

◆ 专论:农药加工与剂型(特约稿) ◆

科技推动下的农药剂型加工与发展

雷津美¹, 张莉², 杜凤沛^{2*}

(1. 福建农林大学植物保护学院, 福州 350002 2. 中国农业大学理学院, 北京 100193)

摘要: 农药是防治农作物有害生物和调节植物生长的药剂, 传统农药剂型通常污染环境严重、有效利用率低、叶面附着性差以及药效期比较短。随着科技进步, 我国农药行业产业升级, 对农药剂型加工提出了更高的要求, 农药剂型朝着高效、安全、经济和环境友好的方向发展。本文对农药剂型加工与发展进行总结, 从农药剂型加工特点、分散与乳化技术、递送与控释技术、场景导向的研究、纳米技术、新农药剂型的研发和数据精准设计等方面阐述了科技推动下农药剂型加工的相关研究成果与理论基础。同时, 提出了未来农药剂型加工的发展趋势, 为我国农药剂型的研究提供理论基础和技术支撑, 从而开发出绿色环保型农药剂型, 提高农药利用率和精准施药, 实现农业可持续发展。

关键词: 农药剂型; 加工技术; 科技革命; 发展趋势; 纳米农药

中图分类号: TQ 450 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2024.05.002

Pesticide formulation processing and development driven by science and technology

LEI Jinmei¹, ZHANG Li², DU Fengpei^{2*}

(1. College of Plant Protection, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Pesticides are agents for preventing and controlling harmful organisms of crops and regulating plant growth. Traditional pesticide formulations have the disadvantages of serious environmental pollution, low effective utilization rate, poor leaf adhesion, and relatively short efficacy period. With the advancement of science and technology, the industrial upgrading of the pesticide industry in China has put forward higher requirements for the processing of pesticide formulations, and they are developing in the direction of high efficiency, safety, economy, and environmental friendliness. The processing and development of pesticide formulations were summarized in this paper. And the relevant research results and theoretical basis of pesticide formulation processing driven by science and technology from the aspects of the characteristics of pesticide formulation processing, dispersion and emulsification technology, delivery and controlled release technology, scene-oriented research, nanotechnology, the research and development of new pesticide formulations, and data precision design were expounded. At the same time, the development trend of pesticide formulation processing in the future was put forward, to provide theoretical basis and technical support for the research of pesticide formulations in China, to develop green and environment-friendly pesticide formulations, improve pesticide utilization and precision application, and realize the sustainable development of agriculture.

Key words: pesticide formulation; processing technology; scientific and technological revolution; development trend; nano-pesticide

农药在现代农业中占据着重要地位, 农药的合理使用可以有效防控病虫害, 保障农作物的产量与

农产品质量^[1]。然而, 农药的使用需选择合适的剂型, 以避免过量使用导致药害或对环境造成污染, 确保

收稿日期: 2024-06-07

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFD1700502、2021YFA0716700) 国家自然科学基金项目(32272582)

作者简介: 雷津美(1991—) 女, 福州人, 博士, 讲师, 主要从事绿色农药制剂与助剂、界面科学及膜科学与材料等工作。E-mail 1eijm@fafu.edu.cn

通信作者: 杜凤沛(1968—) 男, 山东临沂人, 博士, 教授, 主要从事绿色农药制剂、功能助剂及化学农药减施增效等工作。E-mail dufp@cau.edu.cn

在最佳时间发挥最大药效。农药剂型加工可以提高农药的储存稳定性,改善农药的使用性能和延长农药的保质期,使农药更易于施用和均匀分布,用以提高农药利用率。不同的农药剂型可以满足不同的应用场景和需求,适应更复杂的环境条件。农药剂型加工有助于降低农药对环境的影响,减少其挥发和流失,实现更精准施药。总之,农药剂型加工对于保障农业生产、提高农药使用效率和保护环境都具有不可忽视的意义^[2]。

如今,在强大且持续的科技力量驱动下,农药剂型加工领域正经历着一场极其深刻且意义非凡的变革与快速发展。先进的科技手段已成为推动农药剂型加工不断创新的核心力量,使传统剂型的质量与性能不断提升并逐步向更具高效性、环保性、安全性以及高度选择性的新剂型发展。其中,纳米技术和生物技术等前沿科技的巧妙融入,更是显著提升了农药的性能与效果^[3-4]。在科技的推动下,农药剂型研发对环境的友好性以及对于农作物精准施药的重视程度达到了前所未有的高度,而这对于实现农业的可持续发展有着决定性的意义。因此,如何在科技推动下发展农药剂型加工是一个重要的研究课题。

国内外众多科研学者对农药剂型加工的发展工作做出了总结。张金艳等^[5]介绍了乳油、可湿性粉剂、颗粒剂和悬浮剂等几种剂型及其新进展。冯建国等^[6]综述了绿色环保农药剂型和助剂、农药制剂稳定性研究方法和手段等,在此基础上对我国农药剂型加工行业的发展进行了展望。凌世海^[7]阐述了我国农药制剂的现状以及农药剂型的发展趋势,指出农药剂型的“信息化”是农药剂型发展的最终目标。张航航等^[8]综述了纳米乳剂在农药领域的研究及其应用进展。马悦等^[9]简述了国内外农药制剂技术发展的特点,并从农药施用过程的药液分散、空间传递、界面传递和释放传导阶段分别阐述了以药物传递技术为研发目标的第三代农药制剂的相关研究成果与理论基础。张晨辉等^[10]探索了农药制剂研发的新思路和新方法,阐述了不同表面活性剂对药液在表面化学成分均一的光滑固体表面、粗糙固体表面以及表面化学成分复杂的植物叶片表面的润湿沉积行为。Li等^[11]阐明了近年来农药控释制剂的研究进展,并对其制备方法、材料改进和应用技术等方面进行了详细讨论。以上综述从各个专业的角度总结了农药剂型加工发展的概况,为我国农药剂型的研究提供指导。然而,关于科技革命对农药剂型

加工与发展过程中涉及的基础理论、创新研发、加工工艺和控释技术等的影响则鲜有报道。本文系统地科技革命与产业变革下农药剂型加工的特征、最新进展和新技术进行总结,并对科技推动下该领域发展前景进行了展望,为高效、绿色、精准和可控的农药剂型加工提供指导。

