以及抗氧化酶的有害影响均减少。这说明纳米制剂可以通过改变农药活性成分的封装方式和释放速率改变暴露动力学,从而减少生物接触农药的几率,降低暴露风险。

3.3 对飞行生物毒性

供全球约四分之三人口食用的水果和蔬菜等作物的生产在一定程度上依靠蜜蜂和其他授粉媒介授粉。绝大多数对农业有害的鳞翅目害虫的幼虫中肠呈碱性,而蜜蜂的中肠通常呈酸性。因此,构建pH响应型农药控释体系可以提高农药的杀虫活性,降低对蜜蜂的毒性^[68]。Hou等^[69]通过交联羧甲基壳聚糖和三聚磷酸钠制备了pH控释型氯虫苯甲酰胺纳米杀虫剂(CF@O-CMCS)。CF@O-CMCS在96 h时对蜜蜂的LC₅₀值为11.41 mg/L,毒性低于氯虫苯甲酰胺悬浮剂(2.71 mg/L)。此外,CF@O-CMCS处理的工蜂肠道中氯虫苯甲酰胺的含量(1.13 mg/kg)明显低于悬浮剂组(3.22 mg/kg)。Oliveira等^[70]开发了一种载有除虫菊提取物(PYR)的固体脂质纳米粒(SLN)。蜜蜂毒性分析表明,PYR会导致蜜蜂中肠的形态发生改变,而载有亚致死剂量除虫菊的SLN对消化细胞没有显著影响。目前,纳米农药对授粉生物的生态毒理学研究相对较少,未来科研人员应增加纳米农药对其安全性的评估,从而更深入地了解纳米农药与授粉生物的相互作用机制,为开发新型安全纳米农药奠定基础。

4 结论与展望

目前,对于纳米农药的研究主要聚焦于纳米制剂的创制与药效评价上。大量的研究工作已证实,纳米农药因其小尺寸效应、界面效应和高渗透效应等特性提升了农药制剂的分散性、生物防效、控释特性、生物利用度以及作物产量与营养价值,尤其是在改变传统制剂的功能特性上,如通过载体的转运特性使非内吸性农药具有内吸特性,极大地拓展了农药的应用领域与利用率,在制剂性能改良与提质增效方面展现出了广阔的应用前景。然而,纳米农药的独特结构和理化性质也可能引起对非靶标生物的作用方式及其在环境中归趋行为的改变,但缺少系统、全面的数据支撑。很多环境风险评估是在模型条件下进行,远高于实际应用浓度的用量及去离子水等理想条件,偏离了田间使用的实际场景,导致结果的适用范围和普信度降低。此外,在纳米农药的环境安全评价中,对授粉生物的生态毒理学研究仍相对较少,亟需更深入了解纳米农药与授粉生物的相互作用机制,为新型、安全的纳米农药的开发及合理使用奠定基础。如今,纳米农药正处于蓬勃发展时期,在深入挖掘纳米农药优点并充分发挥其优势的同时,建立合理规范的纳米农药环境安全评估方法,充分了解其环境风险,做到趋利避害,这将是加快纳米农药推广应用进程,实现未来可持续发展的关键。

