



纳米农药在植物中的吸收转运研究进展

李晶, 郭亮, 崔海信, 崔博*, 刘国强*

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 农药是一类用于防治作物病虫害、保障粮食生产与安全的化学物质。传统农药剂型载药粒子粒径粗大, 有效利用率低, 用量大, 对生态环境造成严重危害。农药纳米剂型可以提高载药系统的分散性、稳定性及生物活性, 是克服传统剂型功能缺陷、提高农药有效利用率、减少环境污染的重要科学途径。研究纳米农药粒子在植物体内的吸收与转运行为, 对于理解纳米农药与植物的互作方式, 揭示其在植物体内的吸收作用机制及生物累积效应, 以及明确其生物安全性具有重要意义。该文从纳米农药在植物体内的吸收转运影响因素、机制、分析方法及其生物安全性4个方面进行综述, 阐明了无机和有机纳米农药在植物体内的吸收转运模式及研究手段, 并展望了其应用前景, 以期对纳米农药的设计、构建及合理安全使用提供理论与技术支撑。

关键词 纳米农药, 植物, 吸收转运, 分析方法

李晶, 郭亮, 崔海信, 崔博, 刘国强 (2020). 纳米农药在植物中的吸收转运研究进展. 植物学报 55, 513–528.

据联合国粮农组织统计, 农作物病虫害引起的损失多达90%, 通过正确使用农药可以挽回40%左右的损失, 农药的使用有效地保障了粮食生产与安全(陈娟妮等, 2019)。我国农业生物灾害频繁发生, 常年发生的重大病虫害有100余种, 每年化学防治面积高达 $4 \times 10^8 \text{ hm}^2$, 是世界第一农药生产和使用大国。然而, 目前我国仍以乳油、可湿性粉剂和水分散剂等传统剂型为主。粉剂的飘移性及乳油中含有的大量有机溶剂不仅会对人畜和作物产生毒害作用, 而且在生产、贮运和使用过程中也存在安全隐患(钱玲, 2005; Knowles, 2007)。此外, 传统剂型载药粒子粗大、分散性差, 在田间施用过程中因风吹、日晒、雨淋造成的有效成分流失高达70%–90%, 以被保护作物为实际靶标的有效利用率一般不到30% (Deng et al., 2016)。农药的过量施用不仅使病虫害的抗药性增强, 土壤生物多样性降低, 也造成资源浪费和环境污染(Dawkar et al., 2013; Volova et al., 2016; Duhan et al., 2017)。

纳米农药是指农药载药粒子直径在1–1 000 nm的

体系(Kah and Hofmann, 2014)。根据Ostwald-Freundlich方程, 减小粒径可以提高难溶性药物在水中的饱和溶解度, 进而提高其分散性(Müller and Peters, 1998)。纳米粒子具有小尺寸效应、界面效应和高渗透效应, 可以改善药效成分的稳定性, 促进对靶沉积与剂量的转移, 减少流失, 提高农药利用率(Lossbroek and den Ouden, 1988; Yang et al., 2017)。纳米农药的制备模式主要包括2种(Zhao et al., 2018c)。(1) 纳米粒度化法, 即通过机械破碎等纳米加工手段构建非载体包覆的载药粒子体系, 农药有效成分与载体间无包裹、偶联作用, 如微乳、纳米乳、纳米悬浮剂和固体纳米分散体。朱国念团队和董金凤团队制备了联苯菊酯(bifenthrin)纳米乳液和 β -氯氰菊酯(cypermethrin)纳米乳液(Wang et al., 2007; Liu et al., 2011); 唐黎明团队以具有阿维菌素(abamectin)结构单元的阴离子型聚氨酯为新型分散剂构建了阿维菌素纳米乳(Guan et al., 2018); 崔海信团队分别采用熔融乳化法和高压均质法构建了高效氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin)纳米悬浮剂和氯虫苯甲酰胺(chlo-

收稿日期: 2020-01-14; 接受日期: 2020-06-05

基金项目: 国家重点研发计划(No.2018YFD0200304, No.2017YFD0201207)、国家自然科学基金(No.31901912)、中国农业科学院重大科研任务(No.CAAS-ZDRW202008)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(No.BSRF201913)

* 通讯作者。E-mail: cuibo@caas.cn; liuguoqiang@caas.cn

rantraniliprole)固体纳米分散体(Pan et al., 2015; Cui et al., 2016)。(2) 纳米载体化法, 即通过纳米材料的吸附、偶联、包裹和镶嵌等方式负载农药, 构建载体包覆型载药粒子体系。载体材料主要包括天然高分子材料、半合成高分子材料、全合成高分子材料及无机硅材料等(Song et al., 2019)。通过此方法构建的载药剂型主要有纳米球、纳米囊和纳米凝胶等(Pereira et al., 2014; Kumar et al., 2015; Sarkar and Singh, 2017)。

近年来, 纳米农药的相关研究备受关注, 主要集中在农药纳米剂型的创制和生物活性评价方面, 而纳米农药在植物体内的吸收、转运和分布研究相对较少。了解农药纳米粒子在植物体内的吸收与转运行为有助于阐明纳米农药与植物的互作方式, 为高效绿色纳米载药系统的优化设计奠定理论基础(Bombo et al., 2019)。此外, 由于残留在植物食用部位的农药可以通过食物链进入人体, 因此研究农药纳米粒子在植物体内的吸收与转运还有利于揭示其作用机制及生物累积效应, 明确其生物安全性, 为纳米农药的合理使用提供指导(Valletta et al., 2014; Stamm et al., 2016)。鉴于此, 本文对纳米农药在植物体中的吸收、转运及相关分析方法进行综述。

1 纳米农药在植物体内的吸收转运影响因素

纳米粒子与植物间的相互作用非常复杂, 其在植物中的吸收、转运及迁移行为受多种因素影响, 主要取决于植物种类、纳米粒子自身特性以及环境条件(Rico et al., 2011)。

不同植物种类因其理化性质及形态生理结构有差异, 使得纳米粒子进入植物体能力有所不同。例如, 单子叶植物有须根, 双子叶植物有初生根。比表面积较大使得单子叶植物对于纳米粒子的暴露更为敏感(Su et al., 2019)。根部内皮层细胞壁含有由木栓质和木质素共同构成的疏水层结构——凯氏带(casparian strip)。凯氏带在未成熟的根尖附近发育不完全, 能阻止物质从根部中柱鞘向根皮质的非原生质体迁移(Judy and Bertsch, 2014)。大多数被子植物外皮层也有凯氏带, 能抑制纳米粒子向根中迁移(Hose et al., 2001)。植物叶片角质层是纳米粒子渗透的重要屏障, 其渗透性随植物种类和生长阶段而变化(Wang and

Liu, 2007)。不同植物叶片孔隙大小存在差异。例如, 阿拉比卡咖啡树(*Coffea arabica*)叶片和加拿大杨树(*Populus canadensis*)叶片表面的角质层孔隙分别为4和4.8 nm (Eichert and Goldbach, 2008)。此外, 同一植物不同部位(如根尖、根部成熟区、茎、叶柄和中脉)木质部导管半径的差异也可能影响纳米粒子从根到叶的运输(Su et al., 2019)。

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(Rico et al., 2011; Zhang et al., 2015; Prasad et al., 2018; Sanzari et al., 2019)。粒径大小是影响植物吸收的重要因素。纳米粒子主要通过植物细胞壁上的孔隙进入植物体内。蜡状疏水性角质层有纳米级别的粒径排阻限(Wang et al., 2016a), 其孔隙直径小于5.0 nm, 一般只能吸收粒径最小的纳米材料(Schwab et al., 2016)。然而, 大于角质层孔隙的纳米粒子也能通过破坏蜡质层和细胞壁而进入植物叶片(Larue et al., 2014b)。纳米粒子表面化学性质也会影响其在植物体内的吸收。带正电荷的粒子更容易被吸收到根中, 而带负电荷的纳米粒子浓度较高时则更容易被转移到茎叶中(Judy and Bertsch, 2014)。表面电荷(即 ϵ 电势)也可以通过影响纳米粒子与不同生物成分(如蛋白质和糖类)的相互作用进而影响其在植物体内的吸收、转运和生物累积(Tripathi et al., 2017a; Prasad et al., 2018)。表面功能化修饰能改变纳米粒子的表面性质, 进而影响其与植物的相互作用。Kurepa等(2010)发现, 与TiO₂纳米粒子相比, 蔗糖修饰的TiO₂纳米粒子在植物体内的荧光强度更高, 表明蔗糖能促进纳米粒子在植物体内的迁移。此外, 用三甘醇涂覆介孔二氧化硅纳米粒子能促进其渗透到植物细胞(Torney et al., 2007)。不同载体也会使农药在植物体内的迁移有所不同(Nguyen et al., 2016)。

除上述因素外, 土壤质地、培养基质、农药暴露方式和时间等环境条件都会影响纳米粒子在植物体内的吸收与转运。例如, 高暴露浓度可能影响土壤或根际微生物群落, 并由于土壤理化性质而导致纳米粒子团聚或聚集, 进而限制植物对纳米粒子的吸收(Raliya et al., 2018)。纳米Cu在纯水、有机质含量高的水中以及水培溶液中的迁移水平不同(Conway et al., 2015)。土壤水饱和度会不同程度地阻碍纳米粒子以非原生质体途径通过皮质(Su et al., 2019)。

2 纳米农药在植物体内的吸收转运机制

农药主要以叶面喷施和根部施药2种方式作用于植物。农药纳米粒子与植物的相互作用主要包括3个环节(Su et al., 2019): (1) 纳米粒子沉积或吸附于植物表面(根、茎、叶); (2) 纳米粒子吸附渗透进入角质层和表皮, 进而以共质体或质外体途径迁移到维管组织; (3) 纳米粒子通过维管组织转运到植物的其它部位(Judy et al., 2012; Lead et al., 2018)。

2.1 根部吸收转运机制

初生根层次结构由外到内依次为表皮、皮层(包括外皮层和内皮层)和维管柱(包括中柱鞘和维管组织)。内皮层与中柱鞘相连, 维管组织位于根的中间(Su et al., 2019)。纳米粒子在根部的迁移路径可能为: (1) 纳米粒子被根毛细胞吸收后选择性穿过细胞壁; (2) 以共质体途径或质外体途径从表皮进入内皮层; (3) 通过木质部导管向地上部运输纳米粒子(Hischemöller et al., 2009; Anjum et al., 2016; Tripathi et al., 2017a)。