1 科技进步与农药剂型加工的关系

1.1 农药剂型加工发展概况

1.1.1 农药剂型种类

农药是指用于防治危害农林业的有害生物以及有目的地调控植物和有害生物的物质及其制剂。农药一般不能直接使用,原药用量少,无法均匀作用于作物表面,需要与助剂通过一定物理化学过程加工成不同的剂型使用。农药剂型加工通过添加溶剂和助剂等稀释农药原药,减少其对作物、人畜和环境的危害,优化其生物活性,提高其稳定性,控制其释放速度和延缓有害生物的抗药性。农药剂型具有一定形态、组分和规格,赋予农药便于流通和使用的形态,扩大农药使用方式和用途。常规农药剂型有粉剂、乳油、可湿性粉剂和颗粒剂等,新型农药剂型有微乳剂、水乳剂、悬浮剂、水分散粒剂和缓释剂等^[2]。根据原药的理化性质、有害生物特征、施药技术要求、局部气候和地理条件、加工成本和市场竞争力等,选择将农药原药加工成不同的剂型。

中国农药剂型发展的起步阶段中,1949年前,我国生产24种农药,主要剂型为粉剂、可湿性粉剂、乳剂和水剂等,其中以滴滴涕粉剂为主;上世纪60年代以后,随着工业的迅速发展,带动了农药原药和农药剂型的发展,主要剂型有粉剂、可湿性粉剂、乳油和粒剂,其中以六六六粉剂、六六六可湿性粉剂、滴滴涕乳油和乐果乳油等为主。中国农药剂型发展的迅速发展阶段,1981—2000年,乳油和可湿性粉剂的配方和工艺有了很大的突破,相关农药剂型产品质量显著提高,微粒剂、悬浮剂、微胶囊剂和水乳剂等新剂型的开发和应用取得了巨大的经济效益。2001年至今是中国农药剂型发展的新阶段,以发展环境友好型的新剂型为目标。由于乳油中的有机溶剂对环境和人畜造成严重的危害,国家发改委对农药剂型结构进行了调整,提倡大力发展水基型和功能性农药新剂型,包括悬浮剂、悬乳剂、水乳剂、微乳剂、水分散粒剂、泡腾片剂和微胶囊剂等。这些环境友好型农药新剂型的使用,提升了资源利用率,减少了环境污染,增强了农药活性,促进了农

药剂型加工技术发展^[12]。

1.1.2 农药助剂

农药助剂是指在农药剂型加工和使用过程中,除农药有效成分之外发挥着关键作用的其他物质的总称。农药助剂的合理使用,对于提高农药剂型的性能、稳定性以及药效具有重要意义。我国农药助剂的发展始于上世纪50年代的乳化剂,目前,农药助剂根据作用主要分为润湿剂、分散剂、乳化剂、溶剂、增效剂和渗透剂等。

农药助剂的发展仍存在一些问题,例如:农药制剂作用机制和增效机制尚不明确,这会限制农药助剂的精准应用;农药助剂对生物和环境的毒性与危害方面的理论研究较为缺乏,这使得难以全面评估其潜在影响等。面对这些问题,需要借助科技推动下的新技术和新方法,深入研究农药助剂的作用机制和安全性,开发更加绿色、高效的农药助剂,推动农药助剂行业的健康发展。可再生生物资源具有独特优势,且对环境更加友好,通过对其深入研究和开发,可以获得性能优异的环境友好型助剂。

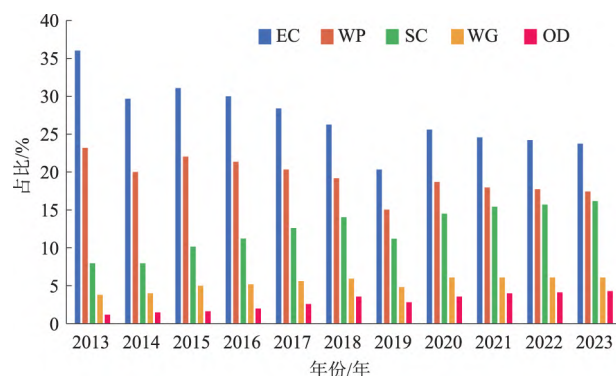
1.1.3 农药剂型加工设备

农药加工设备是农药剂型加工的重要组成部分,其发展对于提高农药产品质量、推动农业现代化具有重要意义。我国农药加工设备的发展经历了从简单到复杂、从模仿到创新的过程,其发展始于对粉剂和可湿性粉剂的加工,主要的粉碎设备有雷蒙机和高速粉碎机。随着科技的进步和环境要求的提高,药粒需要粉碎到微米级,气流粉碎机在农药可湿性粉剂和水分散粒剂的加工中被广泛使用。对于农药悬浮剂产品,为保证产品细度小于 $5\mu\text{m}$,各种型号和款式的砂磨机和混合机在我国农药加工企业已普遍使用。对于农药粒剂加工,应用最为广泛的是螺旋挤出造粒机、对辊挤出造粒机和刮板挤出造粒机等^[12]。

近年来,随着科技的不断进步,我国农药剂型加工设备在技术水平、自动化程度等方面都有了显著提高。目前,我国已经拥有一批具有较高技术水平的农药剂型加工设备,如在线式高剪切乳化机、高效湿法混合制粒机和超微粉碎机等,满足了不同农药剂型产品的加工需求。在未来的发展中,需要进一步提高技术创新能力,推动农药剂型加工设备向智能化、绿色化方向发展,为我国农药工业的可持续发展提供有力支撑。

农药剂型加工目前尚面临着一些主要问题,严重影响着行业的发展。(1)剂型结构不合理,限制了

农药剂型的多样性和适应性。我国现有统计资料显示,在现有农药剂型中,乳油的产量和数量占比均为最高,而水分散粒剂数量占当年登记产品数量的5%左右(图1)^[13]。(2)农药助剂品种少。我国目前所研究和生产的助剂大部分为乳化剂,而润湿剂、分散剂、粘着剂和增效剂等品种较少,产量较小。这不仅影响了我国农药现存剂型的加工质量,更严重阻碍了新剂型的开发。(3)剂型加工工艺总体水平较为落后。农药制剂加工的机械化、自动化程度低,农药制剂加工的技术标准偏低,包装材料和包装机质量也存在明显不足。



注:EC乳油、WP可湿性粉剂、SC悬浮剂、WG水分散粒剂、OD可分散油悬浮剂。

图1 近年来各主要剂型数量占当年登记产品数量的比例^[13]

