

纳米技术在植物病害防控中应用的研究进展

陈娟妮 蔡 璘 李石力 杨 亮 丁 伟*

(西南大学植物保护学院天然产物农药研究室, 重庆 400715)

摘要: 传统的物理和化学药剂防治等调控措施已不能满足农业植物病害防控需求, 迫切需要寻求新的技术和措施。近年来, 纳米技术在植物病害防控方面取得了突破性研究进展, 为纳米技术成为现代化农业高效生产和可持续发展的强有力工具奠定了基础。为深入了解纳米技术在植物病害防控中应用的研究进展及其实际应用, 主要从2个层面综述了纳米技术在植物病害防控中的应用, 包括无机纳米材料和金属纳米材料对植物病原菌的抗菌性研究, 利用纳米农药和纳米载体防治植物病害的研究现状, 指出了纳米技术在病害防控中的不足之处, 同时展望了纳米技术在未来农业领域的发展趋势和重要地位, 为利用新兴纳米技术高效、绿色防治植物病害提供重要的理论依据和实践应用指导。

关键词: 纳米技术; 纳米农药; 植物病害; 植物病原菌; 防控

Progress in application of nanotechnology on plant diseases management in agriculture

Chen Juanni Cai Lin Li Shili Yang Liang Ding Wei*

(Laboratory of Natural Product Pesticide, College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Traditional physical, chemical pesticides have not met the needs of disease prevention in agriculture, and it is urgently requested to seek for new technology and alternatives. Recently, the integration of nanotechnology and agricultural biotechnology has gradually become powerful tools for efficient production and sustainable development of modern agriculture. To deeply understand the research progress of nanotechnology on controlling plant disease, the application of nanotechnology on disease management from two aspects, including the antimicrobial properties of several kinds of nanomaterials (inorganic nanomaterials and metal nanomaterials) against plant pathogenic microorganism, nanopesticides and nanocarriers application for diseases controlling were summarized in this study. Meanwhile, the deficiencies of nanotechnology in plant diseases prevention and control were pointed out and the future development trend and the importance of nanotechnology in agricultural field also were prospected, which will provide theoretical basis and guidance for efficient application of the emerging technology.

Key words: nanotechnology; nanopesticide; plant disease; phytopathogens; prevention and control

20世纪中叶, 工业的大力发展使得各种化学农药相继问世并用于农业生产。目前, 我国在植物病害防控方面形成了以化学农药为主, 栽培措施调控, 物理防治、生物防治为辅的防控体系。但长期的不合理使用导致病原菌对化学药剂产生了抗性。国内外已经报道了我国植物病原菌对苯基酰胺类和甲氧

基丙烯酸酯类等杀菌剂的抗药性越来越普遍(韩秀英等, 2011; 郭建国等, 2015), 而病原菌变异使得传统化学杀菌剂药效减弱, 施用浓度越来越高, 产生一系列突出的环境问题。长期下去, 这种连锁效应也必定会越来越严重(Imfeld & Vuilleumier, 2012), 而植物病原菌抗药性已成为了一个亟待解决的难题

基金项目: 中央高校基本业务费(2120132349), 国家自然科学基金(31272058)

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

收稿日期: 2017-08-07

(Monroc et al., 2006; 孟润杰等, 2017)。伴随着这些问题, 随着科学技术的快速发展, 传统农业正在寻找新的发展道路。

纳米技术被称为21世纪伟大的“高科技经济”, 近几年正在蓬勃快速地发展, 基于此发展了纳米农药、纳米载体和纳米材料等新型技术和产品。纳米材料是指三维空间中至少有一维结构特征小于100 nm的一类物质, 包括纳米薄膜和纳米涂料(一维结构小于100 nm)、纳米管和纳米线(二维结构小于100 nm)(Colvin, 2003)。由于纳米材料自身卓越的物理化学特性, 如量子尺寸效应、表面界面效应、量子隧道效应, 其在光学、电学、材料学和生物医学等各个领域都表现出重要的研究价值和广泛的应用前景(Srinivasan et al., 2015)。近几年, 纳米技术已经应用于农业生产、植物保护和植物营养等领域, 包括肥料和微量元素的运输释放、杀虫剂的降解、遗传物质运输、病虫害防控、纳米传感器检测植物病原菌和土壤修复等(Peters et al., 2016; Prasad et al., 2017)。纳米技术和生物技术的交叉结合已然成为现代化农业高效生产和可持续发展的强有力工具, 可以有效解决农作物病害防治的难题。

近几年, 国内外学者利用纳米材料和纳米农药等技术在植物病害防控方面进行了大量研究, 研究方法包括室内抗菌试验、温室盆栽试验和大田应用试验, 采用叶面喷施或者土壤混施的方式, 研究对象涉及对农业危害严重的几十种病原真菌和细菌, 并取得了引人瞩目的成果(Peters et al., 2016; 孙长娇等, 2016)。这种高效性一方面是因为纳米材料自身的高效抗菌性, 即物理损伤细胞结构和化学氧化压力的协同作用使得病原菌不易产生抗性(Chen et al., 2014); 另一方面, 一些纳米材料能够诱导植物产生抗病性(Imada et al., 2016)。同时, 纳米农药和载体能够显著提高农药的使用效率(Prasad et al., 2017)。因此, 采用纳米技术防控植物病害是非常有意义的, 值得深入研究。

为更好地应用这一新型技术, 本研究对纳米技术在植物病原菌的抗菌性应用和农作物植物病害防控方面的研究现状进行了综述, 同时, 基于农业病害防治缺陷和绿色发展创新策略, 对纳米技术在植物病害防治上的科学研究和应用进行了展望, 旨在推动纳米技术在病害防治中的相关研究, 以期为持续利用新兴纳米技术高效地、绿色地防治植物病害提供重要的理论依据。

1 纳米材料

1.1 银纳米粒子

银纳米粒子具有良好的导电性、表面效应和量子尺寸效应等物理化学性质, 从而衍生出广谱性、高效性和不耐药性等抗菌性能, 在极低浓度下就能杀死几百种细菌、真菌和衣原体等传播性强的致死病原微生物(Ahmed et al., 2016)。因此, 作为一种潜在的新型高效抗菌剂, 银纳米粒子在植物病害防治方面有更广阔的应用前景。

