

◆ 开发与分析 ◆

负载噁菌酯的中空介孔二氧化硅纳米粒子的 制备及性能研究

王佳纯, 宋丽雯*

(甘肃农业大学植物保护学院, 兰州 730070)

摘要: 农药在病虫害防治方面有着极其重要的地位, 但是传统农药通常会造成环境污染, 并可能危害非靶标生物。本文利用硬模板法制备了负载噁菌酯的中空介孔二氧化硅纳米粒子 (Azo@HMS-TA-Cu), 并对其外观、载药量、释放行为、抑菌效果以及对水生生物的安全性进行研究。结果表明, 制备的纳米粒子载药量为17.06%。使用单宁酸铜包覆后, 纳米粒子对番茄叶片的黏附性得到改善, 能够促进噁菌酯在酸性环境中的释放。与噁菌酯原药相比, Azo@HMS-TA-Cu对灰霉病菌的抑制活性略有提升, 对斑马鱼的毒性显著降低。因此, Azo@HMS-TA-Cu作为一种低毒、安全的新型纳米制剂, 为灰霉病绿色防治提供了新的思路。

关键词: 中空介孔二氧化硅; pH 响应; 噁菌酯; 番茄灰霉病; 生物活性; 生物安全性

中图分类号: TQ 450.6 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2025.06.005

Preparation and properties of hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with azoxystrobin

WANG Jiachun, SONG Liwen*

(College of Plant Protection, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Pesticides play an extremely important role in pest control, but traditional pesticides often cause environmental pollution and may harm non-target organisms. Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with azoxystrobin (Azo@HMS-TA-Cu) were prepared using the hard template method and research was conducted on its appearance, drug loading capacity, release behavior, antibacterial effect, and safety for aquatic organisms. The drug loading efficiency of the prepared nanoparticles was 17.06%. After coating with TA-Cu, the adhesion of nanoparticles to tomato leaves was improved, which could promote the release of azoxystrobin in acidic environments. Compared with azoxystrobin technical material, Azo@HMS-TA-Cu exhibited strong antibacterial activity against *Botrytis cinerea* and reduced toxicity to zebrafish. Therefore, as a low toxicity and safe new pesticide formulation, Azo@HMS-TA-Cu provided new ideas for the green control of *B. cinerea*.

Key words: hollow mesoporous silica; pH-responsive; azoxystrobin; *B. cinerea*; fungicidal activity; security

噁菌酯(azoxystrobin)为广谱高效杀菌剂, 通过干扰真菌细胞色素b和c1间的电子传递, 抑制线粒体呼吸作用, 造成真菌细胞死亡以达到防治病害的目的^[1-2]。然而, 噁菌酯在强光照或碱性条件下易分解, 导致其施用受到限制^[3]。此外, 噁菌酯极易在水中扩散, 对非靶标水生生物表现出较高的毒性^[4]; 且随着

剂量增加, 对斑马鱼幼鱼体内抗氧化酶的活性影响加剧^[5-6]。因此, 通过研发高效、环保的新型剂型来克服噁菌酯应用过程中存在的问题十分必要。

中空介孔二氧化硅粒子(hollow mesoporous silica, HMS)具有多种独特的性质, 如低密度、较大的比表面积、高容量等, 这些特征使其适用于催化、

收稿日期: 2025-04-10

作者简介: 王佳纯(1999—), 女, 江苏扬州人, 硕士研究生。研究方向: 纳米农药的制备与研究。E-mail: 2538229879@qq.com

通信作者: 宋丽雯, 女, 甘肃两当人, 教授, 博士, 硕士生导师。研究方向: 农业害虫(虫)抗药性、有害生物综合治理。E-mail: songlw_98@163.com

生物医学、环境保护等众多领域^[7-8]。使用HMS负载农药可以避免有效成分分解,提高生物活性,且能够降低对非靶标生物的毒性^[9]。郭亚军等^[10]以水为刻蚀剂制备了中空介孔二氧化硅纳米粒子,负载鱼藤酮后能够显著提高鱼藤酮在黄瓜植株中的吸收和传导效率。桂阔等^[11]以中空介孔纳米二氧化硅为载体负载戊唑醇,显著提高了戊唑醇的抑菌活性,降低了对非靶标生物的毒性。Kaziem等^[12]通过羧甲基淀粉修饰中空介孔二氧化硅,构建了负载阿维菌素的纳米控释系统,提高了阿维菌素的杀虫活性和光稳定性。

当前,通过修饰不同纳米载体成功制备负载噁菌酯的纳米控释剂已有多项研究报道。Meng等^[13]以铁基介孔材料负载噁菌酯,构建酶响应型的递送系统,提高了农药对水稻纹枯病菌的防治效果,增强了作物抗病性。Gao等^[14]以苯硫醚修饰介孔二氧化硅,负载噁菌酯制备了活性氧响应型纳米颗粒,其表现出良好的生物安全性。然而,现有研究缺少以二氧化硅为载体的pH响应型噁菌酯纳米控释剂,同时针对番茄灰霉病防治的噁菌酯纳米控释剂研究相对较少。

本研究采用硬模板法制备了中空介孔二氧化硅纳米粒子,以单宁酸铜进行修饰,制备得到了负载噁菌酯的纳米控释剂(Azo@HMS-TA-Cu)。对该纳米控释剂进行理化表征、释放行为分析,同时研究了其对番茄灰霉病菌的抑菌活性以及对斑马鱼的毒性,旨在为噁菌酯的高效和安全使用提供新的思路。