1.2 科技进步对农药剂型加工的影响

科技革命是人类社会发展的重要推动力,伴随每次科技革命产生的一系列重大科学发现和技术创新极大地提高了农业的劳动生产率,促进了人类对农业资源的开发与利用、农业的稳定生产^[14]。在农药制剂加工领域,科技进步对农药剂型加工产生了深远的影响,主要体现在以下几个方面:(1)随着科技的不断发展,越来越多的新型加工技术被应用于农药剂型加工过程中,如超临界流体、微胶囊和纳米技术等^[15]。这些技术的应用不仅提高了农药剂型加工的效率和质量,还为开发新的农药剂型提供了可能,如静电喷雾和超声波分散等技术的应用,提高了农药的附着性、渗透性和分散性,从而增强了农药的使用效果。(2)随着人工智能和互联网等技术的发展,农药加工设备也逐渐实现了智能化和自动化,可根据不同的加工要求自动调整加工参数,提高加工效率和质量,并提升生产安全性。(3)科技的进步促使了悬浮剂、微乳剂和水分散粒剂等新型农药剂型的研发和应用,为开发缓控释剂型、靶向剂型和环境友好型剂型等农药新剂型提供了可能,

不仅提高了农药的使用效果,还降低了农药对环境的影响^[6]。(4)科技的发展不断提高质量控制和检测技术,如激光粒度测定仪、Zeta电位仪和界面张力仪等,可以确保农药剂型加工的质量和稳定性,提高农药的使用效果和安全性^[2]。总之,科技进步对农药剂型加工产生了深远的影响,推动了农药剂型加工行业的不断发展和进步。

2 科技推动下的农药剂型加工成果

2.1 科技进步下的农药剂型加工特点

科技革命与产业变革具有创新性、广泛性、快速性和颠覆性等特征,并取得了许多突破进展。人工智能和大数据的应用推动了智能农业领域的发展;生物技术的突破为农业生产带来了新的机遇,如转基因技术和生物防治等;新能源和新材料的发展影响了农药剂型加工的原材料选择;互联网的普及促进了农业信息化和数字化的发展,改变了农药的营销模式^[16]。科技进步对农药剂型加工产生了多方面的影响,如提高生产效率、提升产品质量、促进绿色发展和推动产业升级等。

2.2 农药剂型加工技术新进展

农药剂型加工是将农药活性成分与各种助剂混合,制备成适合特定作物和场景应用的剂型的过程。不同的农药剂型具有不同的物理和化学性质,对农药的药效、安全性和环境影响起着关键作用^[2]。文章从分散与乳化技术、递送与控释技术、场景导向的研究、纳米技术、新农药剂型的研发和数据精准设计等方面探讨科技进步下的农药剂型加工新进展,这些技术的进步对农药剂型的稳定性,对农药剂型配方的筛选尤为重要。

2.2.1 分散与乳化技术的突破

先进的分散和乳化技术使得农药活性成分能够更均匀地分散在制剂中,提高了药效并减少对环境的影响。分散技术主要包括机械分散和超声分散等。机械分散指通过搅拌和研磨等手段,将颗粒均匀分布于介质中;超声分散则利用超声能量实现更精细的分散效果^[17-18]。乳化技术包括转相乳化法和自然乳化法等。转相乳化法是通过改变体系条件使乳液类型转变,而自然乳化法则利用物质自身特性形成稳定乳液^[19-20]。乳化剂能够提高农药活性成分的分散性和溶解性,其原理主要包括:(1)乳化剂能够降低油水界面的界面张力,使得油相(农药活性成分)更易于在水相中分散形成微小的液滴,从而极大地提高了分散性;(2)乳化剂在油滴表面形成

一层稳定的界面膜,具有保护和隔离作用,阻止油滴之间的絮凝和聚集,使油滴保持良好的分散状态^[21];(3)乳化剂的存在可以增加农药有效成分与水的亲和力,促进其分散和溶解在水中,形成稳定的乳液体系。Lei等^[22]提出了一种简单而有效的乳液开发策略,基于分子水平上界面膜的扩张流变性能选择乳化剂。乳状液稳定且能实现有效的固液界面相互作用,主要归因于油/水界面处的扩张模量(分子间相互作用)和空气/水界面处的损耗模量(分子扩散交换)较大(图2)。此外,合适的乳化工工艺条件,如搅拌速度和温度等的调控,也对提高农药活性成分的分散性和溶解性起到辅助作用。

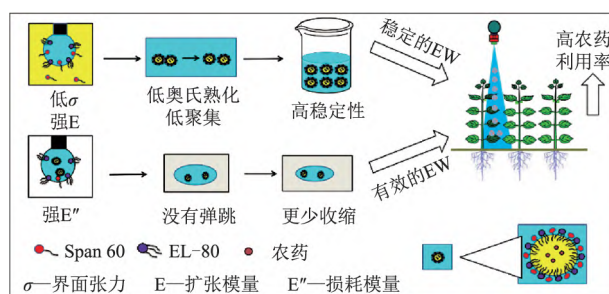


图2 扩张流变性能对乳状液稳定性和固液界面相互作用的影响示意图^[22]

膜乳化是一种高效、低能耗和可扩展的乳液生产工艺,通过诱导一种液体(分散相)穿过膜的孔隙渗透到垂直于膜流动的另一种液体(连续相)中得到乳液。流动连续相产生沿壁剪切,使生长的液滴从膜表面分离,以连续和可重复的方式形成乳液,这种受控的液滴形成过程被称为“滴状态”。控制乳液形成的力的不平衡会导致分散相成串“喷射”出膜孔,随后形成不稳定、大小不一的液滴。分散相通量过高或连续相流速过快也会导致这种“喷射”状态。因此,为了产生尺寸分布窄的乳状液滴,可以采用滴灌方式。交叉流膜乳化过程剪切力更小,与旋转液滴形成技术相比,需要更少的能量,并且可以更好地控制形成液滴的大小。Obrien等^[23]通过交叉流-膜乳化-相转化工艺,将溶解于有机电解质溶液(1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和DMSO)的纤维素分散在葵花籽油-Span 80连续相中生成乳液。乳液随后用抗溶剂凝固,形成固体、球形和可生物降解的纤维素微珠。这项乳化技术产生抗压强度增加3倍的乳液液滴,扩大了这些可生物降解颗粒取代当前环境持久性材料的潜在应用范围,为农药乳液加工技术提供了指导。Albisa等^[24]采用膜乳化-溶剂扩散法制备了含地塞米松的聚乙二醇-甲基醚-嵌段-聚乳

酸-羟基乙酸酯基颗粒,提高了分散相通量,降低了最大剪切应力和能耗,得到分布足够窄,平均直径与膜孔径相近的颗粒。结果证实,膜乳化技术是一种环保的药物递送体系生产方法,对剂型质量、能耗降低和损耗最小化等方面具有重大的影响。Wu等^[25]采用聚多巴胺/聚乙烯亚胺单表面沉积制备具有反润湿性的Janus膜,其同时具有水油乳化和油水乳化的功能,为传统膜乳化工艺中设计具有更高性能的非对称膜结构提供了新的视角。