纳米粒子由于其比表面积大和表面反应活性高, 很容易吸附在普通物理界面上, 主要通过静电吸附、机械黏附和疏水性亲和力等作用吸附或聚集于植物外表皮(Zhao et al., 2012)。植物根系分泌的黏液和根系分泌物中含有大量的有机酸和氨基酸, 这也可能导致纳米粒子强烈吸附在根系表面, 并阻碍通过洗涤去除一部分纳米粒子。此外, 随着根系损伤程度的加剧, 纳米粒子更容易通过蒸腾等代谢进入根系(Wang et al., 2012)。侧根缺少外皮组织时, 纳米粒子能进入中柱及木质部(Péret et al., 2009; de la Rosa et al., 2017)。侧根的形成可能创造新的吸附面, 为纳米粒子进入中柱提供可能途径(Peng et al., 2015)。

粒径较小的纳米粒子以聚集体或单个纳米粒子形式通过孔径扩散进入质外体途径或共质体途径。质外体途径通过细胞壁或细胞间隙进行运输, 其扩散受渗透压和毛细管力作用调控(陶琦, 2017)。在质外体途径中, 纳米粒子运动受细胞壁孔径排阻限(约为5–20 nm)限制(Carpita et al., 1979; Tepfer and Taylor, 1981; Eichert and Goldbach, 2008; Ma et al., 2010)。农药纳米粒子通过细胞间隙或细胞壁绕过表皮及皮质细胞后到达内皮层。然而, 内皮层上凯氏

带的屏障作用使纳米粒子集合体聚集在内皮层细胞外而无法进入维管组织(Aubert et al., 2012; Larue et al., 2012; Deng et al., 2014)。农药纳米粒子需进入内皮层细胞, 绕过凯氏带后才能返回质外体途径进入导管, 或以共质体途径从内皮层细胞开始, 经胞间连丝在活细胞之间移动, 随后穿过中柱鞘及中柱内薄壁细胞到达导管, 然后向地上部迁移(刘支前, 1992; Rico et al., 2011; 姚安庆和杨健, 2012; Deng et al., 2014)。Geisler-Lee等(2012)发现, 20和40 nm银粒子可能以质外体途径在拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)植株体内进行迁移。共质体途径以胞间连丝为桥梁在细胞间进行传递(陶琦, 2017), 是运输纳米粒子进入作物体内更为重要且被高度调控的途径。纳米粒子进入根部表皮细胞后, 靠胞间连丝向邻近细胞转运, 直至进入木质部导管(Tilney et al., 1991; 刘支前, 1992; Lucas and Lee, 2004; 陶琦, 2017)。

纳米粒子可能与载体蛋白结合或通过水通道蛋白、离子通道、内吞作用被植物细胞吸收(Rico et al., 2011)。有研究表明, 内吞作用在细胞渗透和随后的纳米粒子内化过程中发挥重要作用(Nair et al., 2010)。内吞作用包括网格蛋白依赖型和非依赖型途径(Miralles et al., 2012)。网格蛋白依赖型途径通过在质膜上形成折叠或覆盖结构形成网格蛋白包覆结构的囊泡而进行内吞(Tripathi et al., 2017a)。Palocci等(2017)证实, 聚乳酸-羟基乙酸纳米粒子通过囊泡内化进入葡萄(*Vitis vinifera* cv. 'Italia')细胞, 且单分散纳米粒子内化进入葡萄细胞主要遵循网格蛋白非依赖型内吞作用。

木质部是纳米粒子迁移和转运的重要载体(Aslani et al., 2014)。根压和蒸腾拉力是木质部运输的动力, 纳米粒子进入木质部后随蒸腾流向地上部转运。木质部是由无数个导管或管胞以及内部的纹孔和穿孔板相互连通构成的三维拓扑结构(张红霞等, 2017), 其纹孔孔径为43–340 nm (Jansen et al., 2009; Zhang et al., 2017)。纹孔膜能阻碍溶质的流动, 而穿孔板允许纳米粒子通过。

2.2 叶面吸收转运机制

农药纳米粒子在植物叶片中的吸收转运途径为: 首先, 纳米粒子沉积于叶面上, 然后通过角质层或气孔进入植物叶肉细胞, 随后以质外体途径(通过细胞壁)

或共质体途径“装入”到韧皮部筛管细胞中进行长距离运输(刘支前, 1992)。质外体途径运输较大的粒子(直径200 nm左右), 共质体途径运输较小的粒子(直径<50 nm) (Raliya et al., 2018)。纳米粒子进一步沿中柱鞘和韧皮部向其它部位内化迁移(Anjum et al., 2016; Avellan et al., 2019)。

纳米粒子在叶片表面的黏附主要取决于叶面固有特征及纳米粒子表面官能团等理化特性。通常情况下, 作物叶片表面有一层蜡质, 其由各种高级脂肪醇、脂肪酸和脂肪醛组成(Liang et al., 2018a)。不同叶面结构亲脂性能不同, 通过修饰纳米粒子改变其表面结构及特性可以促进纳米粒子的黏附与吸收。Yu等(2017)构建了3种不同官能团修饰的阿维菌素-聚乳酸纳米粒子(CH₃CO-PLA-NS、HOOC-PLA-NS和H₂N-PLA-NS), 3种纳米粒子在黄瓜(*Cucumis sativus*)叶片上的黏附力大小为H₂N-PLA-NS>CH₃CO-PLA-NS>HOOC-PLA-NS (图1)。Liang等(2018a)以

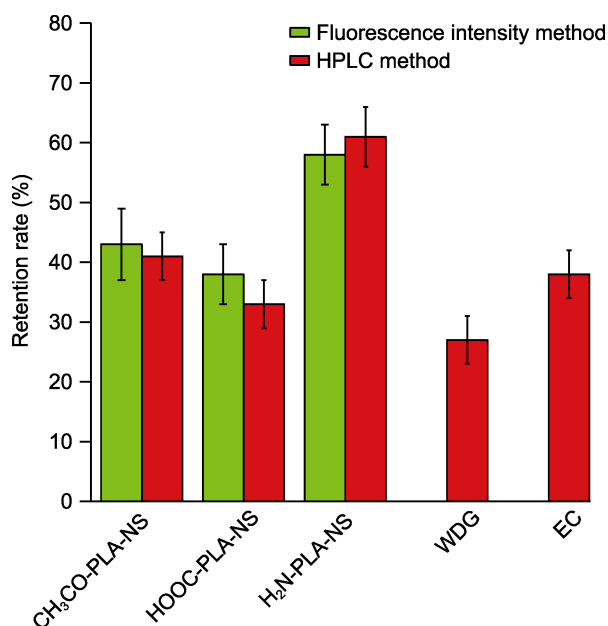


图1 荧光强度法和高效液相色谱法(HPLC)测定阿维菌素-聚乳酸纳米粒子(CH₃CO-PLA-NS、HOOC-PLA-NS和H₂N-PLA-NS)及市售阿维菌素制剂(WDG和EC)在黄瓜叶片上的保留率(Yu et al., 2017)

Figure 1 Retention rates of abamectin-PLA nanoparticles (CH₃CO-PLA-NS, HOOC-PLA-NS and H₂N-PLA-NS) and commercial formulations (WDG and EC) on cucumber leaves as determined by fluorescence intensity and HPLC method (Yu et al., 2017)

苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物为载体, 并以邻苯二酚为表面黏附基团制备了粒径为120 nm的阿维菌素纳米粒子, 纳米粒子表面覆盖的邻苯二酚基团可以使酚羟基与叶片表面的羧基或羟基形成较强氢键, 从而显著增强粒子与黄瓜和甘蓝(*Brassica oleracea*)叶面的黏附性。

纳米粒子沉积于叶片上后通过角质层或气孔途径进入植物体内。植物角质层主要由蜡质、角质和果胶组成, 是阻止许多化合物进入植物组织的屏障(Yang et al., 2015)。角质层途径中分别有2类独立的扩散通道: 脂溶性和亲水性通道(Avellan et al., 2019)。脂溶性通道是角质层内固有的通道, 一般允许脂溶性有机物分子通过(李云桂, 2011), 具有较强的分子筛效应, 溶质的扩散速率与分子的体积呈线性负相关(Buchholz, 2006)。亲水性通道的孔隙大小为0.6–4.8 nm, 可使亲水性物质(如极性分子或电解质)渗透进入植物叶片(Eichert and Goldbach, 2008)。

除角质层的纳米孔外, 植物叶片上还有较大的气孔(约占整个叶片表面的0.5%–5%), 可用于调节水分和气体交换(Rudall and Bateman, 2019)。气孔位置和数量取决于植物种类, 大多数植物叶片只在远轴面(下表面)有气孔, 少数植物叶片远轴面和近轴面(上表面)均有气孔(Driscoll et al., 2005)。气孔负载能力高度可变, 对纳米粒子的吸收受植物叶片气孔大小、密度以及孔径周期的影响(Monreal et al., 2016)。气孔大小一般为10–100 μm (Avellan et al., 2019; Su et al., 2019)。当气孔开放后, 纳米粒子能从气孔渗透进入植物体内。用43 nm的聚苯乙烯粒子处理蚕豆(*Vicia faba*), 可在其气孔道和气孔下腔观察到聚苯乙烯纳米粒子(Eichert et al., 2008)。Valletta等(2014)发现, 聚乳酸-羟基乙酸纳米粒子可以通过气孔口进入葡萄(*V. vinifera*)叶片组织。然而, 气孔的开合很大程度上取决于CO₂浓度、湿度、温度以及光照强度(Su et al., 2019)。

3 无机纳米粒子在植物中的吸收转运

农药活性成分中无机化合物占比较小, 然而纳米银(AgNPs)、铜基和TiO₂纳米粒子因其能有效抑制植物细菌和真菌的生长而被用于农业杀菌剂(Kah and Hofmann, 2014; Su et al., 2019)。