1 材料与方 法

1.1 材料

1.1.1 供试药剂

95%噁菌酯原药,购自山东潍坊润丰化工股份有限公司;无水乙醇、氨水、苯乙烯、原硅酸四乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAB),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(K-30)、偶氮二异丁脒二盐酸盐(V-50)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、三羟甲基氨基甲烷(Tris),上海源叶生物技术有限公司;二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和单宁酸,北京偶合科技有限公司。

1.1.2 仪器设备

S-4800场发射扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;Agilent Cary630傅里叶红外光谱仪,美国Agilent公司;Tecnai 12透射电子显微镜,荷兰Philips公司;

ASAP 2460比表面分析仪,德国Rubotherm公司;SL200KB接触角测试仪,上海梭伦信息科技有限公司;DZF-6030真空干燥箱,苏州纳美瑞电子科技有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,河南巩义予华仪器设备有限公司;BSA423S-CW型电子天平,德国Sartorius公司。

1.2 制备方法

1.2.1 HMS的制备

将0.48 g K-30与400 g水加入三口烧瓶中并在超声条件下使其充分溶解,得到水相,再逐滴加入32 g苯乙烯,搅拌30 min。在此过程中,将氮气(N_2)引入反应体系,并油浴加热至70℃。向反应体系中加入60 g/L V-50水溶液10 mL,在 N_2 保护下反应24 h,完成聚合,得到聚苯乙烯模板。然后将0.8 g CTAB、9.6 g水、11 g无水乙醇、1.75 mL氨水加入到100 mL烧杯中,在剧烈搅拌条件下逐滴加入25 mL聚苯乙烯模板,将得到的混合物超声30 min、搅拌30 min,逐滴加入1.5 g TEOS,室温下持续搅拌48 h。将得到的产物离心(8 000 r/min)5 min,乙醇洗涤3次,将最终产品于550℃马弗炉中煅烧8 h以消除模板,得到HMS。

1.2.2 HMS-NH₂的制备

将160 mg HMS和30 mL无水乙醇加入50 mL烧杯中进行超声分散,然后将640 μL APTES加入悬浮液中,室温搅拌24 h,获得的悬浮液在8 000 r/min下离心5 min。用乙醇和水洗涤去除残留的APTES,干燥得到HMS-NH₂。

1.2.3 药物负载

将120 mg噁菌酯和60 mg HMS-NH₂加入6 mL无水乙醇中,超声分散,黑暗环境下搅拌24 h,然后离心(8 000 r/min)5 min,真空干燥12 h。

1.2.4 Azo@HMS-TA-Cu的制备

将60 mg HMS-NH₂纳米粒子分散在6 g水中,快速加入60 μL TA(24 mmol/L)和60 μL Cu^{2+} 溶液(24 mmol/L),持续涡旋30 s。涡旋后加入6 mL Tris(pH=8.5, 0.05 mol/L)调节反应体系pH。得到的样品离心(8 000 r/min)5 min,用15 mL去离子水洗3次,去除残留的TA和 Cu^{2+} ^[15]。

1.2.5 载药量测定

将噁菌酯原药溶于无水乙醇,在紫外分光光度计上进行全波长扫描,确定246 nm为最大吸收波长。使用无水乙醇进行稀释,获得5个不同质量浓度(10、50、100、200、500 $\mu\text{g/mL}$)的溶液,测定246 nm波长下的吸光度,绘制标准曲线。将Azo@HMS-TA-Cu颗

粒悬浮于无水乙醇中,高速离心(8 000 r/min)5 min,使纳米颗粒沉淀。取上清液,测定在246 nm波长下的吸光度,利用标准曲线计算得出载药量^[16]。

通过UV-Vis吸收光谱测定噻菌酯的质量分数,并根据式(1)计算载药量。

$$\text{载药量}/\% = \frac{\text{纳米粒子中噻菌酯的质量}}{\text{纳米粒子的总质量}} \times 100 \quad (1)$$

1.3 理化性能表征

1.3.1 形貌结构观察

通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和高倍透射电镜(TEM mapping)对制备的纳米粒子形貌结构进行观察。

1.3.2 粒径分析

基于扫描电镜图像,测定纳米粒子的粒径,通过Nano Measure 1.2软件对约200个纳米粒子粒径进行统计分析。

1.3.3 傅立叶红外光谱分析

将样品与KBr混合研磨后压片,并扫描4 000~400 cm⁻¹波段。

1.3.4 孔径分布与比表面积分析

将样品加热并抽真空脱气,去掉表面吸附的杂质气体。在预先设定好的不同压力点测定样品的氮气吸附量,得到吸附等温线。采用计算机处理数据,根据吸附等温线计算比表面积、孔容、平均孔径和孔径分布等。

1.4 释放行为

试验研究了Azo@HMS-TA-Cu在pH分别为4.5、5.5、7.0时的释放行为。甲醇+水(体积比3:7)作为释放介质,称取10 mg载药纳米粒子分散在2 mL释放介质中,并转移至透析袋,密封后转入装有28 mL释放介质的离心管中。将离心管置于恒温台式摇床(25℃)中,转速设定为150 r/min。在预设的时间点取样,精确移取1 mL释放介质后立即补充等量新鲜的释放介质。取出的释放介质使用紫外分光光度计测定其吸光度,计算累积释放率。