将传统方法与高压均质相结合,可以对生成的农药乳剂进行进一步处理,使其尺寸更加均匀(图3)^[11]。Pan等^[26]通过熔融乳化和高压均质法制备了高效氯氟菊酯(5%)和表面活性剂(0.2%)的纳米混悬液,并对表面活性剂的组成、含量和均质方法进行了优化。该方法不仅避免了有机溶剂的使用,还减少了表面活性剂的使用量,从而减少了两者在农产品中的残留。Fischer等^[27]选择正癸烷作为相变材料,水和丙二醇的混合物作为分散相,采用O/W型的冷凝-乳化法制备于零下场景应用的相变分散体(水包油乳液),其通过薄膜的形成和随后的破裂形成。

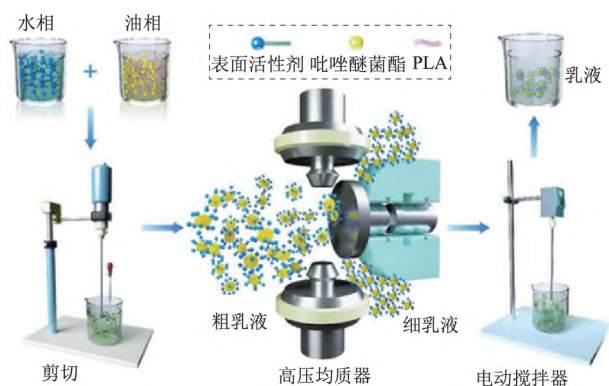


图3 高压均质法^[11]

2.2.2 递送与控释技术的发展

在农药剂型加工的广袤领域中,递送与控释技术正以其独特的魅力和强大的力量,引领着农药行业的发展与变革。递送技术致力于将农药活性成分准确地输送至靶标位置,最大限度地发挥其防治功效,避免了不必要的损耗和分散。而控释技术可以根据不同的应用场景和需求控制着农药活性成分的释放和持续时间,延长了农药的作用时效,降低了频繁施药的需求,还减少了环境风险。

农药施用要经由空间递送和靶标界面递送过程,部分农药液滴在界面递送过程中不能在靶标叶面有效附着、润湿和铺展,出现液滴破碎、弹跳、滚落和淋失等现象,造成农药药液的损失和环境污

染^[9]。因此,农药剂型加工过程中需要根据农药性质和靶标表面性质来优化农药剂型配方。小分子表面活性剂和聚合物被广泛用作农药助剂,以抑制液滴的弹跳和飞溅,但它们仍然存在易飘移和蒸发、润湿性差或使用不可再生资源的固有缺点^[28]。Ma等^[29]发现,天然甘草酸(GL)组装的一维纳米纤维在液滴撞击时可以在粗糙的疏水表面附着,有效延缓液滴的回缩速率,为农药剂型加工过程提供了高效、可降解的助剂(图4)。

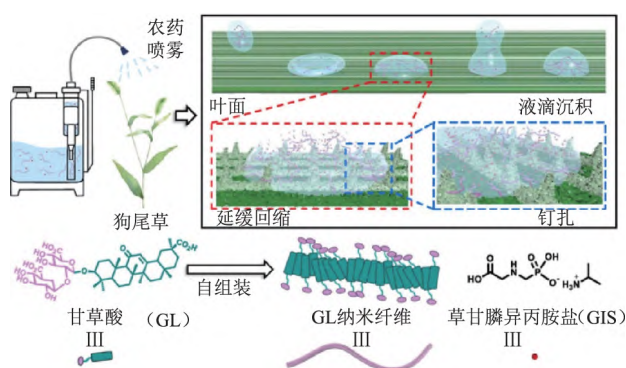


图4 草甘膦异丙胺盐和甘草酸纳米纤维液滴在疏水杂草叶面的冲击、回缩和沉积^[29]

由于降解、光解、蒸发、淋溶、地表径流和其他过程造成的农药施用后的损失可能会大大降低农药药效。控释制剂可以实现农药活性成分从储存到靶标表面的渗透调节转移,减少农药消解和流失等损失。控释技术的发展一定程度上满足了制药工业智能和精确的要求。Duarte等^[15]通过溶剂蒸发技术制备乙基纤维素/甲基纤维素微球,采用超临界流体浸渍法制备了装载萘普生的微球。采用菲克扩散定律和幂定律模拟了萘普生微球在pH 7.4和pH 1.2时的体外释放曲线。制备萘普生缓释微球时用到的超临界流体技术和模拟释放曲线,对于农药缓释微球的制备和表征有着一定的指导意义。Li等^[11]介绍了不同类型的智能响应控释农药,按结构可分为颗粒状、膜状、胶囊状、乳液状、层状、水凝胶状、多孔微珠状和纤维状。虽然控释制剂可以实现逐渐释放,但由于环境条件的复杂性和载体材料的局限性,这种释放过程不一定是智能的或可控的。这些缺陷促使了环境响应载体材料的引入,以用于控释配方的研究(图5)。智能响应体系起源于制药行业,通常能够响应环境刺激变化,如酶活性、氧化还原电位、pH、光、温度、电场和磁场强度以及离子强度等^[30-31]。改变控释农药剂型的结构和组成,以适应环境条件的变化,并根据作物的生长特性精确地定向释放。这

些农药剂型可能通过减少农药损失,降低对非靶标生物的毒性以及提高药效,从而表现出更好的整体性能。

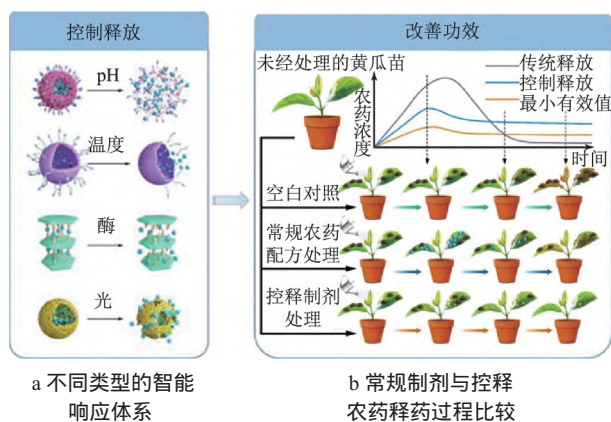


图5 控释配方研究^[11]