3.1 纳米银

研究发现, 纳米银可以作为预防真菌病害的杀菌剂或

是促进果实成熟的植物生长调节剂(Elmer and White, 2018)。然而, AgNPs能浸出银离子, 在生物体内累积, 对生物体产生毒性(Ratte, 1999)。因此, 研究AgNPs在植物体内的吸收和迁移具有重要意义。AgNPs可通过细胞间隙(短距离运输)和维管组织(长距离运输)在植物体内迁移(Ma et al., 2010; Miralles et al., 2012; Geisler-Lee et al., 2012, 2014)。AgNPs的吸收取决于植物细胞的渗透性和粒子的粒径及形状(Tripathi et al., 2017b)。小粒径AgNPs可以通过气孔, 大粒径AgNPs因无法进入植物细胞而被筛出(Tripathi et al., 2017c)。然而, AgNPs可以诱导新的大尺寸气孔的形成, 使大尺寸纳米粒子通过细胞壁内化进入植物细胞内(Navarro et al., 2008)。

Geisler-Lee等(2012)发现, AgNPs可以在拟南芥根尖吸收并逐渐积累, 从边缘细胞到根冠、表皮、维管柱和前端根分生区均有分布。进一步研究发现, AgNPs附着在拟南芥主根表面, 于暴露早期进入根尖, 14天后逐渐转移入根, 同时进入侧根原基和根毛。多重侧根发育后, 17天后观察到在维管组织以及从根到茎的整个植株中均有AgNPs分布。Torrent等(2020)取生菜(*Lactuca sativa* var. *ramosa*)根部经不同涂层(柠檬酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇)、不同粒径(60、75和100 nm)以及不同浓度(1、3、5、7、10和15 mg·L⁻¹) AgNPs体系处理后, 探究AgNPs在生菜体内的吸收、迁移和生物累积。结果表明, AgNPs的积累受粒径和浓度的影响, 但不受纳米粒子涂层的影响。在较高浓度下, 中性电荷和粒径大的AgNPs向芽迁移程度更明显。

AgNPs也可以通过喷施于植物叶片表面被吸收。Geisler-Lee等(2014)发现, 浸泡在含AgNPs的培养基中的拟南芥幼苗子叶气孔保卫细胞能吸收并积累AgNPs (Geisler-Lee et al., 2014)。Larue等(2014a)发现, AgNPs经叶面喷施后, 可被生菜叶片角质层有效地捕获, 并通过气孔渗透进入叶片组织。此外, 不同暴露方式下, AgNPs在植物体内的迁移状况也有所不同。Li等(2017)比较了根部暴露和叶片暴露方式下, 大豆(*Glycine max*)和水稻(*Oryza sativa*)对AgNPs的吸收情况, 结果表明, 叶片暴露方式下Ag生物积累量是根暴露的17–200倍。

3.2 铜基纳米粒子

铜基纳米粒子被广泛用于抗菌活性制剂(Anjum et

al., 2015), 作为农药可用于预防作物的各种真菌和细菌病害(Peng et al., 2015)。铜基纳米粒子对番茄(*Lycopersicon esculentum*)实腐茎点霉菌、互隔交链孢霉、尖孢镰刀菌和弯孢霉叶枯菌均表现出潜在的抗菌性, 且抗菌性高于农药多菌灵(Ouda, 2014)。

3.2.1 纳米CuO

Peng等(2015)检测了100 mg·L⁻¹纳米CuO处理水稻根部14天后在水稻体内的迁移行为。结果表明, 纳米CuO能进入根表皮、外皮层以及皮质, 最终到达内皮层, 但不能轻易通过凯氏带。此外, 该研究组利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)和能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)观察纳米CuO在玉米(*Zea mays*)体内的转运和分布。结果表明, 纳米CuO不仅存在于细胞壁内的表皮细胞, 也存在于皮质细胞的细胞间隙、细胞质以及细胞核中。说明纳米粒子可能通过质外体途径穿过表皮和皮质。纳米CuO也可以通过喷施于植物叶片表面被叶片吸收。Adhikari等(2016)发现, 在玉米叶片喷施纳米CuO (0.1 mmol·L⁻¹), 可在叶片表皮外壁上观察到电子致密沉积物, 其大小与CuO纳米粒子大致相同。此外, 将纳米CuO暴露于玉米根部, 结果显示纳米粒子沉积在根表皮细胞内, 表明纳米CuO能通过表皮细胞和皮质细胞进入植物体内。进入细胞后, 纳米粒子通过胞间连丝在细胞间迁移(Adhikari et al., 2016)。

铜的状态也会影响其在植物体内的吸收和迁移。Wang等(2016b)比较了玉米根部暴露于0.15 mg·L⁻¹ Cu²⁺、100 mg·L⁻¹纳米CuO和100 mg·L⁻¹块体CuO 14天后根部和地上部的铜生物累积量。结果表明, 100 mg·L⁻¹纳米CuO处理组根部和地上部铜含量均高于其它处理组。Shi等(2014)检测了1 000 mg·L⁻¹纳米CuO处理水培耐铜植物海州香薷(*Elsholtzia splendens*)根部后, 纳米粒子在植物体内的分布。结果表明, 叶片中铜的含量远高于同等处理的0.5 mg·L⁻¹可溶性铜和块体CuO, 也表明纳米CuO可被根吸收并迁移到叶片。

3.2.2 纳米Cu

Zhao等(2016)用10和20 mg·L⁻¹纳米Cu处理黄瓜根部7天后, 发现纳米Cu主要分布于黄瓜根部(89%–

92%), 其次是茎(8%–11%)和叶(0.2%–0.5%)。此外, 随着纳米Cu浓度的增加, $T_{\text{stem/root}}$ (茎与根中Cu浓度之比)呈增加趋势, 而 $T_{\text{leave/stem}}$ (叶与茎中Cu浓度之比)降低, 表明黄瓜类植物的茎中可保留或吸收更多的铜(Zhao et al., 2016)。

在土壤中增施不同粒径纳米Cu (60–80 nm; 小于25 nm) 65天后, 豇豆(*Vigna unguiculata*)根系铜含量随大粒径纳米Cu浓度的增加逐渐增加, 随小粒径纳米Cu浓度的增加铜的含量先增加后降低。豇豆叶片中铜的含量积累趋势与根中相似, 但叶片中的铜含量比根中低且小粒径纳米Cu (32.74%–34.45%)向叶片中的迁移率比大粒径纳米Cu (10.21%–24.44%)更为显著(Ogunkunle et al., 2018)。Tamez等(2019)在土壤中增施Kocide 3000 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、纳米Cu、纳米CuO和微米CuO, 3周后, 发现所有状态的铜均可以从西葫芦(*Cucurbita pepo*)根组织转移到植株的地上部。

3.3 二氧化钛纳米粒子

二氧化钛纳米粒子(TiO_2 NPs)是一种高效的、环境友好型光催化剂(Chen and Mao, 2007), 在农业上主要用于农药的降解或土壤修复中的污染物处理(Baruah and Dutta, 2009; Thomas et al., 2011)。 TiO_2 NPs在紫外光照下活性强, 经过修饰后具有抗真菌活性, 能降低农药的半衰期, 促进种子萌发和幼苗生长(谢寅峰和姚晓华, 2009; Gogos et al., 2012)。

Servin等(2012)研究了 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO_2 NPs处理黄瓜根部15天后在黄瓜体内的吸收和迁移。结果表明, TiO_2 NPs被根部吸收后可转运到地上部, 主要存在于根的表皮和皮质。此外, 在叶片、叶肉组织、维管系统及腺毛中也可观察到 TiO_2 NPs。

TiO_2 NPs在植物体内的迁移转运受纳米粒子的粒径影响。研究表明, 粒径小于36 nm的 TiO_2 NPs能迁移到小麦(*Triticum aestivum*)根部中柱鞘, 进而迁移到芽和叶; 36–140 nm TiO_2 NPs只能迁移转运到根部的皮质和薄壁组织; 大于140 nm TiO_2 NPs则被根部表皮细胞阻隔(Larue et al., 2012)。不同浓度以及不同作用方式也会对 TiO_2 NPs在植物体内的迁移转运产生影响。Raliya等(2015)比较了不同浓度范围(0–1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)以及不同作用方式下(气溶胶叶面喷施和土壤施药), TiO_2 NPs在番茄体内的迁移行为。

结果表明, 浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 TiO_2 NPs在番茄茎部积累较多, 且土壤施药方式下Ti的含量较高(Raliya et al., 2015)。

综上所述, 纳米银、铜基纳米粒子以及二氧化钛纳米粒子在适宜的浓度范围内使用均可作为农业杀菌剂, 其在植物体内的迁移及累积特性受粒子浓度、粒径及施药方式等因素的影响。值得注意的是, 当纳米粒子浓度超过一定范围后, 过量施用可能会对植物产生毒副作用, 并且无机纳米粒子进入植物体后也可能发生代谢溶解过程, 诱导一系列的代谢毒理反应。因此, 使用无机纳米农药时需综合考虑粒子特性、植物种类及使用条件等多种因素, 确保其合理安全使用。

4 有机纳米农药在植物中的吸收转运

大多数农药活性物质为有机化合物, 而目前关于有机纳米农药在植物中的吸收转运研究主要集中在载体包覆型载药体系上。大多数传统农药剂型的内吸特性与农药化合物本身的理化性质一致。然而, 有研究表明, 利用纳米材料对农药化合物进行负载和包覆后, 不仅可以增加难溶性活性成分的表现溶解度, 提高其稳定性, 实现农药的控制释放, 还可以改变农药的内吸行为(Kah et al., 2013)。Wang等(2018)研究了甘氨酸甲酯修饰的聚琥珀酰亚胺聚合物包覆的阿维菌素纳米粒子(AVM-PGA)在水稻叶片上的迁移和分布。经AVM-PGA处理叶片后, 在水稻的茎和叶中均可检测到阿维菌素, 而未包覆的裸药处理组中, 只能在水稻叶片上检测到少量阿维菌素, 其它部位未检测到。表明使用PGA负载阿维菌素可以促进其在水稻植株不同部位(茎部、近端叶、远端叶和处理叶片)的迁移, 即纳米载体能改善非内吸性农药的吸收和迁移特性。

近年来, 介孔二氧化硅(SiO_2)载药粒子备受关注, 其具有成本低、环境相容性好、比表面积大、孔径可调及负载能力高等优点, 并且通过表面修饰可以实现活性化合物的控制释放(Popat et al., 2011; 何顺等, 2016)。Zhao等(2018b)研究表明, 螺虫乙酯(spirotetramat)-介孔二氧化硅纳米粒子可以从黄瓜表皮进入处理组叶片内, 进而迁移到叶柄和茎, 最后运输到根等其它部位。剂量转移研究表明, 螺虫乙酯分布于处理组下方叶片及根部, 上方叶片较下方叶片含量少,