1.5 接触角测定

选取三叶一心期的番茄叶片,在叶片主脉与叶边缘之间选取测试点,使用微量注射器滴加5 μL液滴于测试台表面。记录接触角和黏附功数据,进行多次重复试验以得到最终结果^[17]。

1.6 生物活性测定

采用菌丝生长速率法测定Azo@HMS-TA-Cu和噻菌酯原药对番茄灰霉病的抑菌活性。分别向制备好的空白马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA)中添加相

同浓度梯度的Azo@HMS-TA-Cu和噻菌酯原药,质量浓度分别为0.625、1.25、2.5、5和10 μg/mL,并将无菌水处理的PDA作为对照组。将配制好的PDA分别倒入培养皿中,待培养基平板冷却凝固后,将直径为6 mm的菌饼接种在含药培养皿的中央。每个浓度重复3次,28℃恒温培养168 h。采用十字交叉法测量各处理的菌落直径^[18]。根据公式(2)计算抑制率。

$$\text{菌丝生长抑制率}/\% = \frac{\text{对照菌落直径} - \text{处理菌落直径}}{\text{对照菌落直径}} \times 100 \quad (2)$$

1.7 安全性评价

根据GB/T 31270.12—2014中方法^[19],以斑马鱼[长度为(2.5±0.5)cm,购自山东溪月生物科技有限公司]作为研究对象,通过预实验确定浓度范围后,建立了5个不同的浓度梯度组。每个实验组放置10尾斑马鱼,以空白为对照,重复3次。实验开始后24、48、72、96 h记录斑马鱼的死亡数。

1.8 统计分析

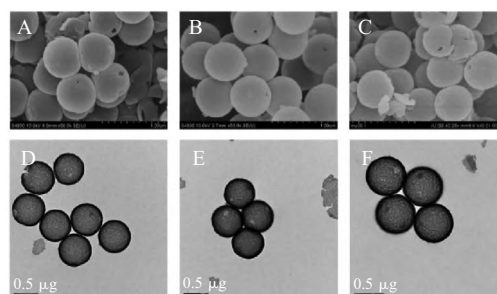
使用SPSS 22.0统计分析软件进行数据分析。通过Duncan检验($p < 0.05$)分析数据差异显著性。

2 结果与分析

2.1 理化性能

2.1.1 形貌观察

通过扫描电镜和透射电镜观察HMS、HMS-NH₂和HMS-TA-Cu的外观形貌(图1)。发现HMS呈规则的球状,大小均一,平均粒径为646 nm,内部孔隙有序。HMS-NH₂也呈规则球形,但与HMS相比,其平均粒径已经增加到653 nm。而修饰后的HMS-TA-Cu孔隙消失,且平均粒径增加到662 nm。从Azo@HMS-TA-Cu纳米粒子的元素分布图(图2)可以看出,Cu元素主要分布于纳米粒子的表面。结合外观形貌特征,对比Shi等^[20]研究报道可知,纳米粒子粒径不断增大,元素分布规律相似,证明单宁酸铜修饰成功。



A HMS扫描电镜 B HMS-NH₂扫描电镜 C HMS-TA-Cu扫描电镜;
D HMS透射电镜 E HMS-NH₂透射电镜 F HMS-TA-Cu透射电镜

图1 扫描电镜与透射电镜照片

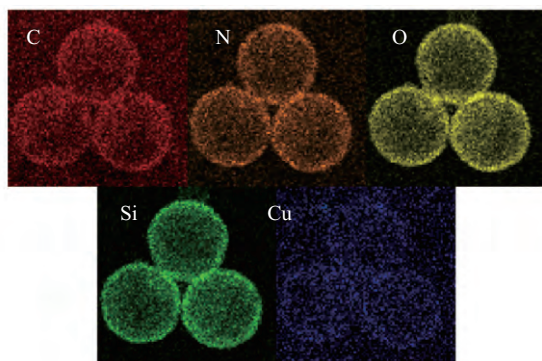


图2 Azo@HMS-TA-Cu的元素分布图

2.1.2 傅立叶红外光谱和电位分析

根据FTIR光谱(图3)进行分析,由于HMS中Si-O-Si键的拉伸和弯曲振动,吸收峰出现在462、794和1 052 cm^{-1} 处^[21]。氨基修饰后,在1 554 cm^{-1} 处出现吸收峰,表明氨基修饰成功^[22]。单宁酸铜包覆后,红外光谱中1 400 cm^{-1} 至1 600 cm^{-1} 范围内增加的吸收峰是单宁酸中芳香族化合物和取代苯环的伸缩振动,表明单宁酸铜包覆成功^[23-24]。负载啞菌酯后,由于啞菌酯中羰基的拉伸振动,在1 710 cm^{-1} 处出现了吸收峰,表明啞菌酯被成功负载到纳米粒子中^[25]。由图4可以看出:HMS的Zeta电位为-8.83 mV^[26];氨基修饰后,正电荷增加,HMS-NH₂的Zeta电位达到+14.53 mV^[27];单宁酸铜包覆后由于单宁酸中负电荷羟基的存在使得HMS-TA-Cu的Zeta电位降至-9.19 mV^[28]。通过红外光谱与电位分析可以证明Azo@HMS-TA-Cu制备成功。