2.2.3 场景导向的研究

农药的施用往往面临着各种极为复杂的实际场景,如不同的作物类型(小麦、水稻、蔬菜和果树等),多样的种植区域(平原、山地和丘陵等),多变的气候条件(高温、低温、高湿和干旱等)以及复杂的病虫害等。场景导向的研究基于使用场景和作物需求,开发针对性的农药剂型,以提高农药的适用性和效果^[32]。农药剂型场景导向的研究通过对场景进行细致剖析,精准把握影响农药效果的关键因素,有助于确定最适宜的配方和工艺。例如,在干旱地区,需要开发具有更强保湿性和渗透性的剂型;而在多雨潮湿的环境,则要注重剂型的耐水性和稳定性。Zhao等^[33]通过在疏水性氟虫腈和亲水性苯甲醛-2-磺酸之间引入一个亚胺键,成功构建了可切割的氟虫腈两亲体(FPP)。在不添加表面活性剂的情况下,具有合适的亲水疏水比的FPP可以通过快速降低液滴表面张力,在超疏水水稻叶片上实现充分润湿和有效沉积。此外,FPP保持了良好的储存稳定性,在湿度和pH触发下敏感地释放氟虫腈,从而表现出对非靶标生物(中华蜜蜂)友好,而不影响对二化螟的防治效果(图6)。

Wu等^[34]利用生物两亲性乳化剂脱氧胆酸钠,通过盐度驱动的界面自组装制备稳定的Janus核壳乳液,与传统乳液相比,其分子排列更紧密,形成油水界面膜,并转化为凝胶膜。此外,在相同喷雾体积下,Janus乳液的沉积面积比传统乳液增加了37.70%。由于拓扑效应和变形,Janus乳液黏附在水稻叶面微乳突上,具有较好的抗冲蚀性(图7)。Liu等^[35]通过动态共价表面活性剂自组装形成凝聚体,中间为蠕虫状

胶束,农药容易被凝聚体完全包封。包封农药后的凝聚体充分实现了在超疏水叶片表面的冲击沉积,具有优异的抗冲蚀性和农药的控释性能,从多方面抑制农药流失,为农药剂型的综合设计提供了一种新的可行策略。场景导向的研究为农药剂型的研发、加工、生产和应用提供了科学的指引,有力推动了农药剂型加工不断朝着更加精准、高效、安全和可持续发展的方向。在未来,随着农业生产的发展和对环境保护要求的日益提升,场景导向的研究将继续发挥重要作用,引领农药剂型加工领域不断创新和进步。

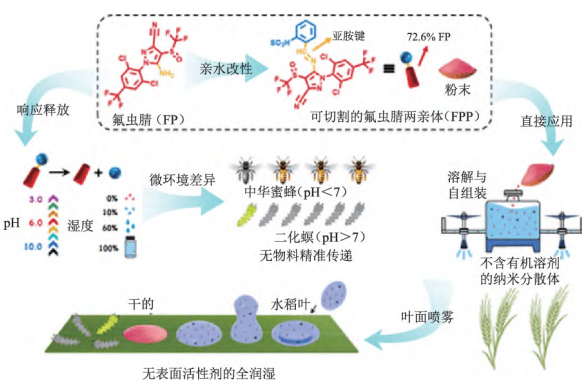


图6 氟虫腈两亲化合物的设计及其在水稻叶片上的应用^[33]

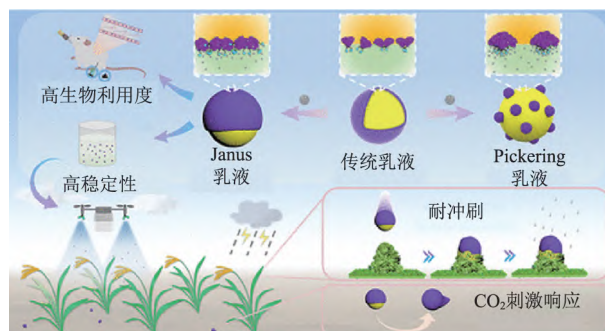


图7 Janus乳液的制备机理及其在水稻抗冲蚀性中的应用^[34]

2.2.4 纳米技术的应用

随着纳米技术的发展,其在农药剂型加工中的应用也越来越受到关注。纳米载体是纳米农药剂型的核心部分,其主要作用是负载农药活性成分,并将其递送到靶标位置。目前,常用的纳米载体包括纳米脂质体、纳米乳液、纳米凝胶和纳米囊泡等^[36]。这些纳米载体具有良好的生物相容性、稳定性、渗透性、低毒性和靶向性,可以有效保护农药活性成分,提高其安全性和药效,减少用药量和环境污染^[37]。

2.2.4.1 多功能化纳米载体

多功能化纳米载体的开发是纳米技术在农药剂型加工中应用的一个重要发展趋势。多功能化纳

米载体可以同时实现农药的载药、控释、靶向和环境响应等功能,从而提高农药的生物活性和药效。Chin等^[38]介绍了在农药活性成分、表面活性剂、水的体系中制备纳米悬浮液的2步研磨工艺,并首次应用于农药载药和递送体系。首先,将各组分按一定的比例进行混合,采用常规的研磨工艺制备微悬浮液;然后,将微悬浮液以直径0.1~0.2 mm的氧化锆珠为研磨介质进行纳米研磨,生成纳米悬浮液。Priya等^[39]综述了脂基纳米载体及其通过聚合物、配体、表面活性剂和脂肪酸等多种表面改性剂实现的功能,发现表面修饰的纳米载体可以控制农药释放,提高渗透效率,并实现针对性给药。

2.2.4.2 智能化纳米载体

智能化纳米农药剂型的开发旨在通过可控释放机制,根据环境触发因素和生物需求,释放出必要和足量的农药活性成分,从而提高农药的药效和环境安全性^[40]。此外,利用发光纳米材料可以探索农药光传感的各种光化学过程,为农药剂型加工和农药残留检测提供新的方法^[41]。

2.2.4.3 绿色化纳米载体

绿色化纳米载体可以使用天然或可再生材料制备,从而减少对环境的污染。Dutta等^[42]提出以几种纤维素衍生的生物强化材料作为营养载体,如纳米纤维、聚合物-纳米纤维素-粘土复合材料、丝素蛋白衍生的纳米材料和羧甲基纤维素等。由于它们具有可生物降解的性质,对环境的影响降到了最低。近年来,基于脂质的纳米载体系统因其高载药能力、低毒性、更好的生物利用度和生物相容性等显著特性而受到广泛关注^[39]。