即螺虫乙酯能向上及向下迁移, 但倾向于向下迁移(图2)。与传统剂型相比, 使用介孔二氧化硅作为农药载体能增加螺虫乙酯剂量转移2–3倍, 表明介孔二氧化硅可以增强农药在植物体内的剂量传递。

介孔二氧化硅纳米粒子可以通过共质体和质外体途径进入根, 随后通过木质部输导组织进入茎叶等进行迁移(Sun et al., 2014)。农药在其包覆作用下将随载体共同转运和迁移, 从而影响农药本身的剂量转移特性。Zhao等(2018a)研究表明, 与市售咪鲜胺(prochloraz)悬浮剂相比, 咪鲜胺-介孔二氧化硅纳米粒子在黄瓜叶片和根部的吸收迁移性能更佳。

除二氧化硅载药体系外, Bombo等(2019)研究了聚己内酯包覆的莠去津(atrazine)纳米粒子在芥菜(*B. juncea*)叶上的吸收与渗透行为。结果表明, 导管分子

以及完整的叶肉细胞中均可观察到莠去津-聚己内酯纳米粒子。纳米粒子主要从排水器的气孔渗透到叶肉组织, 通过维管组织进入细胞内释放活性物质使叶绿体降解, 进而发挥除草效果。Tong等(2017)研究了单甲醚聚乙二醇-聚乳酸-羟基乙酸共聚物(mPEG-PLGA)负载异丙甲草胺(metolachlor)的纳米粒子在水稻体内的迁移分布。结果表明, 花青素5荧光染料(Cy5)负载于纳米粒子上可在根部观察到明显的荧光信号。mPEG-PLGA纳米粒子增强了疏水性异丙甲草胺的水溶性, 且Cy5标记的纳米粒子可能通过质外体途径内化进入植物体内。

载药体系的结构及性质影响纳米农药在植物体内的渗透和迁移。Nguyen等(2016)以玉米油(液体脂质)和蜂蜡(固体脂质)为原料, 以尼罗红为荧光活性成分构建了3种表观相似(粒径、多分散系数以及zeta电位)的脂质纳米剂型, 即脂基纳米乳(NE)、固体脂质纳米粒(SLN)、纳米脂质载体(NLC), 并研究了这3种纳米剂型在大豆根部的渗透和迁移行为(Nguyen et al., 2016)。结果表明, NE仅需1天就可以渗透到根的中心位置, 并向上运输到茎的4 cm位置, 而SLN和NLC分别需要6和3天才能达到同样的效果, 即NE渗透进入根部及向上转运的速度更快, 其原因可能在于脂基纳米乳的流动性相对较高。

综上所述, 有机纳米农药包括载体包覆型和非载体包覆型。载体包覆型传递与释放系统的优点是介孔二氧化硅等纳米载体在植物体内具有良好的迁移能力, 可以有效地提高非内吸性农药在植物中的吸收和迁移效率, 从而提高农药有效利用率。非载体包覆型纳米农药中活性成分与载体处于分离状态, 其在植物体内的吸收迁移研究相对较少, 需进一步明确该类型纳米农药在植物体内迁移转运的影响因素及相关机制。

5 研究纳米农药在植物中的吸收转运分析方法

纳米农药在植物体内的迁移转运研究方法包括定性及定量分析。定性分析主要利用同位素示踪法和荧光标记法等, 并借助荧光显微镜、共聚焦显微镜、透射电镜、光热显微镜和原子力显微镜等显微技术实现其在植物体内的可视化, 观察其在植物体内的吸收迁移

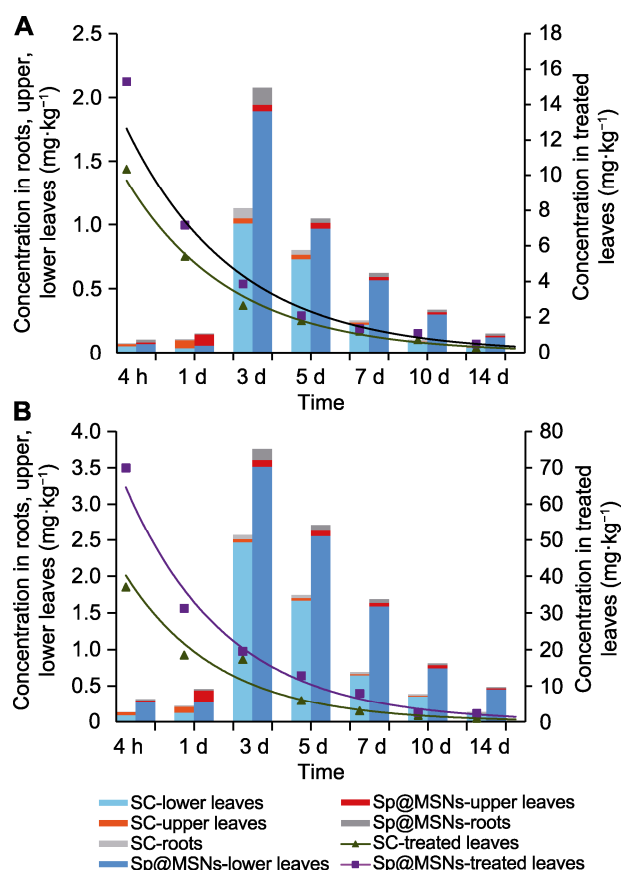


图2 在200 (A)和1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B)剂量浓度下, 螺虫乙酯在黄瓜植株不同部位的浓度水平(Zhao et al., 2018b)

Figure 2 Concentration levels of spirotetramat in different parts of cucumber plants under corresponding dose concentrations of 200 (A) and 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) (Zhao et al., 2018b)

路径(王润生等, 2018)。定量分析主要利用高效液相色谱法(HPLC)、高效液相串联质谱法(HPLC-MS)以及电感耦合等离子体质谱法等将各植物组织部位农药有效成分的含量进行量化, 从而获得其在植物体内的转运和累积特性。

5.1 迁移指标

根据纳米农药的不同作用方式, 可以选用不同迁移指标衡量其在植物体内的迁移水平。

5.1.1 根部迁移指标

根部浓度因子(root concentration factor, RCF)用于描述植物根系从土壤中吸收农药的能力, 即:

$$RCF = C_{\text{root}} / C_{\text{soil}}$$

其中, C_{root} 和 C_{soil} 分别为植物根和土壤干重中农药浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。RCF值大于1表示该化合物从土壤进入植物根系的能力较强(Gao et al., 2000; Ge et al., 2017)。

根部迁移因子(root translocation factor, TF_{root})用于评估农药从根迁移到茎叶的能力, 定义为:

$$TF_{\text{root}} = C_{\text{shoot}} / C_{\text{root}}$$

其中, C_{shoot} 和 C_{root} 分别为化合物在植物叶和根中的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。TF_{root}值大于1表示化合物从植物根到枝叶的迁移能力较强(Ge et al., 2016)。

Ge等(2016)比较了不同浓度毒死蜱(chlorpyrifos)以灌根方式作用于白菜(*Brassica rapa* var. *glabra*)和生菜5天后, 毒死蜱在2种蔬菜中的 TF_{root} 。结果表明, 当浓度较低时, 白菜和生菜 TF_{root} 无显著差异, 表明低浓度下毒死蜱在白菜和生菜中从根迁移到叶的能力相当。当浓度较高时, 白菜的 TF_{root} 高于生菜, 表明白菜在高浓度毒死蜱处理下从根向叶的转运能力更强。

5.1.2 叶部迁移指标

叶片迁移因子(foliage translocation factor, TF_{foliage})为:

$$TF_{\text{foliage}} = C_{\text{root}} / C_{\text{shoot}}$$

其中, C_{root} 和 C_{shoot} 分别为化合物在植物根和茎叶中的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。TF_{foliage}值大于1表示化合物从植物枝叶到根的迁移能力较强(Gao et al., 2000; Ge et al., 2017)。

Wu等(2019)研究了吡虫啉(imidacloprid)、噻虫

脒(acetamiprid)和噻虫嗪(thiamethoxam)在棉花(*Gossypium* spp.)不同部位的吸收、代谢和降解。

TF_{foliage}约为0.004, 表明叶面施药方式下, 3种农药基本没有从地上部迁移到地下部。

5.2 同位素示踪法

同位素示踪法是利用同位素对纳米粒子进行标记和追踪的一种灵敏技术(Nath et al., 2018)。利用同位素示踪技术结合扫描电子显微镜和能量色散光谱, 能够直观地确定农药在植物体内的分布情况。Alsayeda等(2008)将 ^{14}C 标记的吡虫啉添加于土壤后培养番茄, 然后对其叶片和果实进行吡虫啉总放射性和代谢物分析。结果表明, 近85%的放射性物质转移到地上部, 而在根中只检测到少量的放射性物质, 且放射性浓度从下叶到上叶呈下降趋势。Davis等(2017)利用放射性同位素标记Cu纳米粒子, 以无创方式跟踪和量化生菜幼苗体内的Cu纳米粒子的转运和积累。结果发现, ^{64}Cu 纳米粒子出现在子叶中, 表明大部分放射性 ^{64}Cu 纳米粒子存在于根部较低位置, 且纳米粒子可以沿根组织向上运输到根轴, 随后迁移到地上部。

5.3 荧光标记法

荧光标记技术是追踪外源性物质在植物体内的吸收、转运和分布的常用方法(Wang et al., 2014), 具有灵敏度高、对比度强、染色容易和分析方法标准等优点(Campos et al., 2016)。其在纳米农药中的应用是将荧光染料包封于纳米载体中, 再借助荧光显微镜实现纳米粒子在植物体内的可视化。常见的荧光染料有尼罗红、异硫氰酸荧光素和罗丹明B等。Zhao等(2017, 2018a, 2018b)用异硫氰酸荧光素标记咪鲜胺-介孔二氧化硅纳米粒子、螺虫乙酯-介孔硅纳米粒子以及噻霉胺(pyrimethanil)-介孔硅纳米粒子体系, 并研究其在黄瓜体内的迁移和分布。Bombo等(2019)利用罗丹明B磺酰氯标记研究了莠去津-聚己内酯纳米粒子在芥菜中的迁移转运。

5.4 表面增强拉曼光谱

表面增强拉曼光谱法(SERS)是将拉曼光谱和纳米技术相结合, 监测农药在植物体内动态分布状况的一种方法, 是探测界面特性、分子间相互作用和分子结构的一种高灵敏度的分析检测技术(Hou et al., 2017;