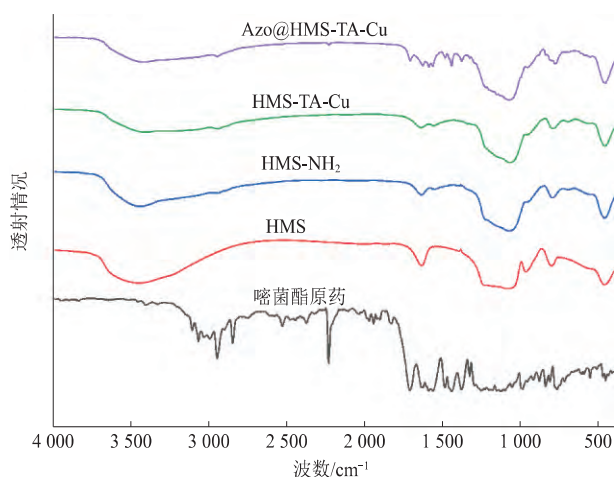


图3 傅立叶红外光谱图

2.1.3 比表面积和孔径分布

HMS、HMS-NH₂、Azo@HMS-TA-Cu的氮气吸附-脱附和孔径分布如图5、图6所示。3个样品均表现出典型的Ⅱ型吸附等温线,所以均属于介孔材料(图

5)。HMS的表面积、孔体积和平均孔径分别为1 168.03 m^2/g 、1.16 cm^3/g 和3.98 nm,HMS-NH₂的表面积、孔体积和平均孔径分别为776.68 m^2/g 、0.70 cm^3/g 和3.62 nm。与空白HMS和HMS-NH₂相比,Azo@HMS-TA-Cu的比表面积和孔体积下降至97.21 m^2/g 和0.28 cm^3/g ,孔道消失(图6)。这可能是由于药物进入载体占据内部空间,以及单宁酸铜在载体表面的修饰造成,以上结果进一步证明了载药纳米粒子制备成功。

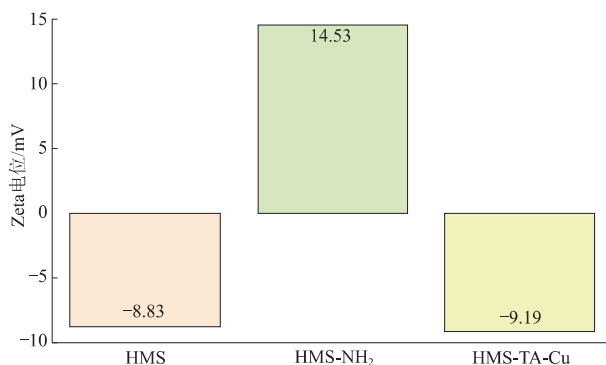
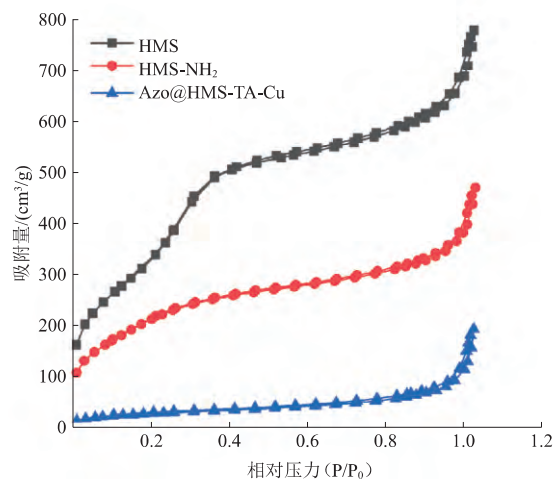
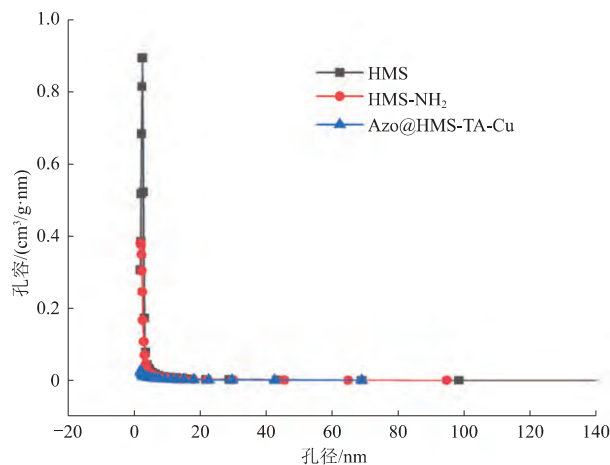
图4 HMS、HMS-NH₂和HMS-TA-Cu的电位图图5 N₂吸附-脱附曲线

图6 孔径分布

2.2 释放行为

根据紫外分光光度计的测量结果, 纳米粒子的载药量为17.06%。将Azo@HMS-TA-Cu置于不同pH(4.5、5.5和7.0)的释放介质中, 以研究载药纳米粒子的释放行为。由图7可以看出, 释放时间为168 h, pH为4.5时, 累积释放率为80.5%, pH分别为5.5和7.0时, 累积释放率分别为39.3%和12.8%, 分别降至pH为4.5处理组的1/2和1/7。结果表明, Azo@HMS-TA-Cu在酸性条件下更容易释放, 这是因为在酸性条件下单宁酸羟基发生质子化, 导致单宁酸铜结合体逐渐分解, 从而加速了咪菌酯的释放, 相反, pH升高, 单宁酸羟基的质子化程度有所降低, 导致单宁酸和铜离子之间的结合更加紧密, 难以分解, 导致纳米粒子中的咪菌酯释放较慢^[29]。