参考文献

- [1] LI N J, SUN C J, JIANG J J, et al. Advances in controlled-release pesticide formulations with improved efficacy and targetability[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(43): 12579-12597.
- [2] LEONG W H, TEH S, HOSSAIN M M, et al. Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: the importance of reinforcement of Good Agricultural Practices (GAPs)[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 260: 109987.
- [3] DEGUINE J, AUBERTOT J N, FLOR R J, et al. Integrated pest management: good intentions, hard realities. a review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2021, 41(3): 38.
- [4] KAH M, TUFENKJI N, WHITE J C. Nano-enabled strategies to enhance crop nutrition and protection[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(6): 532-540.
- [5] 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.
- [6] WALKER G W, KOOKANA R S, SMITH N E, et al. Ecological risk assessment of nano-enabled pesticides: a perspective on problem formulation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(26): 6480-6486.
- [7] 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.
- [8] KESISOGLOU F, PANMAI S, WU Y H. Nanosizing-oral formulation development and biopharmaceutical evaluation [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2007, 59(7): 631-644.
- [9] MISHRA P, BALAJI A P B, SWATHY J S, et al. Stability assessment of hydro dispersive nanometric permethrin and its biosafety study towards the beneficial bacterial isolate from paddy rhizome[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(24): 24970-24982.
- [10] HAO L, GONG L H, CHEN L, et al. Composite pesticide nanocarriers involving functionalized boron nitride nanoplatelets for pH-responsive release and enhanced UV stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125233.
- [11] GAO F, CUI B, WANG C, et al. Nano-EMB-SP improves the solubility, foliar affinity, photostability and bioactivity of emamectin benzoate[J]. Pest Management Science, 2022, 78(8): 3717-3724.
- [12] WANG D J, SALEH N B, BYRO A, et al. Nano-enabled pesticides for sustainable agriculture and global food security [J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(4): 347-360.
- [13] CUI B, LV Y, GAO F, et al. Improving abamectin bioavailability via nanosuspension constructed by wet milling technique[J]. Pest Management Science, 2019, 75(10): 2756-2764.
- [14] CHEN L H, HUANG J W, CHEN J, et al. Halloysite nanotube-based pesticide formulations with enhanced rain erosion resistance, foliar adhesion, and insecticidal effect[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2022, 14(36): 41605-41617.
- [15] WANG C, ZHU H X, LI N J, et al. Dinotefuran nano-pesticide with enhanced valid duration and controlled release properties based on a layered double hydroxide nano-carrier[J]. Environmental Science: Nano, 2021, 8(11): 321-322.
- [16] 胡加波, 朱建荣. 环境响应型MOFs作为农药控释载体的研究进展[J]. 农药, 2022, 61(12): 859-862; 879.
- [17] DU Q, CHEN L, DING X Q, et al. Development of emamectin benzoate-loaded liposome nano-vesicles with thermo-responsive behavior for intelligent pest control[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2022, 10(47): 9896-9905.
- [18] CHEN H Y, ZHI H, FENG B Y, et al. Thermo-responsive quaternary ammonium chitosan nanocapsules with on-demand controlled pesticide release and maximally synergistic biological activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(25): 7653-7661.