王世芳等, 2019)。相较于色谱技术, SERS能实现更低检测限的农药含量测定, 并且操作简单, 检测速度快, 可以实现原位取样而对植物无侵害性。近年来, 研究主要集中于利用SERS实时监测农药在植物体内的渗透和迁移行为(Yang et al., 2016b; Hou et al., 2017)。Yang等(2019)利用SERS研究了不同浓度噻苯咪唑(thiabendazole)添加于水培营养液和土壤后在番茄根部和其它组织(包括叶片和花朵)的迁移和分布。结果表明, 农药信号首先出现在最低叶的中脉, 然后向叶片边缘移动。随着施药浓度的增加, 检测信号所需的时间减少。

5.5 色谱分析方法

5.5.1 高效液相色谱法

高效液相色谱(HPLC)法是测定植物中农药含量的常用方法, 具有高灵敏度和高选择性等优点。Wang等(2018)利用HPLC测定了PGA包覆的阿维菌素纳米粒子在水稻根、茎及叶部的含量。Ge等(2017)利用HPLC测定了吡虫啉、噻虫嗪和苯醚甲环唑(difenoconazole)添加于土壤后在水稻植株中的吸收和转运。

5.5.2 高效液相色谱串联质谱

高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS)是以液相色谱作为分离系统, 质谱为检测系统, 将分离与检测联结起来的一种新型技术, 具有分析范围广、灵敏度高、检测限低和分析快等特点(曹海微, 2014)。Zhu等(2018)利用HPLC-MS测定了介孔二氧化硅纳米粒子包覆的氰菌胺(fenoxanil)暴露于水稻根部后, 根部、茎部、叶片、土壤以及水中氰菌胺的含量。Zhao等(2017)利用HPLC-MS研究了噻霉胺-介孔二氧化硅纳米粒子在黄瓜叶片上的迁移和分布。结果表明, 噻霉胺-介孔二氧化硅纳米粒子在黄瓜植株中可能更倾向于向上迁移。

5.6 其它方法

除上述方法外, Servin等(2012)使用X射线吸收光谱(XAS)和X射线荧光光谱(XRF)研究了TiO₂ NPs在黄瓜中的吸收和迁移。Wang等(2012)结合透射电子显微镜、选区电子衍射以及能量色散光谱研究了纳米Cu在玉米体内的迁移和分布。Ogunkunle等(2018)通过

火焰原子吸收光谱法研究了Cu纳米粒子在豇豆中的积累。Nguyen等(2014)使用水平扫描多重深度图像技术结合植物自身荧光移除技术研究了纳米载体在红辣椒(*Capsicum annuum*)叶片上的渗透行为。电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS)是研究无机纳米农药在植物体内吸收和迁移的常用方法(Nguyen et al., 2014)。Nath等(2019)利用ICP-MS分别测定了土壤和水培溶液中添加同位素标记的¹⁰⁷Ag、⁶⁵Cu、⁷⁰ZnO纳米粒子后, 其在拟南芥、番茄、芦苇(*Phragmites australis*)根部和地上部的含量。未来在同时实现定性和定量分析纳米农药在植物体内的迁移转运的基础上, 应更聚焦于简单、快速、低成本及无损检测方法, 为纳米农药的开发、应用及农产品的质量监测提供有利的技术保障。

6 纳米农药的生物安全性

纳米农药以灌根或叶面喷施方式作用于植物不同部位, 经植物吸收、迁移和转运, 最终分布于植物的不同组织器官。残留于植物体表或体内的纳米农药有可能会对作物、农产品和生态系统产生不利影响(Masciangioli and Zhang, 2003)。因此, 对于纳米农药与植物相互作用的研究不应局限于纳米农药在植物体内迁移路径及作用机制, 还应对其在植物体内的动态消解、残留行为及毒理学进行深入研究。

农药纳米粒子对植物的毒理学效应主要取决于纳米粒子的性质(化学结构、表面积、粒径和界面性质)、植物种类和年龄、暴露时间和浓度等(Ma et al., 2010; Zhao et al., 2018c)。Lee等(2008)将绿豆(*Vigna radiata*)和小麦幼苗的培养液暴露于铜纳米粒子中, 两者幼苗生长的中位有效浓度(EC₅₀)分别为335和570 mg·kg⁻¹, 即绿豆比小麦对Cu NPs更敏感。Stampoulis等(2009)研究表明, 银的植物毒性具有剂量依赖性。暴露在1 000和500 mg·kg⁻¹的银纳米粒子中, 西葫芦的生物量比水对照组减少71%, 而暴露于100 mg·kg⁻¹或更低浓度的Ag纳米粒子中对西葫芦生物量没有显著影响。Zhao等(2017, 2018a)利用介孔二氧化硅包覆的咪鲜胺和噻霉胺纳米粒子处理黄瓜植株, 最终在可食用黄瓜体内检测到的农药残留量均低于国际最大残留限量值, 表明纳米粒子的使用并不会增大残留风险。Liang等(2018b)构建的铜修饰的阿

维菌素-壳寡糖纳米粒子不仅增强了水稻对稻瘟病的抗性,而且有效促进了水稻生长。纳米农药的提质增效效益可有效降低农药的使用量,是克服农药对非靶标植物毒性和环境污染的重要途径(Kumar et al., 2019)。

7 前景与展望

2019年4月,国际纯粹与应用化学联合会首次公布了未来将改变世界的十大化学新兴技术,其中纳米农药居首。我国也将纳米药物列入国家《农业绿色发展技术导则》。利用纳米技术创制高效、安全、低残留的纳米农药已成为绿色农药创新发展的必然趋势。揭示纳米农药在植物中的吸收与转运特征,阐明纳米农药与植物的互作方式,可为高效绿色的纳米载药系统的优化设计、纳米农药提质增效机制及其环境效应与毒理学研究奠定理论基础,对提高农药在植物保护中的有效利用率、降低残留污染及建立合理的施药方式具有重要意义(Wibowo et al., 2014; Athanassiou et al., 2018; Yan et al., 2019)。然而,目前研究纳米农药在植物体内的吸收与转运存在一定的困难。首先,在测定植物体内纳米农药含量时,基于样品种类的多样性、样品基质的复杂性以及农药活性成分含量的痕量性,样品的前处理技术至关重要。目前,较为新型的方法有固相萃取法、QuEChERS和凝胶渗透色谱等(郑永权, 2013)。其次,农药进入植物体内后,与植物间的互作机制较为复杂,其有效成分会在植物体内发生降解代谢等一系列生物化学过程,导致有效成分的含量在植物体内呈动态变化,增加了检测难度。因此,需要多种手段联合使用、发展新型检测技术来提高药物动态测量的准确性,或者建立数学模型来模拟纳米农药在植物体内的动态消解过程,从而更加精准地分析纳米农药的吸收迁移行为。

参考文献

- 曹海微 (2014). 高效液相色谱-质谱联用技术测定食品中有害物质残留分析方法的研究. 硕士论文. 长春: 吉林大学. pp. 1–92.
- 陈娟妮, 蔡璘, 李石力, 杨亮, 丁伟 (2019). 纳米技术在植物病害防控中应用的研究进展. 植物保护学报 **46**, 142–150.
- 何顺, 高云昊, 万虎, 马洪菊, 李建洪 (2016). 基于介孔二氧化硅纳米粒子的农药可控释放研究进展. 农药学报 **18**, 416–423.
- 李云桂 (2011). 典型有机污染物在植物角质层上的吸附行为与跨膜过程. 博士论文. 杭州: 浙江大学. pp. 1–130.
- 刘支前 (1992). 除草剂在植物体内的传导机理. 植物生理学通讯 **28**, 226–229.
- 钱玲 (2005). 环境化学物的生殖毒性研究进展. 环境与职业医学 **22**, 167–171.
- 陶琦 (2017). 质外体途径在超积累植物东南景天镉吸收与运输中的作用及其调控机制. 博士论文. 杭州: 浙江大学. pp. 1–148.
- 王润生, 刘义灏, 毛克亚 (2018). 磁性纳米颗粒细胞内吞评价方法研究及进展. 中国组织工程研究 **22**, 2921–2926.
- 王世芳, 韩平, 刘珊珊, 罗娜 (2019). 表面增强拉曼散射基底的制备及其在农药残留检测中的应用. 食品安全质量检测学报 **10**, 394–399.
- 谢寅峰, 姚晓华 (2009). 纳米TiO₂对油松种子萌发及幼苗生长生理的影响. 西北植物学报 **29**, 2013–2018.
- 姚安庆, 杨健 (2012). 农药在植物体内的传导方式和农药传导生物学. 中国植保导刊 **32**, 14–18, 22.
- 张红霞, 袁凤辉, 关德新, 王安志, 吴家兵, 金昌杰 (2017). 维管植物木质部水分传输过程的影响因素及研究进展. 生态学杂志 **36**, 3281–3288.
- 郑永权 (2013). 农药残留研究进展与展望. 植物保护 **39**, 90–98.
- Adhikari T, Sarkar D, Mashayekhi H, Xing BS (2016). Growth and enzymatic activity of maize (*Zea mays* L.) plant: solution culture test for copper dioxide nano particles. *J Plant Nutr* **39**, 99–105.
- Alsayeda H, Pascal-Lorber S, Nallanthigal C, Debrauwer L, Laurent F (2008). Transfer of the insecticide [¹⁴C] imidacloprid from soil to tomato plants. *Environ Chem Lett* **6**, 229–234.
- Anjum NA, Adam V, Kizek R, Duarte AC, Pereira E, Iqbal M, Lukatkin AS, Ahmad I (2015). Nanoscale copper in the soil-plant system-toxicity and underlying potential mechanisms. *Environ Res* **138**, 306–325.
- Anjum NA, Rodrigo MAM, Moulick A, Heger Z, Kopel P, Zítka O, Adam V, Lukatkin AS, Duarte AC, Pereira E, Kizek R (2016). Transport phenomena of nanoparticles in plants and animals/humans. *Environ Res* **151**, 233–243.
- Aslani F, Bagheri S, Julkapli NM, Juraimi AS, Hashemi FSG, Baghdadi A (2014). Effects of engineered nanomaterials on plants growth: an overview. *Sci World J* **2014**, 641759.