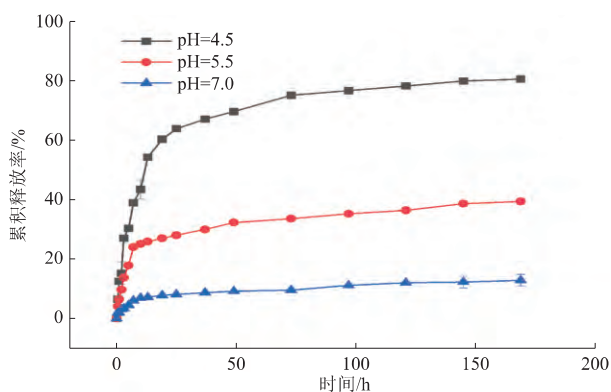


图7 Azo@HMS-TA-Cu在不同pH下的释放曲线

2.3 接触角测定

药液在疏水性植物叶片上的沉积性能会影响农药的利用效率, 实验测量了单宁酸铜接枝前后纳米粒子在番茄叶片表面的接触角和黏附功。如图8所示, 在测试的360 s内, Azo@HMS-NH₂在番茄叶片上的接触角由85.2°降至73.2°, Azo@HMS-TA-Cu在番茄叶片上的接触角由81.6°降至62.7°。图9显示, Azo@HMS-NH₂在番茄叶面上的黏附功由77.1 mJ/m²增加到91.8 mJ/m², Azo@HMS-TA-Cu在番茄叶面上的黏附功从81.6 mJ/m²增加到103.9 mJ/m²。包覆单宁酸铜后的纳米粒子接触角较小, 黏附功较高。表明Azo@HMS-TA-Cu对番茄叶片的黏附性能较好, 原因可能是单宁酸中存在具有优异亲水性的多酚基团, 使得制备出的纳米粒子在叶片上的黏附性更好, 农药的利用率更高^[30]。

2.4 生物活性测定

实验考察了Azo@HMS-TA-Cu和咪菌酯原药对番茄灰霉病菌的抑菌活性。由图10可知, Azo@HMS-TA-Cu和咪菌酯原药对番茄灰霉病菌均

表现出明显的抑菌效果, 并且随着浓度的升高, 抑菌效果也逐渐提高, 在10 μg/mL质量浓度下几乎完全抑制菌丝生长。Azo@HMS-TA-Cu和咪菌酯原药在相同质量浓度下, 两者对番茄灰霉病菌的抑菌率无显著差异。由表1数据可知, Azo@HMS-TA-Cu和咪菌酯原药对番茄灰霉病菌的EC₅₀分别为1.948 3 μg/mL和2.122 4 μg/mL。以上结果表明, Azo@HMS-TA-Cu对番茄灰霉病菌的抑菌效果相较于咪菌酯原药略有提升, 但两者无显著差异, 表现出相当的防治效果。

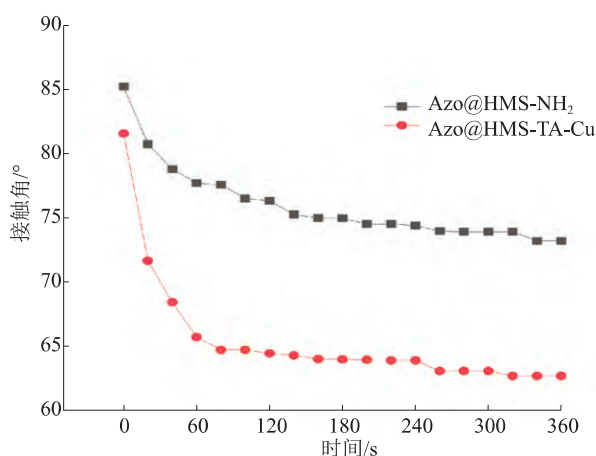


图8 在番茄叶片上的接触角

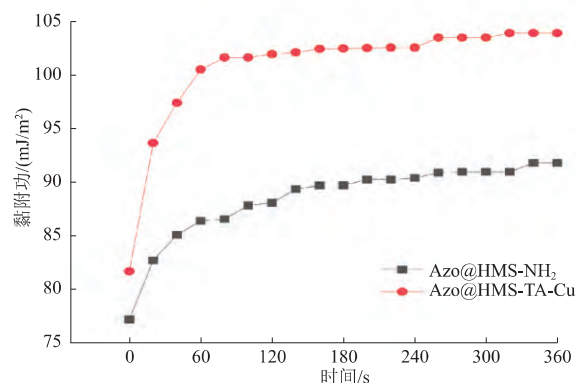


图9 在番茄叶面上的黏附功

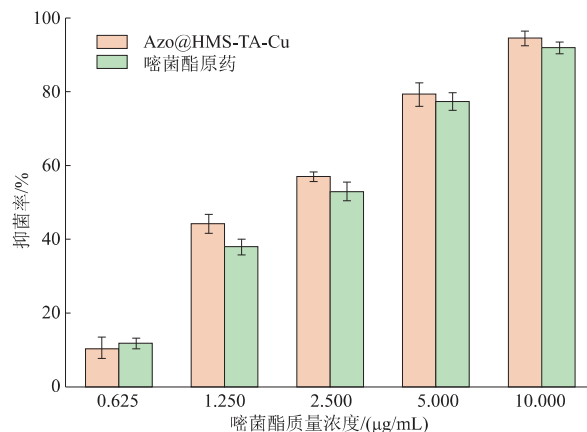


图10 对番茄灰霉病菌的抑菌率

表1 Azo@HMS-TA-Cu和噁菌酯原药对番茄灰霉病菌的EC₅₀

供试材料	线性关系	相关系数	EC ₅₀ /(μg/mL)	95%置信区间/(μg/mL)
噁菌酯原药	y=2.070 3x+4.323 3	0.994 7	2.122 4	1.889 3~2.384 3
Azo@HMS-TA-Cu	y=2.213 1x+4.359 0	0.987 0	1.948 3	1.616 7~2.347 7