纳米技术作为一种新兴的科学技术,为农药剂型加工提供了新的思路和方法。纳米技术在提高农药生物活性、降低毒性、增加稳定性和改善环境安全性等方面具有明显优势^[3]。快速均匀沉淀法是利用酸度和温度对反应物分解的影响来制备纳米颗粒的新技术。制备的稳定前驱体溶液的酸度和温度的变化可以诱导溶液中的反应物形成许多颗粒,溶液中的表面活性剂可以防止颗粒团聚,从而形成均匀分散的纳米颗粒^[11]。快速均匀沉淀的过程简单快捷,可以在几秒钟内实现。通常,包封效率高(>90%),粒径可控制。此外,该技术能耗低,适合大规模生产。Fu等^[43]采用快速纳米沉淀法成功制备了阿维菌素载药纳米颗粒混悬液,其载药率大于40%,包封率大于95%,并研究了杀虫剂与稳定剂的投料比、嵌段共聚物的组成对纳米颗粒稳定性和形貌的影响。

2.2.5 新农药剂型的研发

推动新的农药活性成分的发现和研究,为农药剂型加工提供更多的选择和可能性。在全球农业面临诸多挑战的背景下,生物农药和RNA农药正逐渐崭露头角,它们的应用可以减少化学农药的使用,降低对环境的影响,同时提高农作物的产量和质量。

2.2.5.1 生物农药

生物农药是利用生物体或其代谢产物来防治病虫害的农药^[44]。生物农药主要包括微生物农药、植物源农药和动物源农药等^[45]。与传统化学农药相比,生物农药具有环境友好、选择性强、不易产生抗药性和促进生态平衡等优点。它们应用在农业生产中,可以有效控制病虫害,减少化学农药的使用,保护生态环境和人类健康,逐渐成为农药剂型加工的重要方向^[46]。Goff等^[47]以功能性单体和植物油衍生物环氧大豆油丙烯酸酯为原料,通过自由基聚合制备新型生物基分子印迹聚合物(MIPs)。以MIPs作为白藜芦醇的递送系统,发现MIPs对白藜芦醇具有相应的特异性、高亲和力和选择性,可在固体和液体介质中抑制核盘菌的生长。Yaakov等^[48]提出了一种油包水Pickering乳液单细胞微胶囊化的新方法,通过激光共聚焦扫描显微镜证实了Pickering乳液对分生孢子虫真菌褐色绿僵菌的包封效果。所制微胶囊对沿海夜蛾幼虫的防治效果显著高于其他防治体系,是一种具有成本效益的创新防治方法。

2.2.5.2 RNA农药

RNA农药是基于RNA干扰(RNAi)技术开发的新型农药。RNAi是一种生物基因表达调控工具,通过双链RNA分子抑制特定基因的表达。RNAi技术靶向植物或害虫的必须基因,通过沉默基因,达到防治病虫害的目的^[49]。与传统化学农药相比, RNA农药具有高效、低毒、特异性强、可持续和可灵活设计等优势^[4]。RNA农药的研究和应用目前仍处于发展阶段,但已经显示出巨大的潜力。Zheng等^[50]开发了一种dsRNA/纳米载体/表面活性剂的剂型,可以快速穿透昆虫体壁,有效地沉默基因表达,很大程度上抑制了蚜虫种群生长。

2.2.6 农药剂型加工与数据精准设计

传统的农药剂型加工方法主要依赖于经验和试错,存在效率低和成本高等问题。数据精准设计可以在剂型优化、质量控制、预测模型、配方筛选、工艺优化、新剂型开发 and 环境影响评估等方面为农药剂型加工提供指导。机器学习正在迅速发展,并在各种工业过程中做出许多基于数据的决策,包括

农业领域^[51]。基于机器学习的基本物理量分析,提出了定量、可持续性指标来改善界面行为必不可少的观点。Song等^[52]通过机器学习预测农药液滴在疏水表面的界面行为,对比5种助剂的界面行为发现,它们共同之处在处于Wenzel状态的液滴具有较高的黏附张力和较低的接触角,可以产生钉扎力,从而产生能量耗散,减少农药损失和环境污染(图8)。数据精准设计为农药剂型加工提供了一种高效且准确的方法,通过利用机器学习算法对农药剂型进行优化,可以提高农药的稳定性、药效和环境安全性,同时降低成本和环境影响。然而,在实际应用中,需要充分考虑数据的准确性、算法的可靠性以及与实际生产条件的结合。

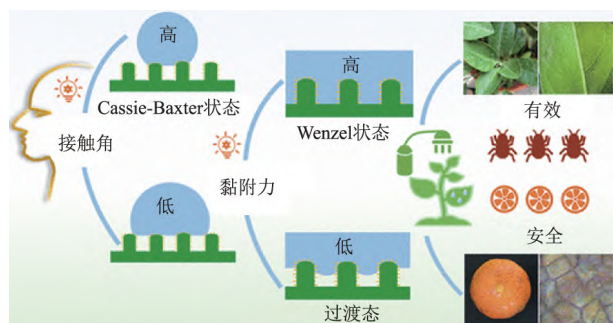


图8 机器学习预测农药液滴在疏水表面的界面行为^[52]

3 农药剂型加工未来的发展趋势

3.1 负载农药的新材料、新技术的开发和应用

负载农药的材料作为农药剂型的重要组成部分,不仅能够保护农药的质量和稳定性,还能够影响农药的使用效果和安全性。随着科技的不断发展和环保意识的不断提高,对该材料的要求也越来越高。具有特殊结构和性能的纳米材料,能够以极高的效率负载农药,通过其极小的粒径和独特的表面性质,实现对农药活性成分的高度稳定包封和精准递送。水凝胶展现出优秀的负载和递送能力,为农药的应用带来了新的可能性^[53]。智能高分子材料的出现也为农药负载带来了创新性的变革。这类材料可以根据环境条件,如温度、湿度和pH等,智能调节农药的释放速度和释放量。

在新技术方面,缓控释技术的发展引人注目。通过对负载农药的材料进行精心设计和处理,实现农药的缓慢、持续释放,延长了农药的作用时间,减少了频繁施药的需求。这不仅节省了劳动力和成本,也降低了因频繁施药可能带来的一系列问题。精准施药技术,借助先进的传感器和定位系统,结合大