植物病原真菌小麦根腐病菌 *Bipolaris sorokiniana* 和稻瘟病菌 *Magnaporthe grise* 分布极其广泛, 能够侵染小麦、玉米和水稻等十几种重要粮食作物。Jo et al. (2009) 比较了银纳米粒子和银离子对这2种植物病原真菌的抗菌性及其室内防控效果, 结果发现100 $\mu\text{g/mL}$ 浓度银纳米粒子能够抑制这2种真菌的菌落形成和孢子萌发, 但是当用氯离子中和后, 银离子的抑菌作用消失; 盆栽试验进一步表明, 在接种前3 h 喷施银纳米粒子后, 黑麦草根腐病和稻瘟病病斑发展明显降低, 且这种抑制作用与喷施时间密切相关。Ouda (2014) 对烟草幼苗叶面喷施15 mg/L 银纳米粒子后, 烟草赤星病菌 *Alternaria alternata* 的菌丝生长速率被显著抑制。Mishra et al. (2014) 采用生物法合成10~20 nm 的银纳米粒子, 结果发现2 $\mu\text{g/mL}$ 银纳米粒子显著抑制小麦根腐病菌孢子的萌发, 在后续的离体叶片和温室试验中发现银纳米粒子显著抑制根腐病菌对小麦植株的侵染。Kim et al. (2008) 在田间喷施10 $\mu\text{g/mL}$ 银纳米粒子2 d 后玫瑰白粉病发病率降低了95%, 且1周内没有复发, 结果表明喷施银纳米粒子可高效地防控玫瑰白粉病。Lamsal et al. (2011a, b) 研究表明, 100 $\mu\text{g/mL}$ 银纳米粒子对黄瓜和南瓜等白粉病也有较好的室外防控效果, 同时大田喷施银纳米粒子分散液后, 炭疽菌 *Colletotrichum gloeosporioides* 的菌丝生长被完全抑制, 可有效控制芒果和辣椒炭疽病的发生。Ali et al. (2015) 利用苦艾水提取物合成了银纳米粒子, 结果发现10 $\mu\text{g/mL}$ 银纳米粒子可抑制6种寄生疫霉菌 *Phytophthora parasitica* 的菌丝生长, 而且能有效阻止病原菌对植株的侵染, 提高植株存活率。更重要的是, 这种生物合成的银纳米粒子对植物的生长无任何影响。

银纳米粒子的抗菌性强弱与其自身物理化学性质, 如粒子尺寸、分散程度和pH等有关。银纳米粒子可以与氟康唑偶联, 通过纸片扩散法发现其对白

色念珠菌 *Candida albicans* 有极高的杀菌性 (Gajbhiye et al., 2009)。利用比表面积较大的载体固定银纳米粒子, 可防止团聚体的形成, 提高纳米粒子的分散性, 从而增加银纳米粒子的抗菌性, 如 Ochoy et al. (2013) 选择表面积较大和水相分散性好的氧化石墨烯作为载体, 利用 DNA 片段介导将银纳米粒子固定在载体表面上, 合成氧化石墨烯负载银 (GO/Ag-NPs) 纳米复合材料, 在温室条件下以 16~100 $\mu\text{g/mL}$ 浓度对叶面喷施后, 发现这种纳米复合材料可有效地抑制叶斑病菌 *Xanthomonas perforans* 的生长, 显著降低番茄叶斑病的发病率, 而对番茄植株无任何毒性。Chen et al. (2016) 研究发现, 7.81 $\mu\text{g/mL}$ GO/Ag-NPs 纳米复合材料不仅在体外能高效地杀死禾谷镰刀菌 *Fusarium graminearum*, 在离体叶片上也可有效地抑制病斑的发展, 这种复合材料表现出氧化石墨烯和银纳米粒子的协同效应, 抗菌机制主要表现为物理损伤细胞结构和诱导病原菌体内产生相对活性氧 (氧自由基、过氧化氢等), 从而造成菌体死亡。

1.2 TiO₂ 纳米粒子

日本科学家 Fujishima & Honda (1972) 首次发现 TiO₂ 电极在紫外线照射下能够光催化裂解水, 此现象的发现促使 TiO₂ 在光催化剂领域得到巨大发展。类似地, TiO₂ 纳米粒子表面在光激发下能够产生超氧阴离子和羧基自由基等活性氧类物质, 具有很强的光氧化活性, 也可以逐步分解各种有机物, 从而杀死微生物 (Cui et al., 2013)。此特性使其在农业领域得到广泛的应用, 如残留农药和土壤修复污染物的降解。TiO₂ 纳米粒子的光催化抗菌机制也为新型农业杀菌剂的开发提供了新的视角。TiO₂ 纳米粒子及其复合物, 如 TiO₂/Ag、TiO₂/Zn 等能够通过光催化效应高效地降低番茄细菌性斑点病的发病率, 防治效果可与铜制剂和代森锰相媲美, 且此纳米材料对番茄植株本身无任何毒性 (Paret et al., 2013)。Ce 参杂的 TiO₂ 纳米粒子也可以作为高活性物质有效控制地荔枝霜疫霉病和黄瓜白粉病, 随着光强度的变化, TiO₂ 纳米粒子在不可见光 (315~380 nm)、太阳光、室内照明光下的抗菌强度依次减小; 田间试验表明, 1.0% Ce³⁺-TiO₂ 对荔枝霜疫霉病菌 *Peronophthora litchii*、玉米叶斑病菌 *Stenocarpella macrospora* 和稻瘟病菌 *Pyricularia grisea* 的抗菌指数分别为 (81.7 $\pm$ 6.5)%、(67.5 $\pm$ 4.7)% 和 (38.6 $\pm$ 1.9)%, 防治效果显著高于商业产品 TiO₂ (Lu et al., 2006)。Cui et al. (2013) 研究发现, 黄瓜幼苗叶面喷施 1.6% TiO₂ 纳米粒子悬浮液后, 黄瓜细菌角斑病菌 *Pseudomonas*

syringae pv. *lachrymans* 和黄瓜霜霉菌 *Pseudoperonospora cubensis* 的侵染率分别下降了 69% 和 91%, 同时黄瓜幼苗的光合作用增加了 30%, 该研究还发现 TiO₂ 溶胶能够在黄瓜植株表面形成一层广泛透明的、坚固的光催化薄层, 此薄层一方面阻止病原菌对作物的侵染, 另一方面提高作物自身的光合作用, 有利于植株健康生长。另外, Norman & Chen (2011) 研究发现甚至 25~75 mmol/L TiO₂ 能有效降低天竺葵细菌枯萎病和一品红细菌性叶斑病的病斑数量。宋娜 (2005) 也制备了高活性的 TiO₂ 纳米粒子, 叶面喷施后其对黄瓜霜霉病的田间防治效果达到 45.37%~56.87%。综上所述, TiO₂ 纳米粒子不仅具有广谱的抗菌性, 对人畜和环境的毒性极小, 而且有利于植物生长, 已经逐渐成为了新的环境友好型纳米农药, 可作为潜在抗菌剂用于作物病害防控。