2.5 安全性测定

噁菌酯在施药过程中因雾滴飘移或雨水冲刷而进入到农田周围的水域中,会对水体中的鱼虾等产生毒害作用。因此,测定Azo@HMS-TA-Cu对斑马鱼的急性毒性是考察其对水生生物安全性的重要途径。由表2可知,药后96 h时,噁菌酯原药的LC₅₀为0.740 6 μg/mL,Azo@HMS-TA-Cu的LC₅₀为8.267 8 μg/mL。与噁菌酯原药相比,Azo@HMS-TA-Cu对斑马鱼的毒性降低了90%以上。

表2 Azo@HMS-TA-Cu和噁菌酯原药对斑马鱼的LC₅₀

供试材料	时间/h	LC ₅₀ /(μg/mL)	95%置信区间/(μg/mL)
噁菌酯原药	24	2.138 8	1.485 5~3.079 6
	48	1.857 7	1.643 5~2.099 8
	72	1.158 6	0.869 9~1.543 1
	96	0.740 6	0.501 9~1.092 9
Azo@HMS-TA-Cu	24	14.188 6	10.013 4~20.104 8
	48	14.002 4	12.072 2~16.241 1
	72	10.749 6	8.634 7~13.382 4
	96	8.267 8	6.722 4~10.168 6

从图11可以看出,噁菌酯原药和Azo@HMS-TA-Cu处理浓度越高,处理时间越长,斑马鱼的存活率越低。在质量浓度0.5、1 μg/mL,噁菌酯原药处理药后4个时间点的斑马鱼存活率均存在显著性差异;在1.5 μg/mL,药后24、48、72 h,斑马鱼存活率无显著性差异,药后96 h存活率显著下降;在2、2.5 μg/mL,药后24 h,斑马鱼具有较高的存活率,此后存活率显著下降。在质量浓度3、6 μg/mL,Azo@HMS-TA-Cu处理后24 h的斑马鱼存活率较高,此后随着时间的延长,存活率显著下降;在9 μg/mL,药后24、48 h,斑马鱼具有较高的存活率,此后存活率显著下降;在12、15 μg/mL,药后24 h,斑马鱼存活率较高,此后存活率显著下降。根据农药对鱼类的毒性等级划分标准,本实验中噁菌酯原药对于斑马鱼的毒性为高毒,与已有文献报道一致^[4];而Azo@HMS-TA-Cu对斑马鱼的毒性为中等毒性,表明Azo@HMS-TA-Cu可以缓解噁菌酯对斑马鱼等非靶标水生生物的毒性,毒性降低。

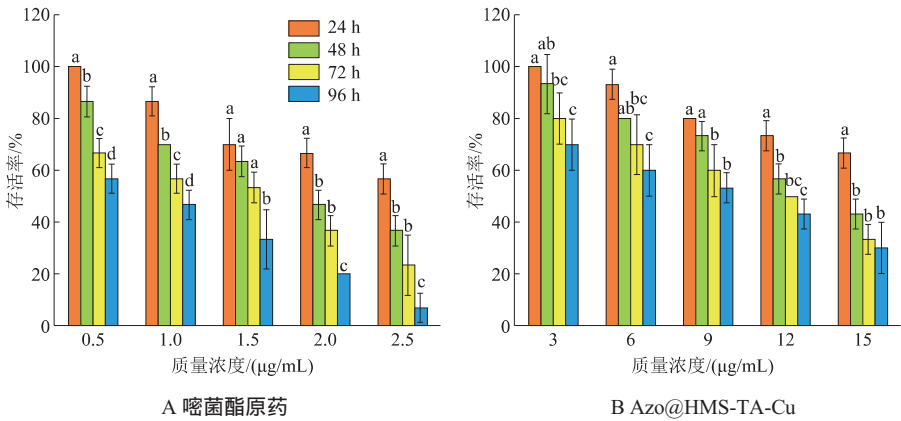


图11 噁菌酯原药(A)和Azo@HMS-TA-Cu(B)处理后斑马鱼的存活率

由于单宁酸铜在中性水体中稳定性较好,减少了对水生生物的暴露^[31-32],同时,斑马鱼肠道环境呈中性至弱碱性,制备的纳米粒子存在酸响应释放,这使得纳米粒子在斑马鱼肠道中释放速率较慢^[33]。此外,通过单宁酸铜修饰后形成的缓释系统,使得噁菌酯在环境中可以缓慢释放,减少水体中游离噁菌酯的瞬时浓度,从而降低了对非靶标生物的急性暴露风险^[34]。

3 讨论与结论

利用中空介孔二氧化硅(HMS)制备的纳米载药体系不仅可以保护农药有效成分,延长持效期,增强农药在叶片上的黏附力,而且可以减少对非靶标生物的危害。本研究利用硬模板法制备了负载噁菌酯的中空介孔二氧化硅纳米粒子(Azo@HMS-TA-Cu)。该粒子大小均匀、圆整,且呈单分散形态,粒径在