- [19] WEN H J, ZHOU H J, HAO L, et al. Enzyme cum pH dual-responsive controlled release of avermectin from functional polydopamine microcapsules[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 186: 110699.
- [20] LIANG Y, GAO Y H, WANG W C, et al. Fabrication of smart stimuli-responsive mesoporous organosilica nano-vehicles for targeted pesticide delivery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122075.
- [21] 余曼丽. 鞘向亲和型农药纳米载药系统的构建及表征[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- [22] ZHI H, CHEN H Y, YU M L, et al. Layered double hydroxide nanosheets improve the adhesion of fungicides to leaves and the antifungal performance[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 5316-5325.
- [23] QIN Y, AN T, CHENG H, et al. Functionalized halloysite nanotubes as chlorpyrifos carriers with high adhesion and temperature response for controlling of beet armyworm[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 222: 106488.
- [24] LUO J, GAO Y, LIU Y K, et al. Self-assembled degradable nanogels provide foliar affinity and pinning for pesticide delivery by flexibility and adhesiveness adjustment[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 14598-14609.
- [25] YU M L, YAO J W, 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.
- [26] WU H X, XU H H, MARIVINGT M C, et al. Vectorizing agrochemicals: enhancing bioavailability via carrier-mediated transport[J]. *Pest Management Science*, 2019, 75(6): 1507-1516.
- [27] WANG G D, XIAO Y Y, XU H H, et al. Development of multifunctional avermectin poly (succinimide) nanoparticles to improve bioactivity and transportation in rice[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(43): 11244-11253.
- [28] WU H X, HU P T, XU Y, et al. Phloem delivery of fludioxonil by plant amino acid transporter-mediated polysuccinimide nanocarriers for controlling *Fusarium* wilt in banana [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(9): 2668-2678.
- [29] KANG H, ELMER W, SHEN Y, et al. Silica nanoparticle dissolution rate controls the suppression of fusarium wilt of watermelon (*Citrullus lanatus*)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(20): 13513-13522.
- [30] SHANG H P, MA C X, LI C Y, et al. Copper oxide nanoparticle-embedded hydrogels enhance nutrient supply and growth of lettuce (*Lactuca sativa*) infected with *Fusarium oxysporum* f.sp. *lactucae*[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(20): 13432-13442.
- [31] MA C X, LI Q Q, JIA W L, et al. Role of nanoscale hydroxyapatite in disease suppression of *Fusarium*-infected tomato[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(20): 13465-13476.
- [32] SUN L L, WANG Y B, WANG R L, et al. Physiological, transcriptomic, and metabolomic analyses reveal zinc oxide nanoparticles modulate plant growth in tomato[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(11): 3587-3364.
- [33] MCKEE M S, FILSER J. Impacts of metal-based engineered nanomaterials on soil communities[J]. *Environmental Science: Nano*, 2016, 3(3): 506-533.
- [34] 李晶, 郭亮, 崔海信, 等. 纳米农药在植物中的吸收转运研究进展 [J]. 植物学报, 2020, 55(4): 513-528.
- [35] 卢泓伟, 张宇, 王萌, 等. 农药在植物中内吸传导行为及其研究方法综述[J]. 农药, 2022, 61(8): 547-553.
- [36] ZHAO P Y, YUAN W L, XU C L, et al. Enhancement of spirotetramat transfer in cucumber plant using mesoporous silica nanoparticles as carriers[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(44): 11592-11600.
- [37] WANG Y, ZHU M Q, SHI T Z, et al. Construction of a novel fluorescent nanocarrier with double hollow shells for pH-controlled release of imidacloprid and its distribution and transport in bok choy[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 246: 114132.
- [38] BUENO V, GAO X Y, ABDUL R A, et al. Uptake and translocation of a silica nanocarrier and an encapsulated organic pesticide following foliar application in tomato plants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 56(10): 6722-6732.
- [39] NGUYEN H M, HWANG I C, PARK J W, et al. Enhanced payload and photo-protection for pesticides using nanostructured lipid carriers with corn oil as liquid lipid[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2012, 29(6): 596-604.
- [40] GRILLO R, FRACETO L F, AMORIM M J B, et al. Ecotoxicological and regulatory aspects of environmental sustainability of nanopesticides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124148.
- [41] IAVICOLI I, LESO V, BEEZHOLD D H, et al. Nanotechnology in agriculture: opportunities, toxicological implications, and occupational risks[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2017, 329: 96-111.
- [42] FRANCHI A, O'MELIA C R. Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(6): 1122-1129.
- [43] AKSAKAL F I, SISMAN T. Developmental toxicity induced by Cu(OH)₂ nanopesticide in zebrafish embryos[J]. *Environmental Toxicology*, 2020, 35(12): 1289-1298.
- [44] 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.
- [45] ZHANG D X, LIU G, JING T F, et al. Lignin-modified electronegative epoxy resin nanocarriers effectively deliver pesticides against