1.3 铜基纳米粒子

Giannousi et al. (2013) 比较了铜基纳米粒子与 CuO 纳米粒子、Cu₂O 纳米粒子、注册商用化学铜制剂 (可杀得 2000、科博和立达霉) 3 种铜制剂对番茄晚疫病的田间防治效果, 与这 3 种铜制剂相比, 铜基纳米粒子能有效控制番茄晚疫病, 但 Cu₂O 纳米粒子的防控效果最显著, 控制效果达到 73.53%。Ouda (2014) 和 Kanhed et al. (2014) 结果显示, 铜基纳米粒子对番茄实腐茎点霉菌 *Phoma destructiva*、互隔交链孢霉、尖孢镰刀菌 *F. oxysporum*、弯孢霉叶枯菌 *Curvularia lunanata* 均表现出潜在的抗菌性, 且抗菌性高于商用农药多菌灵。Mondal & Mani (2012) 研究发现, 铜纳米粒子在极低剂量下 (0.22 $\mu\text{g/mL}$) 也能够抑制地毯草黄单胞杆菌致病变种 *Xanthomonas axonopodis* pv. *punicae* 的生长, 且抗菌性比常用的氯化铜高达 1 万倍, 可高效控制石榴叶片枯萎病的发生; 该研究进一步发现氧化铜负载银 (CuO/Ag) 复合纳米粒子对真菌菌丝和孢子的损伤更强, 这是因为铜纳米粒子的物理化学特性与 TiO₂ 相似, 具有光催化和光降解双重效应, 这种性质也体现在其复合材料中, 如壳聚糖-CuO 纳米杂化材料能够高效地降解亚甲基蓝, 验证了 CuO 纳米粒子高强度的光降解作用, 同时表现出较高的杀菌性 (Haldorai & Shim, 2013)。

1.4 锌基纳米粒子

由于高效的抗菌性和较好的生物相容性, 锌纳米粒子和 ZnO 纳米粒子在植物病害防治方面比银纳米粒子的优势更强。ZnO 纳米粒子破坏了细菌细胞膜, 致使菌丝结构变形, 从而导致菌体死亡, 如 He

et al. (2011) 研究发现, 粒径 70 nm 左右的 ZnO 纳米粒子在 3~12 mmol/L 剂量下显著抑制葡萄孢菌 *Botrytis cinerea* 和灰黄青霉菌 *Penicillium griseofulvum* 的生长, 抑制率分别达到 63%~80% 和 61%~91%; Yehia & Ahmed (2013) 研究发现, 12 mg/L ZnO 纳米粒子对尖孢镰刀菌和扩展青霉菌 *P. expansum* 的菌丝生长抑制率分别达到 77% 和 100%; Jayaseelan et al. (2012) 也发现 25 μ g/mL ZnO 纳米粒子对假单胞杆菌 *Pseudomonas aeruginosa* 和黄曲霉菌 *Aspergillus flavus* 有高效的抑制效应; Wani & Shah (2012) 研究发现, ZnO 纳米粒子在低浓度下能降低植物病原真菌互隔交链孢霉、尖孢镰刀菌、匍枝根霉 *Rhizopus stolonifera* 和毛霉菌 *Mucor plumbeus* 的孢子萌发率; 王虎军等 (2016) 发现 ZnO 纳米粒子能够有效防治由甜瓜粉红单端孢霉 *Trichothecium roseum* 引起的病害。ZnO 纳米粒子与其它杀菌剂复配后, 协同效应更明显, 如 Dimkpa et al. (2013) 利用 ZnO 纳米粒子和生物防治细菌绿叶假单胞菌 *P. chlororaphis* O6 协同防治禾谷镰刀菌引起的病害, 结果发现当土壤中添加 ZnO 纳米粒子后, 禾谷镰刀菌菌丝生长被显著抑制, 这是因为纳米粒子表面释放出高浓度的锌离子, 但它对生防菌假单胞杆菌却无任何抑制作用, 且对生防菌的抗真菌活性也无任何影响, 表现出二者的协同效应; ZnO 纳米粒子在极低浓度 (0.25 μ g/mL) 与低剂量化学杀菌剂福美双 (0.01 μ g/mL) 的复配也能协同有效地防治真菌病害, 此外 ZnO 纳米粒子能够在 6 h 光照条件下降解福美双, 表明这种协同效应降低了农药使用剂量, 进而减少了农药残留物对环境的污染, 具有潜在的应用前景 (Xue et al., 2014)。

1.5 硅基纳米粒子

国内外有关硅和 SiO₂ 纳米粒子的抗菌性研究非常少, 这可能是因为它们本身并没有直接的抗菌作用, 而是被植株吸收后, 促进植物体内防御蛋白、苯类化合物和抗毒素的合成, 诱导植物产生系统获得性抗性 (systemic acquired resistance, SAR), 达到高效防控的目的。王荔军等 (2001) 全面阐述了 SiO₂ 纳米粒子与植物真菌病害的关系, 研究以纳米结构 SiO₂ 在叶表面沉积为切入点, 指出 SiO₂ 发挥抗菌性的主要机制是抑制孢子和寄主表面高度专一性的超分子识别过程, 从而改变植物叶表面原有的拓扑结构和疏水等物理特性, 形成特殊的双亲性表面, 影响真菌胞外物质释放和芽管、附着胞及侵染钉的形成, 阻断孢子早期的侵染过程, 达到有效控制病害的目