660 nm左右,载药量为17.06%,累积释放率与pH有关,酸性条件下有利于噁菌酯的释放,在番茄叶片上的附着力增强。所制备的Azo@HMS-TA-Cu对番茄灰霉病菌的抑制效果与原药相近,但在一定程度上降低了对水生生物的毒性。

缓释技术在20世纪70年代被研究人员应用于农药领域,能有效改善农药持效期短和稳定性差的问题。现如今,已经开发了多种实心和中空的介孔二氧化硅纳米粒子作为纳米载药体系。然而,当前利用HMS负载有效成分制备农药缓释剂的研究主要集中在载体结构优化以提高载药量和释放速率,以及表面功能化修饰以提高农药精准释放,但是针对复杂田间环境中的精准释放研究相对较少。后续的研究可基于HMS设计多重刺激响应型农药纳米控释剂,并改善其在叶面的渗透性,以达到在大田中精准释放农药且提高利用率的目的。同时,以HMS负载农药亟需突破产业化的瓶颈和局限,使纳米农药真正进入田间应用,追赶并超越传统农药剂型的发展步伐^[35]。

参考文献

- [1] 彭程, 杨璐, 董颀, 等. 24.6%噁虫嗪·叶菌唑·噁菌酯种子处理悬浮剂制备及其安全性研究[J]. 东北农业大学学报, 2024, 55(4): 1-12.
- [2] MPOFU E, ALIAS A, TOMITA K, et al. Azoxystrobin amine: a novel azoxystrobin degradation product from *Bacillus licheniformis* strain TAB7[J]. Chemosphere, 2021, 273: 129663.
- [3] 韩笑. 酸响应纳米噁菌酯可湿性粉剂制备及番茄灰霉病防效研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2024.
- [4] 张国福, 李本杰, 王金花, 等. 不同剂型苯醚甲环唑和噁菌酯及其原药对斑马鱼的急性毒性评价[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2125-2130.
- [5] CIARROCCHI I R, MENDES K F, PIMPINATO R F, et al. The effect of radiation in the degradation of carbendazim and azoxystrobin in strawberry[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 179: 109269.
- [6] CAO F, ZHU L, LI H, et al. Reproductive toxicity of azoxystrobin to adult zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 1109-1121.
- [7] ZARGAR M, HARTANTO Y, JIN B, et al. Hollow mesoporous silica nanoparticles: a peculiar structure for thin film nanocomposite membranes[J]. J Membr Sci, 2016, 519: 1-10.
- [8] XU P W, NAN Z D, ZHU A P, et al. A facile method for preparation of hollow mesoporous silica sphere and its application[J]. Mater Lett, 2017, 205: 20-23.
- [9] 陈秀琴, 邱良妙, 刘其全, 等. 叶面黏附纳米载药体系CS@HMS-EB的制备及性能研究[J]. 农药学报, 2024, 26(5): 892-900.
- [10] 郭亚军, 沈殿晶, 赵明, 等. 中空介孔二氧化硅纳米粒子负载的鱼藤酮纳米颗粒在黄瓜植株中的吸收和传导特性[J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(1): 85-93.
- [11] 桂阔, 周瑞, 惠托平, 等. 中空介孔二氧化硅负载戊唑醇纳米缓释颗粒的制备及生物活性[J]. 农药学报, 2024, 26(3): 559-569.
- [12] KAZIEM A E, YANG L, LIN Y, et al. Pest invasion-responsive hollow mesoporous silica-linked carboxymethyl starch nanoparticles for smart abamectin delivery[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 3: 3458-3469.
- [13] MENG Z, WU Q, WU X, et al. Nanoparticles of Fe₃O₄ loaded with azoxystrobin and pectin to enhance resistance of rice to sheath blight[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 3: 2675-2686.
- [14] GAO T, ZHANG B, WU Z, et al. Fabrication of ROS-responsive nanoparticles by modifying the interior pore-wall of mesoporous silica for smart delivery of azoxystrobin[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2023, 48: 11496-11504.
- [15] LIANG Y, SONG J., DONG H, et al. Fabrication of pH-responsive nanoparticles for high efficiency pyraclostrobin delivery and reducing environmental impact[J]. Science of the Total Environment, 2021, 787: 147422.
- [16] 史明彪, 张文, 刘河, 等. 紫外-可见分光光度法定量测定姜黄素及其载体药物方法的优化[J]. 国际药学研究杂志, 2017, 44(4): 366-368.
- [17] PAK H, KIM JH. Static and dynamic contact angle measurements using a custom-made contact angle goniometer[J]. J Mech Sci Technol, 2023, 37: 4117-4124.
- [18] 张艳菊, 程旭楠, 刘东, 等. 茶香螺烷对番茄灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)抑菌活性研究[J]. 东北农业大学学报, 2023, 54(4): 38-44; 54.
- [19] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则 第12部分: 鱼类急性毒性试验: GB/T 31270.12—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [20] SHI L Y, LIANG Q W, ZANG Q K, et al. Construction of prochloraz-loaded hollow mesoporous silica nanoparticles coated with metal-phenolic networks for precise release and improved biosafety of pesticides[J]. Nanomaterials, 2022, 12(16): 2885.
- [21] WAN M H, ZHAO Y B, LI H, et al. pH and NIR responsive polydopamine-doped dendritic silica carriers for pesticide delivery [J]. J Colloid Interface Sci, 2023, 632: 19-34.
- [22] PETREANU I, NICULESCU V, ENACHE S, et al. Structural characterization of silica and amino-silica nanoparticles by fourier transform infrared (FTIR) and raman spectroscopy[J]. Anal Lett, 2023, 56(2): 390-403.
- [23] YIN Y K, HUANG Z Y, WANG P, et al. The use of copper ions