数据和人工智能,能够准确识别病虫害的发生区域和程度,然后针对性地进行农药的施用。这样避免了大面积无差别施药带来的资源浪费和环境污染,实现了真正意义上的精准农业。基因工程技术也为负载农药的研究提供了新的可能性。通过对植物基因的改造,可以使植物自身具备对某些病虫害的抵抗力,或者使植物能够更好地吸收和利用负载农药的新材料,从而达到更好的防治效果。另外,微生物技术的应用也不可小觑。利用特定的微生物来负载和递送农药,这些微生物可以在土壤等环境中生存和繁殖,持续发挥农药的作用,同时微生物本身也可能对土壤生态系统产生积极的影响。

3.2 人工智能的应用

人工智能技术正以惊人的速度渗透到各个领域,农药剂型加工领域也不例外。人工智能为农药剂型加工带来了诸多变革和机遇。首先,在剂型研发方面,通过对海量数据的分析和挖掘,人工智能可以快速筛选出适合特定农药活性成分的助剂和配方,大大缩短研发周期,提高研发效率。其次,在生产过程中,人工智能可以实现智能化的监控和管理,能够实时采集和分析生产线上的各种数据,如温度、压力和流量等,及时发现潜在的问题和异常情况,并自动调整参数以确保生产的稳定 and 产品质量的一致性。此外,对于农药产品的质量检测,人工智能可以借助图像识别和光谱分析等技术,快速且准确地检测产品的各项指标,如有效成分含量和粒径分布等,提高检测效率和精度。最后,人工智能还可以促进农药剂型加工领域的绿色和可持续发展,它可以协助优化剂型配方,减少对环境有害的助剂的使用,降低能源消耗和污染物排放。

4 结论与展望

随着科技进步和产业变革的影响,农药剂型加工领域面临着更加迫切的技术改革要求。在科技的持续推动下,农药剂型加工领域取得了初步进展。乳化技术和缓释技术等新型技术的突破、纳米材料的发展、场景导向的研究、生物农药新剂型的涌现和数据精准设计的应用极大改善了农药的施用效果和环境兼容性。高分子材料和生物技术等新材料和新技术的发展可能带来更具选择性和对环境更加友好的农药剂型。智能化的加工设备有望进一步提升农药产品生产效率和质量。同时,跨学科合作将更加紧密,推动农药剂型加工向更高水平迈进。未来在科技的引领下,农药剂型加工将不断适应

农业发展的需求,为保障粮食安全和生态环境做出更大贡献。

参考文献

- [1] 潘兴鲁,董丰收,刘新刚,等. 中国农药七十年发展与应用回顾[J]. 现代农药, 2020, 19(1): 1-5.
- [2] 冯建国,吴学民. 国内农药剂型加工行业的现状及展望[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(1): 26-31.
- [3] NURUZZAMAN M, RAHMAN M M, LIU Y J, et al. Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: a new window for safe application [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64: 1447-1483.
- [4] 关梅,晁子健,闫硕,等. RNA农药的研究现状和发展前景[J]. 现代农药, 2023, 22(2): 11-18.
- [5] 张金艳,王延锋,王志军. 我国农药剂型加工工业的现状和发展建议[J]. 黑龙江农业科学, 2001(2): 39-41.
- [6] 冯建国,张小军,于迟,等. 我国农药剂型加工的应用研究概况[J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(2): 220-226.
- [7] 凌世海. 农药剂型加工工业现状和发展趋势[J]. 安徽化工, 2006 (3): 3-9.
- [8] 张航航,陈慧萍,曹冲,等. 农药纳米乳剂研究进展[J]. 农药学报, 2022, 24(6): 1340-1357.
- [9] 马悦,张晨辉,杜凤沛. 农药制剂发展趋势及前沿技术概况[J]. 现代农药, 2022, 21(1): 1-8.
- [10] 张晨辉,马悦,杜凤沛. 表面活性剂调控农药药液对靶润湿沉积研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6): 883-894.
- [11] LI N J, SUN C J, JIANG J J, et al. Advances in controlled-release pesticide formulations with improved efficacy and targetability[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69: 12579-12597.
- [12] 凌世海,温家钧. 中国农药剂型加工工业60年发展之回顾与展望 [J]. 安徽化工, 2009, 35(4): 1-8.
- [13] 李友顺,白小宁,李富根,等. 2023年及近年我国农药登记情况和特点分析[J]. 农药科学与管理, 2024, 45(2): 10-19.
- [14] 张冰,王冬. 农业科技革命与农业生产发展研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2013, 34(5): 35-42.
- [15] DUARTE A R C, COSTA M S, SIMPLICIO A L, et al. Preparation of controlled release microspheres using supercritical fluid technology for delivery of anti-inflammatory drugs[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2005, 308: 168-174.
- [16] 胡瑞法,刘万嘉文. 科技革命、颠覆性技术与智慧农业[J]. 智慧农业, 2022, 4(4): 138-143.
- [17] ADEYEMI I, MERIBOUT M, KHEZZAR L, et al. Experimental and numerical analysis of the emulsification of oil droplets in water with high frequency focused ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 99: 106566.
- [18] ZHAO S N, YAO C Q, LIU L X, et al. Ultrasound emulsification in microreactors: effects of channel material, surfactant nature, and ultrasound parameters[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 5170-5180.
- [19] ZHAO X, ZHU Y Q, ZHANG C H, et al. Positive charge pesticide nanoemulsions prepared by the phase inversion composition method with ionic liquids[J]. RSC Advances, 2017, 7: 48586-48596.
- [20] BILBAO-SAINZ C, AVENA-BUSTILLOS R, WOOD D, et al. Nanoemulsions prepared by a low-energy emulsification method applied to edible films[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(22): 11932-11938.
- [21] LEI J M, GAO Y X, MA Y, et al. Improving the emulsion stability by regulation of dilational rheology properties[J]. Colloids and Surfaces A, 2019, 583: 123906.
- [22] LEI J M, GAO Y X, HOU X, et al. A simple and effective strategy to enhance the stability and solid-liquid interfacial interaction of an emulsion by the interfacial dilational rheological properties[J]. Soft Matter, 2020, 16: 5650-5658.
- [23] OBRIEN J C, MURCIANO L T, MATTIA D, et al. Continuous production of cellulose microbeads via membrane emulsification [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2017, 5 (7): 5931-5939.
- [24] ALBISA A, PIACENTINI E, ARRUEBO M, et al. Sustainable production of drug-loaded particles by membrane emulsification [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2018, 6(5): 6663-6674.
- [25] WU M B, YANG H C, WANG J J, et al. Janus membranes with opposing surface wettability enabling oil-to-water and water-to-oil emulsification[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9: 5062-5066.
- [26] PAN Z, CUI B, ZENG Z, et al. *Lambda*-cyhalothrin nanosuspension prepared by the melt emulsification-high pressure homogenization method[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 16: 123496.
- [27] FISCHER L J, DHULIPALA S, VARANASI K K. Phase change dispersion made by condensation-emulsification[J]. ACS Omega, 2021, 50(8): 34580-34595.
- [28] LEI J M, GAO Y X, ZHAO X, et al. The dilational rheology and splashing behavior of ionic liquid-type imidazolium Gemini surfactant solutions: impact of alkyl chain length[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 283: 725-735.
- [29] MA Y, GAO Y X, ZHAO K F, et al. Simple, effective, and ecofriendly strategy to inhibit droplet bouncing on hydrophobic weed leaves[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12 (44): 50126-50134.
- [30] LECARPENTIER D L, STADLER K, WEISS R, et al. Nzymatic synthesis of 100% lignin biobased granules as fertilizer storage and controlled slow release systems[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 7(30): 12621-12628.
- [31] XU L, WANG H L, CUN Z H, et al. Temperature-responsive multilayer films of micelle-based composites for controlled release of a third-generation EGFR inhibitor[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(2): 741-750.
- [32] 郑丽,黄桂珍,曹立冬,等. 农药制剂创新研究方向[J]. 世界农药, 2022, 44(12): 1-5.
- [33] ZHAO K F, XU G C, WANG L, et al. Using a dynamic hydrop hilation strategy to achieve nanodispersion full wetting and