的。Vivancos et al. (2015) 将小麦中的硅转化基因 *TaLsi* 转至拟南芥 *Arabidopsis thaliana* 中, 研究硅元素对拟南芥表型和抗病性表达的影响, 结果发现, 经硅处理后转基因拟南芥体内的硅元素积累增加, 接种白粉菌后, 植株中的抗性基因表达显著增强, 而硅介导的诱导抗性机制与水杨酸的信号传导抗性途径完全不同。硅还可以通过刺激水稻植株体内的酚类代谢以抵抗水稻纹枯病菌 *Rhizoctonia solani* 的侵染。硅纳米粒子和硅元素有相似作用, 粒径 20~40 nm 硅纳米粒子能够提高玉米抗真菌能力 (Zhang et al., 2013)。纳米 SiO₂ 与壳聚糖复合材料也能有效控制脐橙果实采后青霉病、绿霉病和炭疽病等主要侵染性病害, 降低果实的发病率和病斑直径 (张婕等, 2015)。Rangaraj et al. (2014) 在土壤中混合施用假单胞菌和硅纳米粒子, 调查其对玉米病原菌活性的影响, 结果显示玉米植株叶片粗糙度和酚类物质均有所提高且叶片变得坚硬, 这可能是因为高含量的酚类物质诱导硅在叶片中累积, 从而形成了一层高效的物理屏障, 保护植株避免病虫害侵害。

目前, 虽然有关硅和 SiO₂ 纳米粒子的抗菌性研究较少, 但它们能够通过其独特的方式来预防和控制植物病害。当 SiO₂ 纳米粒子被制成多孔结构时, 这种材料被称为多孔 SiO₂ 纳米粒子。它具有高表面积 (1 000 m²/g)、大孔体积 (1 cm³/g)、孔尺寸的可控性 (2~50 nm) 和开放式孔结构等独特优点, 能够吸附、固定和传输各种药物分子, 因此在生物医学和农业领域得到了广泛的应用。多孔硅纳米粒子还可以负载一些化学农药或者生物农药 (吡虫啉、阿维菌素) 分子, 避免紫外线对其降解, 从而控制农药分子的释放, 将药效时间延长至 48 h (Popat et al., 2012)。

另外, 硅和 SiO₂ 纳米粒子负载银 (SiO₂/Ag) 纳米复合物对革兰氏阳性细菌和革兰氏阴性细菌均有高效的抗菌作用且表现出低剂量效应。Park et al. (2006) 试验结果表明, 无论在田间试验还是在温室试验中, 3.0 mg/kg SiO₂/Ag 都能高效地抑制南瓜白粉病的发生, 且喷施 3 d 后, 感染叶片的病斑没有继续发展; 这种复合纳米材料在 10 μ g/mL 剂量下就可以完全抑制腐霉菌 *Pythium ultimum*、稻瘟病菌 *Magnaporthe grisea*、炭疽菌、灰霉菌 *Botrytis cinerea* 和水稻纹枯病菌等真菌的生长, 但对枯草芽胞杆菌 *Bacillus subtilis*、固氮菌 *Azotobacter chroococcum*、热带根瘤菌 *Rhizobium tropici*、丁香假单胞杆菌 *P. syringae* 和番茄疮痂病菌 *X. compestris* pv. *vesicatoria* 等真菌则需要更大的剂量 (100 μ g/mL) 才能完全抑制

菌丝的生长。

1.6 碳基纳米粒子

碳基纳米粒子主要是由一维或多维大小范围在 1~100 nm 的碳元素组成,包括碳点、富勒烯、纳米钻石、纳米纤维、单壁纳米管、多壁纳米管、石墨烯和其它不同的相关形式(Zhang et al., 2013)。近年来,学者逐渐把碳基纳米材料抗菌性能研究转向农业(Servin et al., 2015)。Ochoy et al. (2013)在温室内研究了 GO/AgNPs 纳米复合材料对叶斑病菌的抑菌效果,结果表明 GO/AgNPs 显著降低番茄叶斑病的病发率,且对番茄植株无任何毒性。Wang et al. (2014)研究 5 种碳基纳米材料对茄科青枯菌 *Ralstonia solanacearum* 的抗菌作用,结果发现单壁纳米管和氧化石墨烯对病原菌的杀菌作用最强,在 150~250 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内显著抑制细菌增殖,多壁纳米管和还原型氧化石墨烯抗菌性次之,而富勒烯对茄科青枯菌几乎无任何毒性。Chen et al. (2013; 2014; 2017)研究了氧化石墨烯对水稻白叶枯细菌 *X. oryzae* pv. *oryzae*、假单胞菌和小麦黑颖病黄单胞菌 *X. campestris* pv. *undulosa*、青枯雷尔氏菌 *R. solanacearum*、禾谷镰刀菌和尖孢镰刀菌生理生化的影响和抗菌机理,结果发现低剂量(250 $\mu\text{g/mL}$)氧化石墨烯对这 6 种病原细菌和真菌均表现出较高的抑菌性和杀菌性,抑制了 80% 孢子萌发,并伴随部分细胞肿胀和裂解。氧化石墨烯片层包裹菌体,形成氧化石墨烯-细菌团聚体,进一步诱导菌体结构的破坏和影响膜电势,这是其发挥高效抗菌性的主要机制(Chen et al., 2014; 2017)。

2 纳米农药和纳米农药载体

2.1 纳米农药

纳米技术与农药相结合形成了纳米农药新型领域,主要包括纳米农药和载药纳米微粒剂型。纳米农药是使原始药类复杂成分所表现的粒子组、部分固相沉积和不溶于水的复杂非均相体系,变成高分散和极易溶于水的稳定均相体系,随之其物理化学和生物学性质也发生突变,并且农药分子表面效应增大,充分降低药剂使用量,从而提高了农药的经济性和抗菌性(Prasad et al., 2017)。Cui et al. (2015)制备了 1 种纳米级固体分散颗粒体高效氟氯氰菊酯,其直径为 21.7 nm,物理化学性质测定结果显示,该纳米农药的分散性、稳定性和生物有效性远远高于传统农药,同时还克服了传统农药剂型保质期较短、运输困难等缺点。此外,在制备过程中降低了表面