- Athanassiou CG, Kavallieratos NG, Benelli G, Losic D, Rani PU, Desneux N** (2018). Nanoparticles for pest control: current status and future perspectives. *J Pest Sci* **91**, 1–15.
- Aubert T, Burel A, Esnault MA, Cordier S, Grasset F, Cabello-Hurtado F** (2012). Root uptake and phytotoxicity of nanosized molybdenum octahedral clusters. *J Hazard Mater* **219–222**, 111–118.
- Avellan A, Yun J, Zhang YL, Spielman-Sun E, Unrine JM, Thieme J, Li JR, Lombi E, Bland G, Lowry GV** (2019). Nanoparticle size and coating chemistry control foliar uptake pathways, translocation, and leaf-to-rhizosphere transport in wheat. *ACS Nano* **13**, 5291–5305.
- Baruah S, Dutta J** (2009). Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review. *Environ Chem Lett* **7**, 191–204.
- Bombo AB, Pereira AES, Lusa MG, de Medeiros Oliveira E, de Oliveira JL, Campos EVR, de Jesus MB, Oliveira HC, Fraceto LF, Mayer JLS** (2019). A mechanistic view of interactions of a nanoherbicide with target organism. *J Agric Food Chem* **67**, 4453–4462.
- Buchholz A** (2006). Characterization of the diffusion of non-electrolytes across plant cuticles: properties of the lipophilic pathway. *J Exp Bot* **57**, 2501–2513.
- Campos EVR, Oliveira JL, Zavala-Betancourt SA, Ledezma AS, Arias E, Moggio I, Romero J, Fraceto LF** (2016). Development of stained polymeric nanocapsules loaded with model drugs: use of a fluorescent poly (phenyleneethynylene). *Colloids Surf B Biointerfaces* **147**, 442–449.
- Carpita N, Sabulase D, Montezinos D, Delmer DP** (1979). Determination of the pore size of cell walls of living plant cells. *Science* **205**, 1144–1147.
- Chen XB, Mao SS** (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev* **107**, 2891–2959.
- Conway JR, Adeleye AS, Gardea-Torresdey J, Keller AA** (2015). Aggregation, dissolution, and transformation of copper nanoparticles in natural waters. *Environ Sci Technol* **49**, 2749–2756.
- Cui B, Feng L, Wang CX, Yang DS, Yu ML, Zeng ZH, Wang Y, Sun CJ, Zhao X, Cui HX** (2016). Stability and biological activity evaluation of chlorantraniliprole solid nanodispersions prepared by high pressure homogenization. *PLoS One* **11**, e0160877.
- Davis RA, Rippner DA, Hausner SH, Parikh SJ, McElrone AJ, Sutcliffe JL** (2017). *In vivo* tracking of copper-64 radiolabeled nanoparticles in *Lactuca sativa*. *Environ Sci Technol* **51**, 12537–12546.
- Dawkar VV, Chikate YR, Lomate PR, Dholakia BB, Gupta VS, Giri AP** (2013). Molecular insights into resistance mechanisms of lepidopteran insect pests against toxicants. *J Proteome Res* **12**, 4727–4737.
- de la Rosa G, García-Castañeda C, Vázquez-Núñez E, Alonso-Castro AJ, Basurto-Islas G, Mendoza Á, Cruz-Jiménez G, Molina C** (2017). Physiological and biochemical response of plants to engineered NMs: implications on future design. *Plant Physiol Biochem* **110**, 226–235.
- Deng YH, Zhao HJ, Qian Y, Lü L, Wang BB, Qiu XQ** (2016). Hollow lignin azo colloids encapsulated avermectin with high anti-photolysis and controlled release performance. *Ind Crops Prod* **87**, 191–197.
- Deng YQ, White JC, Xing BS** (2014). Interactions between engineered nanomaterials and agricultural crops: implications for food safety. *J Zhejiang Univ Sci A* **15**, 552–572.
- Driscoll SP, Prins A, Olmos E, Kunert KJ, Foyer CH** (2006). Specification of adaxial and abaxial stomata, epidermal structure and photosynthesis to CO₂ enrichment in maize leaves. *J Exp Bot* **57**, 381–390.
- Duhan JS, Kumar R, Kumar N, Kaur P, Nehra K, Duhan S** (2017). Nanotechnology: the new perspective in precision agriculture. *Biotechnol Rep* **15**, 11–23.
- Eichert T, Goldbach HE** (2008). Equivalent pore radii of hydrophilic foliar uptake routes in stomatous and astomatous leaf surfaces—further evidence for a stomatal pathway. *Physiol Plant* **132**, 491–502.
- Eichert T, Kurtz A, Steiner U, Goldbach HE** (2008). Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles. *Physiol Plant* **134**, 151–160.
- Elmer W, White JC** (2018). The future of nanotechnology in plant pathology. *Annu Rev Phytopathol* **56**, 111–133.
- Gao JP, Garrison AW, Hoehamer C, Mazur CS, Lee WN** (2000). Uptake and phytotransformation of organophosphorus pesticides by axenically cultivated aquatic plants. *J Agric Food Chem* **48**, 6114–6120.
- Ge J, Cui K, Yan HQ, Li Y, Chai YY, Liu XJ, Cheng JF, Yu XY** (2017). Uptake and translocation of imidacloprid, thiamethoxam and difenoconazole in rice plants. *Environ Pollut* **226**, 479–485.
- Ge J, Lu MX, Wang DL, Zhang ZY, Liu XJ, Yu XY** (2016). Dissipation and distribution of chlorpyrifos in selected vegetables through foliage and root uptake. *Chemosphere*

- re **144**, 201–206.
- Geisler-Lee J, Brooks M, Gerfen JR, Wang Q, Fotis C, Sparer A, Ma XM, Berg RH, Geisler M** (2014). Reproductive toxicity and life history study of silver nanoparticle effect, uptake and transport in *Arabidopsis thaliana*. *Nanomaterials* **4**, 301–318.
- Geisler-Lee J, Wang Q, Yao Y, Zhang W, Geisler M, Li KG, Huang Y, Chen YS, Kolmakov A, Ma XM** (2012). Phytotoxicity, accumulation and transport of silver nanoparticles by *Arabidopsis thaliana*. *Nanotoxicology* **7**, 323–337.
- Gogos A, Knauer K, Bucheli TD** (2012). Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities. *J Agric Food Chem* **60**, 9781–9792.
- Guan WX, Tang LM, Wang Y, Cui HX** (2018). Fabrication of an effective avermectin nanoemulsion using a cleavable succinic ester emulsifier. *J Agric Food Chem* **66**, 7568–7576.
- Hischemöller A, Nordmann J, Ptacek P, Mummenhoff K, Haase M** (2009). *In vivo* imaging of the uptake of upconversion nanoparticles by plant roots. *J Biomed Nanotechnol* **5**, 278–284.
- Hose E, Clarkson DT, Steudle E, Schreiber L, Hartung W** (2001). The exodermis: a variable apoplastic barrier. *J Exp Bot* **52**, 2245–2264.
- Hou RY, Tong MM, Gao WJ, Wang L, Yang TX, He LL** (2017). Investigation of degradation and penetration behaviors of dimethoate on and in spinach leaves using *in situ* SERS and LC-MS. *Food Chem* **237**, 305–311.
- Jansen S, Choat B, Pleters A** (2009). Morphological variation of intervessel pit membranes and implications to xylem function in angiosperms. *Am J Bot* **96**, 409–419.
- Judy JD, Bertsch PM** (2014). Bioavailability, toxicity, and fate of manufactured nanomaterials in terrestrial ecosystems. *Adv Agron* **123**, 1–64.
- Judy JD, Unrine JM, Rao W, Wirick S, Bertsch PM** (2012). Bioavailability of gold nanomaterials to plants: importance of particle size and surface coating. *Environ Sci Technol* **46**, 8467–8474.
- Kah M, Beulke S, Tiede K, Hofmann T** (2013). Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling. *Crit Rev Environ Sci Technol* **43**, 1823–1867.
- Kah M, Hofmann T** (2014). Nanopesticide research: current trends and future priorities. *Environ Int* **63**, 224–235.
- Knowles A** (2007). Recent developments of safer formulations of agrochemicals. *Environmentalist* **28**, 35–44.
- Kumar S, Chauhan N, Gopal M, Kumar R, Dilbaghi N** (2015). Development and evaluation of alginate-chitosan nanocapsules for controlled release of acetamiprid. *Int J Biol Macromol* **81**, 631–637.
- Kumar S, Nehra M, Dilbaghi N, Marrazza G, Hassan AA, Kim KH** (2019). Nano-based smart pesticide formulations: emerging opportunities for agriculture. *J Control Release* **294**, 131–153.
- Kurepa J, Paunesku T, Vogt S, Arora H, Rabatic BM, Lu JJ, Wanzer MB, Woloschak GE, Smalle JA** (2010). Uptake and distribution of ultrasmall anatase TiO₂ alizarin red S nanoconjugates in *Arabidopsis thaliana*. *Nano Lett* **10**, 2296–2302.
- Larue C, Castillo-Michel H, Sobanska S, Cécillon L, Bureau S, Barthès V, Ouerdane L, Carrière M, Sarret G** (2014a). Foliar exposure of the crop *Lactuca sativa* to silver nanoparticles: evidence for internalization and changes in Ag speciation. *J Hazard Mater* **264**, 98–106.
- Larue C, Castillo-Michel H, Sobanska S, Trcera N, Sorrieu S, Cécillon L, Ouerdane L, Legros S, Sarret G** (2014b). Fate of pristine TiO₂ nanoparticles and aged paint-containing TiO₂ nanoparticles in lettuce crop after foliar exposure. *J Hazard Mater* **273**, 17–26.
- Larue C, Laurette J, Herlin-Boime N, Khodja H, Fayard B, Flank AM, Brisset F, Carrière M** (2012). Accumulation, translocation and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat (*Triticum aestivum* spp.): influence of diameter and crystal phase. *Sci Total Environ* **431**, 197–208.
- Lead JR, Batley GE, Alvarez PJJ, Croteau MN, Handy RD, McLaughlin MJ, Judy JD, Schirmer K** (2018). Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects—an updated review. *Environ Toxicol Chem* **37**, 2029–2063.
- Lee WM, An YJ, Yoon H, Kweon HS** (2008). Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum aestivum*): plant agar test for water-insoluble nanoparticles. *Environ Toxicol Chem* **27**, 1915–1921.
- Li CC, Dang F, Li M, Zhu M, Zhong H, Hintelmann H, Zhou DM** (2017). Effects of exposure pathways on the accumulation and phytotoxicity of silver nanoparticles in soybean and rice. *Nanotoxicology* **11**, 699–709.
- Liang J, Yu ML, Guo LY, Cui B, Zhao X, Sun CJ, Wang Y, Liu GQ, Cui HX, Zeng ZH** (2018a). Bioinspired development of P(St-MAA)-Avermectin nanoparticles with high affinity for foliage to enhance folia retention. *J Agric Food*