- plant root-knot nematodes (*Meloidogyne incognita*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(47): 13562-13572.
- [46] GRANETTO M, SERPELLA L, FOGLIATTO S, et al. Natural clay and biopolymer-based nanopesticides to control the environmental spread of a soluble herbicide [J]. Science of the Total Environment, 2022, 806: 151199.
- [47] CHARIOU P L, DOGAN A B, WELSH A G, et al. Soil mobility of synthetic and virus-based model nanopesticides [J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(7): 712-718.
- [48] AVRAMESCU M L, RASMUSSEN P E, CHÉNIER M, et al. Influence of pH, particle size and crystal form on dissolution behaviour of engineered nanomaterials [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(2): 1553-1564.
- [49] BOOTH A M, JUSTYNSKA J, KUBOWICZ S, et al. Influence of salinity, dissolved organic carbon and particle chemistry on the aggregation behaviour of methacrylate-based polymeric nanoparticles in aqueous environments [J]. International Journal of Environment and Pollution, 2013, 1-2(52): 15-31.
- [50] LIU X Y, WAZNE M, CHOU T, et al. Influence of Ca^{2+} and suwannee river humic acid on aggregation of silicon nanoparticles in aqueous media [J]. Water Research, 2011, 45(1): 105-112.
- [51] VAN HOECKE K, DE SCHAMPHELAERE K A C, VANDER MEEREN P, et al. Aggregation and ecotoxicity of CeO_2 nanoparticles in synthetic and natural waters with variable pH, organic matter concentration and ionic strength [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(4): 970-976.
- [52] JIANG J K, OBERDÖRSTER G, BISWAS P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2009, 11(1): 77-89.
- [53] MOHD O F, ABDUL A H, STOLL S. Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: influence of pH and adsorption of suwannee river humic acid [J]. Science of the Total Environment, 2014, 468-469: 195-201.
- [54] FOJTOVÁ D, VAŠÍČKOVÁ J, GRILLO R, et al. Nanoformulations can significantly affect pesticide degradation and uptake by earthworms and plants [J]. Environmental Chemistry, 2019, 16(6): 470.
- [55] PASCOLI M, JACQUES M T, AGARRAYUA D A, et al. Neem oil based nanopesticide as an environmentally-friendly formulation for applications in sustainable agriculture: an ecotoxicological perspective [J]. Science of the Total Environment, 2019, 677: 57-67.
- [56] GOMES S I L, SCOTT-FORDSMAND J J, CAMPOS E V R, et al. On the safety of nanoformulations to non-target soil invertebrates—an atrazine case study [J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(6): 1950-1958.
- [57] PASCOLI M, DE ALBUQUERQUE F P, CALZAVARA A K, et al. The potential of nano biopesticide based on zein nanoparticles and neem oil for enhanced control of agricultural pests [J]. Journal of Pest Science, 2020, 93(2): 793-806.
- [58] JACQUES M T, OLIVEIRA J L, CAMPOS E V R, et al. Safety assessment of nanopesticides using the roundworm *Caenorhabditis elegans* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 139: 245-253.
- [59] FIRDAUS M A, AGATZ A, HODSON M E, et al. Fate, uptake, and distribution of nanoencapsulated pesticides in soil-earthworm systems and implications for environmental risk assessment [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2018, 37(5): 1420-1429.
- [60] KALIA A, GOSAL S K. Effect of pesticide application on soil microorganisms [J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2011, 57(6): 569-596.
- [61] CHEN F R, XIAO Z G, YUE L, et al. Algae response to engineered nanoparticles: current understanding, mechanisms and implications [J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(4): 1026-1042.
- [62] DJEARAMANE S, WONG L S, LIM Y M, et al. Short-term cytotoxicity of zinc oxide nanoparticles on *Chlorella vulgaris* [J]. Sains Malaysiana, 2019, 48(1): 69-73.
- [63] CLEMENTE Z, GRILLO R, JONSSON M, et al. Ecotoxicological evaluation of poly(ϵ -caprolactone) nanocapsules containing triazine herbicides [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(7): 4911-4917.
- [64] SIEBER S, GROSSEN P, BUSSMANN J, et al. Zebrafish as a preclinical in vivo screening model for nanomedicines [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2019, 151-152: 152-168.
- [65] SHAW B J, HANDY R D. Physiological effects of nanoparticles on fish: a comparison of nanometals versus metal ions [J]. Environment International, 2011, 37(6): 1083-1097.
- [66] DE ANDRADE L L, SANTO PEREIRA A E, FRACETO L F, et al. Can atrazine loaded nanocapsules reduce the toxic effects of this herbicide on the fish *Prochilodus lineatus*? A multibiomarker approach [J]. Science of the Total Environment, 2019, 663: 548-559.
- [67] SAMADDER A, TARAFDAR D, DAS R, et al. Efficacy of nanoencapsulated pelargonidin in ameliorating pesticide toxicity in fish and L6 cells: modulation of oxidative stress and signalling cascade [J]. Science of the Total Environment, 2019, 671: 466-473.
- [68] ZHENG H, POWELL J E, STEELE M I, et al. Honeybee gut microbiota promotes host weight gain via bacterial metabolism and hormonal signaling [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 114(18): 4775-4780.
- [69] HOU R Q, LI C, TAN Y T, et al. Eco-friendly *O*-carboxymethyl chitosan base chlorfenapyr nanopesticide for effective pest control and reduced toxicity to honey bees [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 224: 972-983.
- [70] OLIVEIRA C R, DOMINGUES C E C, DE MELO N F S, et al. Nanopesticide based on botanical insecticide pyrethrum and its potential effects on honeybees [J]. Chemosphere, 2019, 236: 124282.

(责任编辑:高蕾)