活性剂和有机溶剂的用量,不仅保护了农作物同时还降低农药残留和环境污染。孙金全等(2006)以硫酸铜和氢氧化钠为原料,氨水为纳米粒径控制剂,采用湿法化学法制备了纳米氢氧化铜棒状原药,并用聚乙烯吡咯烷酮与十二烷基磺酸钠改性后,制备了纳米氢氧化铜悬浮剂,其稳定性和利用率显著提高。易求实(2001)采用均匀沉淀法制备了纳米碱式硫酸铜悬浮杀菌剂,该悬浮杀菌剂能够在水中高度悬浮,性能远远超过波尔多液,且具有更大的比表面积,因而有良好的杀菌效果。但是,目前研究的纳米农药主要用于农业杀虫剂(Kah et al., 2013),如 Elek et al. (2010)直接把水包油农药和挥发溶剂微乳液转换成粉末,制备粒径为 200 nm 的敌草胺,农药稳定性增强,即使在较高电势下也未出现团聚现象;Anjali et al. (2010)通过体外试验发现敌草胺纳米粒子对海灰翅夜蛾 *Spodoptera littoralis* 表现出高效的毒性效应,与传统农药相比,纳米农药的抗菌、抗虫性能优异,传统的氯菊酯对致倦库蚊 *Culex quinquefasciatus* 的致死中浓度(LC_{50})为 0.715 mg/L,而水溶性纳米苄氯菊酯对致倦库蚊的 LC_{50} 仅为 0.117 mg/L,杀虫性显著提高。

2.2 载药纳米微粒

载药纳米微粒主要表现为 2 种形式,一种是将农药包裹于纳米胶囊中,另一种是农药分子吸附在纳米载体上(Kah et al., 2013)。

2.2.1 纳米胶囊

纳米胶囊是目前常见的剂型模式,具有提高农药稳定性、抑制农药挥发、降低毒性和可控释放等优点。脂质体纳米胶囊具有双层膜结构的球形囊泡,通过自组装在水溶液中形成两亲性脂质分子,平均直径在纳米级别。大环内酯物多烯抗生素两性霉素 B(amphotericin B, AMB)具有广谱抗菌性和水溶性,已经被广泛用于植物病原真菌防治,它的主要作用机理是破坏菌体细胞膜麦角固醇等。Pérez-de-Luque et al. (2012)利用纳米技术合成了新型 AMB,其与磷脂、载脂蛋白 A-I(apoA-I)联合形成共价三元组件,也称为纳米盘,从而提高了的水溶性,同时防止紫外线对其氧化光解。这种新型 AMB 抗菌性显著提高,对轮枝菌 *Verticillium dahliae* 和 *V. albo-atrum*、炭疽病菌 *Colletotrichum acutatum*、蚕豆葡萄孢菌 *Botrytis fabae* 的抑制中浓度仅为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。试验发现,鹰嘴豆 *Cicer arietinum* 叶面喷施 0.1 $\mu\text{g/mL}$ AMB 纳米盘 15 d 后,其植株的存活率为 100%,而未经任何处理的植株全部死亡;喷施处理 21 d 后,30%

的鹰嘴豆植株仍未出现任何感病症状;但是新型AMB对小麦植株的病害控制效果因小麦品种的不同而有所差异(Pérez-de-Luque et al., 2012)。

2.2.2 纳米载体

目前研究较多的纳米载体包括多孔SiO₂纳米粒子、纳米碳酸钙和TiO₂纳米粒子。Qian et al. (2011)研究表明,纳米碳酸钙能够使井冈霉素缓释时间延长至2周,极大地提高了杀菌效率,且提高井冈霉素的杀孢作用。Liu et al. (2006)制备了粒径为80 nm多孔SiO₂纳米粒子,它对井冈霉素的运载率达到36%,呈多阶段缓释模式,这可能与井冈霉素吸附在多孔SiO₂纳米粒子的位置有关。而Wen et al. (2005)研究表明,多孔SiO₂纳米粒子对阿维菌素的运载率更高,达58.3%。林春梅等(2009)采用硅烷偶联剂KH-570对SiO₂纳米粒子表面进行改性,改性后发现其对生物农药阿维菌素的吸附和缓释性能显著提高,改性后的SiO₂纳米粒子分散性和亲油性增强,对阿维菌素的吸附率由13.98%提高到31.36%,同时具有较好的缓释效果,可控释放时间达80 h。硅纳米微球也能有效地可控释放植物生长调节剂。萘乙酸是农业上广泛使用的植物生长调节剂。Ao et al. (2013)采用萘乙酸和3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)的共轭物,通过水解和缩聚反应制备萘乙酸-硅纳米微球,试验结果发现萘乙酸-硅纳米微球能有效地促进植株根形成,且温度越高,释放效率越强。这种纳米材料作为农药载体的缓释模式也可以扩展到其它具有羧基的杀菌剂或者杀虫剂。

另一个重要的农药运输载体是固体脂质纳米粒,它由固相脂质和具有乳化作用的表面活性剂组成。由于这种固体脂质纳米粒具有闭塞特性且能够在物质表面诱导薄膜形成,可降低水分蒸发,延长农药残留时间等,其也成为了潜在的抗菌剂运输系统,尤其应用于医学外科领域(Zhang et al., 2008)。一些极其不溶于水的亲脂性抗菌药物,如酮康唑、咪康唑和益康唑等,能够被封装到固体脂质纳米粒中,提高了药物穿透皮肤的效率(Jain et al., 2010)。这些独特的性质有利于抗菌剂穿透植物表皮角质层,进而提高抗菌效率。

纳米材料具有独特的物理化学特性,利用纳米技术结合传统药剂,可改变传统药剂与其它物质或者植物的作用行为,纳米生物技术结合新型概念可扩展到肥料、杀虫剂等,这些新型材料除了具有良好的缓释性能,延长药效时间,同时还具有良好的环境兼容性。Liu et al. (2014)合成了羧甲基-β-环糊精-

Fe₃O₄磁性纳米粒子包含配合物(CM-β-CD-MNPs),通过运载敌草隆分子,形成了1种新的纳米农药,与纯的敌草隆相比,纳米农药对土壤脲酶活性和微生物菌落多样性均无影响,这是因为修饰的Fe₃O₄磁性纳米粒子能够使敌草隆分子缓慢释放到土壤环境中,缓和了其本身对环境的毒害压力。

3 展望

随着新科技的高速发展,从农业现状和市场需求来看,高效、低剂量和不易产生抗性的杀菌剂是未来农药发展的主要方向。纳米技术已经广泛应用于农业生产的各个领域,在植物病害防控方面也发挥着非常重要的作用,这些纳米材料直接作为药剂或者作为载体运输药剂控制植物病原菌。此外,纳米粒子释放出金属离子,为植物提供所需的微量元素,增强植株自身的抗病力,促进植物生长。微量元素在植物抗病防御系统中起着重要的作用,例如Cu、Fe、Si和Zn,它们能够激活植物自身防御系统以阻止病原菌的侵入,从而高效地控制病害的发生与发展(庄敬华等, 2004)。尽管有学者认为大量使用纳米材料和工业消耗会给环境污染带来压力,尤其是会对生物体产生负面影响,但是目前纳米材料与植物、微生物之间的相互作用方面的研究较少,不足以准确评估它们的危害和风险(Colvin, 2003)。另外,传统的毒性评估方法主要基于高剂量和短期暴露2个基准点,最终的评价结果存在争议。