- Chem* **66**, 6578–6584.
- Liang WL, Yu AX, Wang GD, Zheng F, Hu PT, Jia JL, Xu HH** (2018b). A novel water-based chitosan-La pesticide nanocarrier enhancing defense responses in rice (*Oryza sativa* L.) growth. *Carbohydr Polym* **199**, 437–444.
- Liu Y, Wei FL, Wang YY, Zhu GN** (2011). Studies on the formation of bifenthrin oil-in-water nano-emulsions prepared with mixed surfactants. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **389**, 90–96.
- Lossbroek TG, den Ouden H** (1988). Tests with a solid solution of permethrin in a degradable polymer formulation as stomach and contact poison on *Mamestra brassicae* (Lep., Noctuidae) and *Calandra granaria* (Col., Curculionidae). *J Appl Entomol* **105**, 355–359.
- Lucas WJ, Lee JY** (2004). Plasmodesmata as a supracellular control network in plants. *Nat Rev Mol Cell Biol* **5**, 712–726.
- Ma XM, Geiser-Lee J, Deng Y, Kolmakov A** (2010). Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: phytotoxicity, uptake and accumulation. *Sci Total Environ* **408**, 3053–3061.
- Masciangioli T, Zhang WX** (2003). Peer reviewed: environmental technologies at the nanoscale. *Environ Sci Technol* **37**, 102A–108A.
- Miralles P, Church TL, Harris AT** (2012). Toxicity, uptake, and translocation of engineered nanomaterials in vascular plants. *Environ Sci Technol* **46**, 9224–9239.
- Monreal CM, DeRosa M, Mallubhotla SC, Bindraban PS, Dimkpa C** (2016). Nanotechnologies for increasing the crop use efficiency of fertilizer-micronutrients. *Biol Fertil Soils* **52**, 423–437.
- Müller RH, Peters K** (1998). Nanosuspensions for the formulation of poorly soluble drugs: I. Preparation by a size-reduction technique. *Int J Pharm* **160**, 229–237.
- Nair R, Varghese SH, Nair BG, Maekawa T, Yoshida Y, Kumar DS** (2010). Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant Sci* **179**, 154–163.
- Nath J, Dror I, Landa P, Motkova K, Vanek T, Berkowitz B** (2019). Isotopic labelling for sensitive detection of nanoparticle uptake and translocation in plants from hydroponic medium and soil. *Environ Chem* **16**, 391–400.
- Nath J, Dror I, Landa P, Vanek T, Kaplan-Ashiri I, Berkowitz B** (2018). Synthesis and characterization of isotopically-labeled silver, copper and zinc oxide nanoparticles for tracing studies in plants. *Environ Pollut* **242**, 1827–1837.
- Navarro E, Baun A, Behra R, Hartmann NB, Filser J, Miao AJ, Quigg A, Santschi PH, Sigg L** (2008). Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology* **17**, 372–386.
- Nguyen MH, Lee JS, Hwang IC, Park HJ** (2014). Evaluation of penetration of nanocarriers into red pepper leaf using confocal laser scanning microscopy. *Crop Prot* **66**, 61–66.
- Nguyen MH, Nguyen THN, Hwang IC, Bui CB, Park HJ** (2016). Effects of the physical state of nanocarriers on their penetration into the root and upward transportation to the stem of soybean plants using confocal laser scanning microscopy. *Crop Prot* **87**, 25–30.
- Ogunkunle CO, Jimoh MA, Asogwa NT, Viswanathan K, Vishwakarma V, Fatoba PO** (2018). Effects of manufactured nano-copper on copper uptake, bioaccumulation and enzyme activities in cowpea grown on soil substrate. *Ecotox Environ Safe* **155**, 86–93.
- Ouda SM** (2014). Antifungal activity of silver and copper nanoparticles on two plant pathogens, *Alternaria alternata* and *Botrytis cinerea*. *Res J Microbiol* **9**, 34–42.
- Palocci C, Valletta A, Chronopoulou L, Donati L, Bramosanti M, Brasili E, Baldan B, Pasqua G** (2017). Endocytic pathways involved in PLGA nanoparticle uptake by grapevine cells and role of cell wall and membrane in size selection. *Plant Cell Rep* **36**, 1917–1928.
- Pan ZZ, Cui B, Zeng ZH, Feng L, Liu GQ, Cui HX, Pan HY** (2015). Lambda-cyhalothrin nanosuspension prepared by the melt emulsification-high pressure homogenization method. *J Nanomater* **2015**, 123496.
- Peng C, Duan DC, Xu C, Chen YS, Sun LJ, Zhang H, Yuan XF, Zheng LR, Yang YQ, Yang JJ, Zhen XJ, Chen YX, Shi JY** (2015). Translocation and biotransformation of CuO nanoparticles in rice (*Oryza sativa* L.) plants. *Environ Pollut* **197**, 99–107.
- Pereira AES, Grillo R, Mello NFS, Rosa AH, Fraceto LF** (2014). Application of poly (epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. *J Hazard Mater* **268**, 207–215.
- Péret B, De Rybel B, Casimiro I, Benková E, Swarup R, Laplaze L, Beeckman T, Bennett MJ** (2009). *Arabidopsis* lateral root development: an emerging story. *Trends Plant Sci* **14**, 399–408.
- Popat A, Hartono SB, Stahr F, Liu J, Qiao SZ, Lu GQM** (2011). Mesoporous silica nanoparticles for bioadsorption, enzyme immobilisation, and delivery carriers. *Nanoscale* **3**, 2801–2818.

- Prasad A, Astete CE, Bodoki AE, Windham M, Bodoki E, Sabliov CM** (2018). Zein nanoparticles uptake and translocation in hydroponically grown sugar cane plants. *J Agric Food Chem* **66**, 6544–6551.
- Raliya R, Nair R, Chavalmane S, Wang WN, Biswas P** (2015). Mechanistic evaluation of translocation and physiological impact of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on the tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plant. *Metallomics* **7**, 1584–1594.
- Raliya R, Saharan V, Dimkpa C, Biswas P** (2018). Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: current state and future perspectives. *J Agric Food Chem* **66**, 6487–6503.
- Ratte HT** (1999). Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environ Toxicol Chem* **18**, 89–108.
- Rico CM, Majumdar S, Duarte-Gardea M, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL** (2011). Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain. *J Agric Food Chem* **59**, 3485–3498.
- Rudall PJ, Bateman RM** (2019). Leaf surface development and the plant fossil record: stomatal patterning in Bennettiales. *Biol Rev* **94**, 1179–1194.
- Sanzari I, Leone A, Ambrosone A** (2019). Nanotechnology in plant science: to make a long story short. *Front Bioeng Biotech* **7**, 120.
- Sarkar DJ, Singh A** (2017). Base triggered release of insecticide from bentonite reinforced citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel composites. *Carbohydr Polym* **156**, 303–311.
- Schwab F, Zhai GS, Kern M, Turner A, Schnoor JL, Wiesner MR** (2016). Barriers, pathways and processes for uptake, translocation and accumulation of nanomaterials in plants—critical review. *Nanotoxicology* **10**, 257–278.
- Servin AD, Castillo-Michel H, Hernandez-Viezcás JA, Diaz BC, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL** (2012). Synchrotron Micro-XRF and Micro-XANES confirmation of the uptake and translocation of TiO₂ nanoparticles in cucumber (*Cucumis sativus*) plants. *Environ Sci Technol* **46**, 7637–7643.
- Shi JY, Peng C, Yang YQ, Yang JJ, Zhang H, Yuan XF, Chen YX, Hu TD** (2014). Phytotoxicity and accumulation of copper oxide nanoparticles to the Cu-tolerant plant *Elsholtzia splendens*. *Nanotoxicology* **8**, 179–188.
- Song SJ, Wang YL, Xie J, Sun BH, Zhou NL, Shen H, Shen J** (2019). Carboxymethyl chitosan modified carbon nanoparticle for controlled emamectin benzoate delivery: improved solubility, pH-responsive release, and sustainable pest control. *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 34258–34267.
- Stamm MD, Heng-Moss TM, Baxendale FP, Siegfried BD, Blankenship EE, Nauen R** (2016). Uptake and translocation of imidacloprid, clothianidin and flupyradifurone in seed-treated soybeans. *Pest Manag Sci* **72**, 1099–1109.
- Stampoulis D, Sinha SK, White JC** (2009). Assay-dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants. *Environ Sci Technol* **43**, 9473–9479.
- Su YM, Ashworth V, Kim C, Adeleye AS, Rolshausen P, Roper C, White J, Jassby D** (2019). Delivery, uptake, fate, and transport of engineered nanoparticles in plants: a critical review and data analysis. *Environ Sci Nano* **6**, 2311–2331.
- Sun DQ, Hussain HI, Yi ZF, Siegle R, Cresswell T, Kong LX, Cahill DM** (2014). Uptake and cellular distribution, in four plant species, of fluorescently labeled mesoporous silica nanoparticles. *Plant Cell Rep* **33**, 1389–1402.
- Tamez C, Hernandez-Molina M, Hernandez-Viezcás JA, Gardea-Torresdey JL** (2019). Uptake, transport, and effects of nano-copper exposure in zucchini (*Cucurbita pepo*). *Sci Total Environ* **665**, 100–106.
- Tepfer M, Taylor IE** (1981). The permeability of plant cell walls as measured by gel filtration chromatography. *Science* **213**, 761–763.
- Thomas J, Kumar K, Praveen CKR** (2011). Synthesis of Ag doped nano TiO₂ as efficient solar photocatalyst for the degradation of endosulfan. *Adv Sci Lett* **4**, 108–114.
- Tilney LG, Cooke TJ, Connelly PS, Tilney MS** (1991). The structure of plasmodesmata as revealed by plasmolysis, detergent extraction, and protease digestion. *J Cell Biol* **112**, 739–747.
- Tong YJ, Wu Y, Zhao CY, Xu Y, Lu JQ, Xiang S, Zong FL, Wu XM** (2017). Polymeric nanoparticles as a metolachlor carrier: water-based formulation for hydrophobic pesticides and absorption by plants. *J Agric Food Chem* **65**, 7371–7378.
- Torney F, Trewyn BG, Lin VSY, Wang K** (2007). Mesoporous silica nanoparticles deliver DNA and chemicals into plants. *Nat Nanotechnol* **2**, 295–300.
- Torrent L, Iglesias M, Marguí E, Hidalgo M, Verdaguer D, Llorens L, Kodre A, Kavčič A, Vogel-Mikuš K** (2020). Uptake, translocation and ligand of silver in *Lactuca sativa* exposed to silver nanoparticles of different size, coatings and concentration. *J Hazard Mater* **384**, 121201.
- Tripathi DK, Shweta, Singh S, Singh S, Pandey R, Singh VP, Sharma NC, Prasad SM, Dubey NK, Chauhan DK**