- precise delivery[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2023, 15 (38): 37093-37106.
- [34] WU Y L, BAO Z P, ZHANG S H, et al. Salinity-driven interface self-assembly of a biological amphiphilic emulsifier to form stable Janus core-shell emulsion for enhancing agrichemical delivery[J]. ACS Nano, 2024, 18(13): 9486-9499.
- [35] LIU B, FAN Y X, LI H F, et al. Control the entire journey of pesticide application on superhydrophobic plant surface by dynamic covalent trimeric surfactant coacervation[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 31(5): 2006606.
- [36] LIU F, TANG C H. Emulsifying properties of soy protein nanoparticles: influence of the protein concentration and/or emulsification process[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 2644-2654.
- [37] LU Z L, ZHANG C H, GAO Y X, et al. Simple, effective, and energy-efficient strategy to construct a stable pesticide nanodispersion [J]. ACS Agricultural Science and Technology, 2021, 1(14): 329-337.
- [38] CHIN C P, WU H S, WANG S S. New approach to pesticide delivery using nanosuspensions research and applications [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 7637-7643.
- [39] PRIYA S, DESAI V M, SINGHVI G. Surface modification of lipid-based nanocarriers: a potential approach to enhance targeted drug delivery[J]. ACS Omega, 2023, 8(1): 74-86.
- [40] ZHAO X, CUI H X, WANG Y, et al. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66: 6504-6512.
- [41] PAUL S, DAGA P, DEY N. Exploring various photochemical processes in optical sensing of pesticides by luminescent nanomaterials: a concise discussion on challenges and recent advancements[J]. ACS Omega, 2023, 8(47): 44395-44423.
- [42] DUTTA S, PAL S, PANWAR P, et al. Biopolymeric nanocarriers for nutrient delivery and crop biofortification[J]. ACS Omega, 2022, 7(30): 25909-25920.
- [43] FU Z N, CHEN K, LI L, et al. Spherical and spindle-like abamectin-loaded nanoparticles by flash nanoprecipitation for southern root-knot nematode control: preparation and characterization[J]. Nanomaterials, 2018, 8(6): 449.
- [44] 李殿军, 罗保华, 高显婷, 等. 生物农药防治苍术红花指管蚜田间药效试验[J]. 农业与技术, 2024, 44(8): 30-33.
- [45] 张凯, 徐元媛, 高尚, 等. 生物农药乙基多杀菌素的研究进展[J]. 现代农药, 2024, 23(2): 39-44.
- [46] LYN M E, BURNETT D, GARCIA A R, et al. Interaction of water with three granular biopesticide formulations[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(3): 1804-1814.
- [47] GOFF N L, FOMBA I, PROST E, et al. Renewable plant oil-based molecularly imprinted polymers as biopesticide delivery systems [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2020, 8 (42): 15927-15935.
- [48] YAAKOV N, MANI K A, FEFBAUM R, et al. Single cell encapsulation via pickering emulsion for biopesticide applications [J]. ACS Omega, 2018, 3(10): 14294-14301.
- [49] 高沥文, 陈世国, 张裕, 等. 基于RNA干扰的生物农药的发展现状与展望[J]. 中国生物防治学报, 2022, 38(3): 700-715.
- [50] ZHENG Y, HU Y, YAN S, et al. A polymer/detergent formulation improves dsRNA penetration through the body wall and RNAi-induced mortality in the soybean aphid *Aphis glycines* [J]. Pest Management Science, 2019, 75(7): 1993-1999.
- [51] NIGHOJKAR A, PANDEY S, NAEBE M, et al. Using machine learning to predict the efficiency of biochar in pesticide remediation[J]. NPJ Sustainable Agriculture, 2023, 1: 1-7.
- [52] SONG R D, WU Y L, BAO Z P, et al. Machine learning to predict the interfacial behavior of pesticide droplets on hydrophobic surfaces for minimizing environmental risk[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2022, 10(42): 14034-14044.
- [53] NUZZO A, MAZZEI P, DROSOS M, et al. Novel humo-pectic hydrogels for controlled release of agroproducts[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2020, 8(27): 10079-10088.

(编辑:顾林玲)

啉虫酰胺新产品在巴西上市

近日, 跨国公司Sipcam Nichino在巴西推出了杀虫/杀螨剂Omni EC, 该产品含活性成分啉虫酰胺, 推荐用于控制如二斑叶螨和棉花蚜虫等复杂害虫。据悉, 这款新产品能立即停止目标害虫取食, 从而防止作物受损, 对成虫、幼虫和卵也表现有一定的杀灭作用, 并且对害虫天敌具有选择性。

Sipcam Nichino建议在作物受到二斑叶螨(*Tetranychus urticae*)侵染初期时就开始使用Omni EC, 这种害虫繁殖能力强, 对棉花植物可能造成严重损害。对于棉花蚜虫(*Aphis gossypii*), 建议根据栽培品种对害虫传播的病毒性病害的敏感性和耐受性, 来决定施药时机, 这种害虫的侵染水平从5%到30%不等, 高侵染水平可能导致煤烟病的形成, 从而污染棉花纤维, 降低作物价值。

据最新数据, 2023—2024年收获季, 巴西棉花产量预计将达到367万吨, 成为世界上最大的棉花出口国。

(来源: 世界农化网)