不同纳米材料和纳米农药剂型在植物病原菌的抗菌性方面已经取得了重要成果,且有些纳米材料在发挥抗菌剂潜能的同时,可作为运输生物化学农药的高效载体,在作物病害防控方面发挥着重要作用。从这一点上看,纳米技术和农业技术的结合有望成为未来农业生产的战略工具,尤其是在未来农药研究领域,包括农药和肥料的靶标运输和纳米传感器检测病原菌等(Servin et al., 2015; Prasad et al., 2017)。但是纳米材料对病原菌的抗菌机制尚不清楚。目前抗菌机理主要归因于细菌结构的破坏、细胞膜受损和纳米材料诱导的化学氧化压力,但是还需要采用分子生物学、蛋白组学等技术进行进一步全面深入的研究。另外,同一种材料对不同作物品种的同一种病害的控制效果也有所差异,这可能是因为作物与病原菌、作物与纳米材料、纳米材料与病原菌之间的相互作用机制存在差异。因此,纳米技术、作物与病原菌之间的相互作用,甚至纳米材料对作物叶际微生态环境和根际微生态环境的影响也

是未来主要的研究方向。

参考文献 (References)

- Ahmed S, Ahmad M, Swami BL, Ikram S. 2016. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of Advanced Research*, 7 (1): 17–28
- Ali M, Kim B, Belfield KD, Norman D, Brennan M, Ali GS. 2015. Inhibition of *Phytophthora parasitica* and *P. capsici* by silver nanoparticles synthesized using aqueous extract of *Artemisia absinthium*. *Phytopathology*, 105(9): 1183–1190
- Anjali CH, Sudheer Khan S, Margulis-Goshen K, Magdassi S, Mukherjee A, Chandrasekaran N. 2010. Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(8): 1932–1936
- Ao MM, Zhu YC, He S, Li DG, Li PL, Li JQ, Cao YS. 2013. Preparation and characterization of 1-naphthylacetic acid-silica conjugated nanospheres for enhancement of controlled-release performance. *Nanotechnology*, 24(3): 035601
- Chen JN, Li SL, Luo JX, Zhang YQ, Ding W. 2017. Graphene oxide induces toxicity and alters energy metabolism and gene expression in *Ralstonia solanacearum*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(1): 186–195
- Chen JN, Peng H, Wang XP, Shao F, Yuan ZD, Han HY. 2014. Graphene oxide exhibits broad-spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation. *Nanoscale*, 6: 1879–1889
- Chen JN, Sun L, Cheng Y, Lu ZC, Shao K, Li TT, Hu C, Han HY. 2016. Graphene oxide-silver nanocomposite: novel agricultural antifungal agent against *Fusarium graminearum* for crop disease prevention. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(36): 24057–24070
- Chen JN, Wang XP, Han HY. 2013. A new function of graphene oxide emerges: inactivating phytopathogenic bacterium *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(5): 1658
- Colvin VL. 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotechnology*, 21(10): 1166–1170
- Cui B, Feng L, Pan ZZ, Yu ML, Zeng ZH, Sun CJ, Zhao X, Wang Y, Cui HX. 2015. Evaluation of stability and biological activity of solid nanodispersion of lambda-cyhalothrin. *PLoS ONE*, 10(8): e0135953
- Cui HX, Yang GC, Jiang JF, Zhang P, Gu W. 2013. Biological effects of PAS TiO₂ sol on disease control and photosynthesis in cucumber (*Cucumis sativus* L.). *Australian Journal of Crop Science*, 7 (1): 99–103
- Dimkpa CO, McLean JE, Britt DW, Anderson AJ. 2013. Antifungal activity of ZnO nanoparticles and their interactive effect with a bio-control bacterium on growth antagonism of the plant pathogen *Fusarium graminearum*. *Biometals*, 26(6): 913–924
- Elek N, Hoffman R, Raviv U, Resh R, Ishaaya I, Magdassi S. 2010. Novaluron nanoparticles: formation and potential use in controlling agricultural insect pests. *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1/2/3): 66–72
- Fujishima A, Honda K. 1972. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor. *Nature*, 238(1): 37–38
- Gajbhiye M, Kesharwani J, Ingle A, Gade A, Rai M. 2009. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their activity against pathogenic fungi in combination with fluconazole. *Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine*, 5(4): 382–386
- Giannousi K, Avramidis I, Dendrinou-Samara C. 2013. Synthesis, characterization and evaluation of copper based nanoparticles as agrochemicals against *Phytophthora infestans*. *RSC Advances*, 3 (44): 21743–21752
- Guo JG, Yang FZ, Du H, Guo C, Lü HP, Wang SR. 2015. Monitoring of resistance and baseline sensitivity of *Setosphaeria turcica* to azoxystrobin in Gansu. *Journal of Plant Protection*, 42(6): 1044–1049 (in Chinese) [郭建国, 杨凤珍, 杜蕙, 郭成, 吕和平, 王生荣. 2015. 甘肃玉米大斑病菌对啉菌酯的敏感基线及抗性监测. *植物保护学报*, 42(6): 1044–1049]
- Haldorai Y, Shim JJ. 2013. Multifunctional chitosan-copper oxide hybrid material: photocatalytic and antibacterial activities. *International Journal of Photoenergy*, 2013: 245646
- Han XY, Zhao WS, Qi YZ, Wang WQ, Ma ZQ, Zhang XF. 2011. Sensitivity of *Phytophthora capsici* to mandipropamid and its cross resistance with other fungicides. *Journal of Plant Protection*, 38(2): 173–177 (in Chinese) [韩秀英, 赵卫松, 齐永志, 王文桥, 马志强, 张小风. 2011. 辣椒疫霉对双炔酰菌胺敏感性及其与其它杀菌剂的交互抗性. *植物保护学报*, 38(2): 173–177]
- He LL, Liu Y, Mustapha A, Lin MS. 2011. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*. *Microbiological Research*, 166(3): 207–215
- 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
- Imfeld G, Vuilleumier S. 2012. Measuring the effects of pesticides on bacterial communities in soil: a critical review. *European Journal of Soil Biology*, 49: 22–30
- Jain S, Jain S, Khare P, Gulbake A, Bansal D, Jain SK. 2010. Design and development of solid lipid nanoparticles for topical delivery of an anti-fungal agent. *Drug Delivery*, 17(6): 443–451
- Jayaseelan C, Rahuman AA, Kirthi AV, Marimuthu S, Santhoshkumar T, Bagavan A, Gaurav K, Karthik L, Rao KV. 2012. Novel microbial route to synthesize ZnO nanoparticles using *Aeromonas hydrophila* and their activity against pathogenic bacteria and fungi. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 90: 78–84
- Jo YK, Kim BH, Jung G. 2009. Antifungal activity of silver ions and nanoparticles on phytopathogenic fungi. *Plant Disease*, 93(10): 1037–1043
- 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