- (2017a). An overview on manufactured nanoparticles in plants: uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity. *Plant Physiol Biochem* **110**, 2–12.
- Tripathi DK, Singh S, Singh S, Srivastava PK, Singh VP, Singh S, Prasad SM, Singh PK, Dubey NK, Pandey AC, Chauhan DK** (2017b). Nitric oxide alleviates silver nanoparticles (AgNps)-induced phytotoxicity in *Pisum sativum* seedlings. *Plant Physiol Biochem* **110**, 167–177.
- Tripathi DK, Tripathi A, Shweta, Singh S, Singh Y, Vishwakarma K, Yadav G, Sharma S, Singh VK, Mishra RK, Upadhyay RG, Dubey NK, Lee Y, Chauhan DK** (2017c). Uptake, accumulation and toxicity of silver nanoparticle in autotrophic plants, and heterotrophic microbes: a concentric review. *Front Microbiol* **8**, 07.
- Valletta A, Chronopoulou L, Palocci C, Baldan B, Donati L, Pasqua G** (2014). Poly (lactic-co-glycolic) acid nanoparticles uptake by *Vitis vinifera* and grapevine-pathogenic fungi. *J Nanopart Res* **16**, 2744.
- Volova T, Zhila N, Vinogradova O, Shumilova A, Prudnikova S, Shishatskaya E** (2016). Characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate films and pellets loaded with the fungicide tebuconazole. *Environ Sci Pollut Res Int* **23**, 5243–5254.
- Wang CJ, Liu ZQ** (2007). Foliar uptake of pesticides—present status and future challenge. *Pestic Biochem Physiol* **87**, 1–8.
- Wang GD, Xiao YY, Xu HH, Hu PT, Liang WL, Xie LJ, Jia JL** (2018). Development of multifunctional avermectin poly (succinimide) nanoparticles to improve bioactivity and transportation in rice. *J Agric Food Chem* **66**, 11244–11253.
- Wang J, Lei ZW, Wen YJ, Mao GL, Wu HX, Xu HH** (2014). A novel fluorescent conjugate applicable to visualize the translocation of glucose-fipronil. *J Agric Food Chem* **62**, 8791–8798.
- Wang LJ, Li XF, Zhang GY, Dong JF, Eastoe J** (2007). Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. *J Colloid Interface Sci* **314**, 230–235.
- Wang P, Lombi E, Zhao FJ, Kopittke PM** (2016a). Nanotechnology: a new opportunity in plant sciences. *Trends Plant Sci* **21**, 699–712.
- Wang ZY, Xie XY, Zhao J, Liu XY, Feng WQ, White JC, Xing BS** (2012). Xylem- and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.). *Environ Sci Technol* **46**, 4434–4441.
- Wang ZY, Xu LN, Zhao J, Wang XK, White JC, Xing BS** (2016b). CuO nanoparticle interaction with *Arabidopsis thaliana*: toxicity, parent-progeny transfer, and gene expression. *Environ Sci Technol* **50**, 6008–6016.
- Wibowo D, Zhao CX, Peters BC, Middelberg APJ** (2014). Sustained release of fipronil insecticide *in vitro* and *in vivo* from biocompatible silica nanocapsules. *J Agric Food Chem* **62**, 12504–12511.
- Wu CC, Dong FS, Mei XD, Ning J, She DM** (2019). Distribution, dissipation, and metabolism of neonicotinoid insecticides in the cotton ecosystem under foliar spray and root irrigation. *J Agric Food Chem* **67**, 12374–12381.
- Yan S, Hu Q, Li JH, Chao ZJ, Cai C, Yin MZ, Du XG, Shen J** (2019). A star polycation acts as a drug nanocarrier to improve the toxicity and persistence of botanical pesticides. *ACS Sustainable Chem Eng* **7**, 17406–17413.
- Yang CY, Powell CA, Duan YP, Shatters R, Zhang MQ** (2015). Antimicrobial nanoemulsion formulation with improved penetration of foliar spray through citrus leaf cuticles to control citrus Huanglongbing. *PLoS One* **10**, e0133826.
- Yang DS, Cui B, Wang CX, Zhao X, Zeng ZH, Wang Y, Sun CJ, Liu GQ, Cui HX** (2017). Preparation and characterization of emamectin benzoate solid nanodispersion. *J Nanomater* **2017**, 6560780.
- Yang TX, Doherty J, Guo HY, Zhao B, Clark JM, Xing BS, Hou RY, He LL** (2019). Real-time monitoring of pesticide translocation in tomato plants by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal Chem* **91**, 2093–2099.
- Yang TX, Zhang ZY, Zhao B, Hou RY, Kinchla A, Clark JM, He LL** (2016a). Real-time and *in situ* monitoring of pesticide penetration in edible leaves by Surface-Enhanced Raman Scattering Mapping. *Anal Chem* **88**, 5243–5250.
- Yang TX, Zhao B, Hou RY, Zhang ZY, Kinchla AJ, Clark JM, He LL** (2016b). Evaluation of the penetration of multiple classes of pesticides in fresh produce using Surface-Enhanced Raman Scattering Mapping. *J Food Sci* **81**, T2891–T2901.
- Yu ML, Yao JW, Liang J, Zeng ZH, Cui B, Zhao X, Sun CJ, Wang Y, Liu GQ, Cui HX** (2017). Development of functionalized abamectin poly (lactic acid) nanoparticles with regulatable adhesion to enhance foliar retention. *RSC Adv* **7**, 11271–11280.
- Zhang P, Ma YH, Zhang ZY** (2015). Interactions between engineered nanomaterials and plants: phytotoxicity, uptake, translocation, and biotransformation. In: Siddiqui MH, Al-Wahaibi MH, Mohammad F, eds. Nanotechnology and Plant Sciences: Nanoparticles and Their Impact on Plants. Cham: Springer. pp. 77–99.

- Zhang Y, Klepsch M, Jansen S** (2017). Bordered pits in xylem of vesselless angiosperms and their possible misinterpretation as perforation plates. *Plant Cell Environ* **40**, 2133–2146.
- Zhao LJ, Huang YX, Hu J, Zhou HJ, Adeleye AS, Keller AA** (2016). ¹H NMR and GC-MS based metabolomics reveal defense and detoxification mechanism of cucumber plant under nano-Cu stress. *Environ Sci Technol* **50**, 2000–2010.
- Zhao LJ, Peralta-Videa JR, Ren MH, Varela-Ramirez A, Li CQ, Hernandez-Viezcás JA, Aguilera RJ, Gardea-Torresdey JL** (2012). Transport of Zn in a sandy loam soil treated with ZnO NPs and uptake by corn plants: electron microprobe and confocal microscopy studies. *Chem Eng J* **184**, 1–8.
- Zhao PY, Cao LD, Ma DK, Zhou ZL, Huang QL, Pan CP** (2017). Synthesis of pyrimethanil-loaded mesoporous silica nanoparticles and its distribution and dissipation in cucumber plants. *Molecules* **22**, 817.
- Zhao PY, Cao LD, Ma DK, Zhou ZL, Huang QL, Pan CP** (2018a). Translocation, distribution and degradation of prochloraz-loaded mesoporous silica nanoparticles in cucumber plants. *Nanoscale* **10**, 1798–1806.
- Zhao PY, Yuan WL, Xu CL, Li FM, Cao LD, Huang QL** (2018b). Enhancement of spirotetramat transfer in cucumber plant using mesoporous silica nanoparticles as carriers. *J Agric Food Chem* **66**, 11592–11600.
- Zhao X, Cui HX, Wang Y, Sun CJ, Cui B, Zeng ZH** (2018c). Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation. *J Agric Food Chem* **66**, 6504–6512.
- Zhu F, Liu XG, Cao LD, Cao C, Li FM, Chen CJ, Xu CL, Huang QL, Du FP** (2018). Uptake and distribution of fenoxanil-loaded mesoporous silica nanoparticles in rice plants. *Int J Mol Sci* **19**, 2854.

Research Progress on Uptake and Transport of Nanopesticides in Plants

Jing Li, Liang Guo, Haixin Cui, Bo Cui*, Guoqiang Liu*

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

Abstract Pesticide is a kind of chemicals to control crop diseases, pests and weeds for ensuring crop yields and food safety. Large particles, low effective utilization rate and large dosage are the major defects of the traditional pesticide formulations, leading to the destruction of the ecological environment. Pesticide nanoformulations can improve the dispersibility, stability and biological activity of traditional formulations. This is an important scientific approach to overcome the defects of traditional formulations, enhance the effective utilization rate of pesticides, and reduce environmental pollution. Elucidating the uptake and transport behavior of nanopesticides in plants is useful for understanding the interaction between nanopesticides and plants, revealing their uptake mechanism and bioaccumulation effect, and clarifying their biological safety. This article reviews the uptake and transport studies of nanopesticides in plants in four aspects: factors affecting the uptake and transport of nanopesticides in plants, mechanisms of uptake and transport, related analysis methods and their biological safety. This article also elaborates the modes and research methods of the uptake and transport of inorganic and organic nanopesticides in plants, and further proposes their potential applications. This piece will provide theoretical and technical basis for the design, construction and reasonable application of nanopesticides.

Key words nanopesticide, plants, uptake and transport, analytical methods

Li J, Guo L, Cui HX, Cui B, Liu GQ (2020). Research progress on uptake and transport of nanopesticides in plants. *Chin Bull Bot* **55**, 513–528.

* Authors for correspondence. E-mail: cuibo@caas.cn; liuguoqiang@caas.cn

(责任编辑: 朱亚娜)