(下转第46页)

目标色谱峰进行峰纯度检测。结果显示,各有效成分对应的色谱峰纯度均大于990,表明其峰形良好、均一,无共洗脱杂质干扰。该结果表明所建立的分析方法具有较强的特异性,在异噁唑草酮和特丁津的出峰位置处未见明显干扰峰,基线分离效果理想,能够准确对目标化合物进行定性与定量,符合农药制剂质量分析的相关要求。

表 2 准确度测试结果

有效成分	序号	理论值/ mg	实测值/ mg	回收率/ %	平均回 收率/%
异噁唑草酮	1	4.03	3.99	99.01	99.75
	2	4.14	4.09	98.79	
	3	4.01	3.98	99.25	
	4	4.05	4.07	100.49	
	5	4.11	4.16	101.22	
特丁津	1	30.12	30.01	99.63	99.81
	2	30.01	29.88	99.57	
	3	30.14	30.02	99.60	
	4	30.09	30.12	100.10	
	5	30.01	30.05	100.13	

3 结论

试验结果表明,在该色谱条件下,异噁唑草酮与

特丁津分离效果良好,保留时间稳定,峰形对称,无明显拖尾或前沿现象,目标峰与杂质峰达到基线分离。制剂中复杂基质对目标物测定干扰较小,表明方法具有较强的抗干扰能力和良好的选择性。该方法操作简便,样品前处理快速,整体分析时间较短,具有良好的重复性和较高的精密度,加标回收率试验结果准确可靠。综上所述,本方法能够有效实现34%特丁津·异噁唑草酮悬浮剂中各有效成分的定量测定。

参考文献

[1] 王利平,王金信,鲁梅,等. 特丁津与扑草净、莠去津对3种作物的安全性比较[J]. 现代农药, 2005, 4(4): 34-35; 38.

[2] 连玉朱,王金信,李龙森,等. 特丁津与扑草净、莠去津活性比较[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(11): 27-29.

[3] 李娅,封云涛,郭晓君,等. 异噁唑草酮对夏玉米田杂草的防除效果[J]. 中国植保导刊, 2022, 42(10): 77-80.

[4] 滕春红,岳建超,马艺倩,等. 异噁唑草酮对玉米田杂草的除草活性及对玉米的安全性评价[J]. 世界农药, 2020, 42(11): 45-49.

[5] 王恒智,王金信,黄修柱,等. 33%特丁津·异噁唑草酮悬浮剂防治玉米田一年生杂草效果与安全性[J]. 农药科学与管理, 2025, 46(4): 49-55.

(编辑:顾林玲)

(上接第 34 页)

and tannic acid to enhance the UV protection of cotton fabrics[J]. J Nat Fibers, 2022, 19(9): 3492-3501.

[24] GHALAVAND R, GHAFURI H, ARDESHIRI H H. Preparation of nanodiamond anchored on copper tannic acid as a heterogenous catalyst for synthesis of 1,4-benzodiazepines derivatives[J]. Sci Rep, 2024, 14(1): 8655.

[25] 李明伟. 精甲霜灵·噁菌酯·咯菌腈等农药环保制剂研制[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.

[26] KANG H, LONG D J, HAYNES C L. Preparation of colloiddally stable positively charged hollow silica nanoparticles: effect of minimizing hydrolysis on potentials[J]. Langmuir, 2019, 35(24): 7985-7994.

[27] LI M, XU J G, PEI D D, et al. Evaluation of aminated nano-silica as a novel shale stabilizer to improve wellbore stability[J]. Materlals, 2024, 17(8): 1776.

[28] ZHOU Z Y, GAO Y H, CHEN X, et al. One-pot facile synthesis of double-shelled mesoporous silica microcapsules with an improved soft-template method for sustainable pest management[J]. ACS Appl Mater, 2021, 13(33): 39066-39075.

[29] HONG T, WAN M H, LV S S, et al. Metal-phenolic coated rod-like silica nanocarriers with pH responsiveness for pesticide delivery[J]. Colloid Surface A, 2023, 662: 130989.

[30] LI J W, SHAO X M, ZHANG B, et al. Hydrophilic surface modification of carbon black through a mussel-inspired reaction of tannic acid and diethylenetriamine[J]. Colloid Polym Sci, 2022, 300(9): 1017-1025.

[31] 廖玉龙. 单宁酸-Cu 纳米系统增强姜黄素抗菌活性及唑类化合物催化转酰胺反应的机理研究[D]. 成都: 西华大学, 2018.

[32] 马蔓蔓. 单宁酸与铜离子纳米组装体的制备及抗菌应用[D]. 河南焦作: 河南理工大学, 2021.

[33] BRUGMAN S. The zebrafish as a model to study intestinal inflammation[J]. Developmental & Comparative Immunology, 2016, 64: 82-92.

[34] JAIN H V, DHIMAN S, ANSARI N G. Recent trends in techniques, process and sustainability of slow-release formulation for pesticides[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 216: 118764.

[35] 曹立冬,赵鹏跃,曹冲,等. 纳米农药的研究进展及发展趋势[J]. 现代农药, 2023, 22(2): 1-10.

(编辑:顾林玲)