- Kanhed P, Birla S, Gaikwad S, Gade A, Seabra AB, Rubilar O, Duran N, Rai M. 2014. *In vitro* antifungal efficacy of copper nanoparticles against selected crop pathogenic fungi. *Materials Letters*, 115: 13–17
- Kim HS, Kang HS, Chu GJ, Byun HS. 2008. Antifungal effectiveness of nanosilver colloid against rose powdery mildew in greenhouses. *Solid State Phenomena*, 135: 15–18
- Lamsal K, Kim SW, Jung JH, Kim YS, Kim KS, Lee YS. 2011a. Inhibition effects of silver nanoparticles against powdery mildews on cucumber and pumpkin. *Mycobiology*, 39(1): 26–32
- Lamsal K, Kim SW, Jung JH, Kim YS, Kim KS, Lee YS. 2011b. Application of silver nanoparticles for the control of *Colletotrichum* species *in vitro* and pepper anthracnose disease in field. *Mycobiology*, 39(3): 194–199
- Lin CM, Cui HX, Liu Q, Sun CJ, Li HS. 2009. Surface modification of the nano-SiO₂ and its properties of absorption and controlled-release for avermectins. *Ecology and Environmental Sciences*, 18(1): 197–200 (in Chinese) [林春梅, 崔海信, 刘琪, 孙长娇, 黎汉生. 2009. 纳米二氧化硅表面改性及其对阿维菌素吸附和缓释性能. *生态环境学报*, 18(1): 197–200]
- Liu F, Wen LX, Li ZZ, Yu W, Sun HY, Chen JF. 2006. Porous hollow silica nanoparticles as controlled delivery system for water-soluble pesticide. *Materials Research Bulletin*, 41(12): 2268–2275
- 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): 2677
- Lu JW, Li FB, Guo T, Lin LW, Hou MF, Liu TX. 2006. TiO₂ photocatalytic antifungal technique for crops diseases control. *Journal of Environmental Sciences*, 18(2): 397–401
- Meng RJ, Han XY, Wu J, Zhao JJ, Lu F, Wang WQ. 2017. Resistance dynamics of *Pseudoperonospora cubensis* to metalaxyl and azoxystrobin and control efficacy of seven fungicides against cucumber downy mildew in Hebei Province. 44(5): 849–855 (in Chinese) [孟润杰, 韩秀英, 吴杰, 赵建江, 路粉, 王文桥. 2017. 河北省黄瓜霜霉病菌对甲霜灵和啞菌酯的抗性动态及七种药剂的田间防效. *植物保护学报*, 44(5): 849–855]
- Mishra S, Singh BR, Singh A, Keswani C, Naqvi AH, Singh HB. 2014. Biofabricated silver nanoparticles act as a strong fungicide against *Bipolaris sorokiniana* causing spot blotch disease in wheat. *PLoS ONE*, 9(5): e97881
- Mondal KK, Mani C. 2012. Investigation of the antibacterial properties of nanocopper against *Xanthomonas axonopodis* pv. *punicae*, the incitant of pomegranate bacterial blight. *Annals of Microbiology*, 62(2): 889–893
- Monroc S, Badosa E, Besalú E, Planas M, Bardají E, Montesinos E, Feliu L. 2006. Improvement of cyclic decapeptides against plant pathogenic bacteria using a combinatorial chemistry approach. *Peptides*, 27(11): 2575–2584
- Norman DJ, Chen JJ. 2011. Effect of foliar application of titanium dioxide on bacterial blight of geranium and *Xanthomonas* leaf spot of poinsettia. *Hortscience*, 44(3): 426–428
- Ocsoy I, Paret ML, Ocsoy MA, Kunwar S, Chen T, You MX, Tan WH. 2013. Nanotechnology in plant disease management: DNA-directed silver nanoparticles on graphene oxide as an antibacterial against *Xanthomonas perforans*. *ACS Nano*, 7(10): 8972–8980
- Ouda SM. 2014. Antifungal activity of silver and copper nanoparticles on two plant pathogens, *Alternaria alternata* and *Botrytis cinerea*. *Research Journal of Microbiology*, 9(1): 34
- Paret ML, Vallad GE, Averett DR, Jones JB, Olson SM. 2013. Photocatalysis: effect of light-activated nanoscale formulations of TiO₂ on *Xanthomonas perforans* and control of bacterial spot of tomato. *Phytopathology*, 103(3): 228–236
- Park HJ, Kim SH, Kim HJ, Choi SH. 2006. A new composition of nanosized silica-silver for control of various plant. *The Plant Pathology Journal*, 22(3): 295–302
- Pérez-de-Luque A, Cifuentes Z, Beckstead JA, Sillero JC, Avila C, Rubio J, Ryan RO. 2012. Effect of amphotericin B nanodisks on plant fungal diseases. *Pest Management Science*, 68(1): 67–74
- Peters RJB, Bouwmeester H, Gottardo S, Amenta V, Arena M, Brandhoff P, Marvin HJP, Mech A, Moniz FB, Pesudo LQ, et al. 2016. Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food. *Trends in Food Science & Technology*, 54: 155–164
- Popat A, Liu J, Hu QH, Kennedy M, Peters B, Lu GQ, Qiao SZ. 2012. Adsorption and release of biocides with mesoporous silica nanoparticles. *Nanoscale*, 4(3): 970–975
- Prasad R, Kumar V, Prasad KS. 2017. Nanotechnology in sustainable agriculture: present concerns and future aspects. *African Journal of Biotechnology*, 13(6): 705–713
- Qian K, Shi TY, Tang T, Zhang SL, Liu XL, Cao YS. 2011. Preparation and characterization of nano-sized calcium carbonate as controlled release pesticide carrier for validamycin against *Rhizoctonia solani*. *Microchimica Acta*, 173(1/2): 51–57
- Rangaraj S, Gopal K, Muthusamy P, Rathinam Y, Venkatachalam R, Narayanasamy K. 2014. Augmented biocontrol action of silica nanoparticles and *Pseudomonas fluorescens* bioformulant in maize (*Zea mays* L.). *RSC Advances*, 4(17): 8461–8465
- Servin A, Elmer W, Mukherjee A, De la Torre-Roche R, Hamdi H, White JC, Bindrab P, Dimkpa C. 2015. A review of the use of engineered nanomaterials to suppress plant disease and enhance crop yield. *Journal of Nanoparticle Research*, 17: 92
- Song N. 2005. Preparation of nano TiO₂ and its control effect on cucumber downy mildew. Master Thesis. Changchun: Jilin Agricultural University (in Chinese) [宋娜. 2005. 纳米光半导体材料二氧化钛的制备及对黄瓜霜霉病的防治效果. 硕士学位论文. 长春: 吉林农业大学]
- Srinivasan M, Rajabi M, Mousa SA. 2015. Multifunctional nanomaterials and their applications in drug delivery and cancer therapy. *Nanomaterials*, 5(4): 1690–1703
- Sun CJ, Cui HX, Wang Y, Zeng ZH, Zhao X, Cui B. 2016. Studies on application of nanomaterial and nanotechnology in agriculture. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 18(1): 18–25 (in Chinese) [孙长娇, 崔海信, 王琰, 曾章华, 赵翔, 崔博. 2016. 纳米材料与技术在农业上的应用研究进展. *中国农业科技导*

- 报, 18(1): 18–25]
- Sun JQ, Wang JS, Zhu FH, Wu XC, Zhang GS, Zhang HY, Liu ML, Xu CJ. 2006. Synthesis of nano-copper hydroxide suspension concentrate. *Modern Agrochemicals*, 6(1): 12–14 (in Chinese) [孙金全, 王积森, 朱风华, 吴秀春, 张国松, 张洪云, 刘美淋, 许传金. 2006. 纳米氢氧化铜悬浮剂的合成研究. *现代农药*, 6(1): 12–14]
- Vivancos J, LabbéC, Menzies JG, Bélanger RR. 2015. Silicon-mediated resistance of *Arabidopsis* against powdery mildew involves mechanisms other than the salicylic acid (SA)-dependent defence pathway. *Molecular Plant Pathology*, 16(6): 572–582
- Wang HJ, Lu J, Xue HL, Zhao J, Bi Y, Nan MN. 2016. The inhibitory effects of zinc oxide nanoparticles treatment on the important pathogenic fungi causing postharvest disease in muskmelon. *Science and Technology of Food Industry*, 37(4): 7–14 (in Chinese) [王虎军, 路军, 薛华丽, 赵军, 毕阳, 南米娜. 2016. 纳米氧化锌对甜瓜主要致病菌抑菌活性研究. *食品工业科技*, 37(4): 7–14]
- Wang LJ, Wang YH, Zhou YL, Duan XY, Li M, Zhang FS. 2001. Relationship between nanostructure SiO₂ and occurrence of plant fungi. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 20(6): 593–597 (in Chinese) [王荔军, 王运华, 周益林, 段霞喻, 李敏, 张福锁. 2001. 纳米结构 SiO₂ 与植物真菌病害发生的关系. *华中农业大学学报*, 20(6): 593–597]
- Wang XP, Liu XQ, Chen JN, Han HY, Yuan ZD. 2014. Evaluation and mechanism of antifungal effects of carbon nanomaterials in controlling plant fungal pathogen. *Carbon*, 68: 798–806
- Wani AH, Shah MA. 2012. A unique and profound effect of MgO and ZnO nanoparticles on some plant pathogenic fungi. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2(3): 40–44
- Wen LX, Li ZZ, Zou HK, Liu AQ, Chen JF. 2005. Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles. *Pest Management Science*, 61(6): 583–590
- Xue JZ, Luo ZH, Li P, Ding YP, Cui Y, Wu QS. 2014. A residue-free green synergistic antifungal nanotechnology for pesticide thiram by ZnO nanoparticles. *Scientific Reports*, 4: 5408
- Yehia RS, Ahmed OF. 2013. *In vitro* study of the antifungal efficacy of zinc oxide nanoparticles against *Fusarium oxysporum* and *Penicillium expansum*. *African Journal of Microbiology Research*, 7(19): 1917–1923
- Yi QS. 2001. Studied in disinfect agent about produced nanometer alkali copper with even precipitation. *Pesticides*, 40(8): 20–22 (in Chinese) [易求实. 2001. 均匀沉淀法制备纳米碱式硫酸铜杀菌剂的研究. *农药*, 40(8): 20–22]
- Zhang GL, Cui YX, Ding XW, Dai QG. 2013. Stimulation of phenolic metabolism by silicon contributes to rice resistance to sheath blight. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176(1): 118–124
- Zhang H, Wang D, Butler R, Campbell NL, Long J, Tan B, Duncalf DJ, Foster AJ, Hopkinson A, Taylor D, et al. 2008. Formation and enhanced biocidal activity of water-dispersable organic nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 3(8): 506–511
- Zhang J, Qu LW, Deng LL, Zeng KF. 2015. Effects of chitosan and SiO_x treatments on postharvest disease control of navel oranges. *Food Science*, 36(18): 213–219 (in Chinese) [张婕, 屈立武, 邓丽莉, 曾凯芳. 2015. 壳聚糖与纳米 SiO_x 处理对脐橙果实采后病害的控制效果. *食品科学*, 36(18): 213–219]
- Zhuang JH, Gao ZG, Liu X, Chen J, Yang Y. 2004. Effect of nutrition elements on biocontrol efficiency of *Trichoderma* against melon wilt. *Journal of Plant Protection*, 31(4): 359–364 (in Chinese) [庄敬华, 高增贵, 刘限, 陈捷, 杨宇. 2004. 营养元素对木霉菌防治甜瓜枯萎病效果的影响. *植物保护学报*, 31(4): 359–364]

(责任编辑: 张俊芳)