

# 农业化工的新进展: 纳米农用化学品

马恩广<sup>1</sup>, 陈凯<sup>1,2</sup>, 付智楠<sup>2</sup>, 孙亮<sup>1</sup>, 贾鑫<sup>1</sup>, 刘志勇<sup>1</sup>, 郭旭虹<sup>1,2</sup>

(1. 石河子大学化学化工学院, 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆兵团材料化工工程技术研究中心, 新疆石河子 832003; 2. 华东理工大学化工学院, 上海 200237)

**摘要:** 伴随着化学工程学科基础理论的发展与应用领域的拓宽, 结合现代农业的迫切需求和  
发展趋势, 化学工程与农业学科互相渗透、交叉孵化出农业化工新领域。本文尝试归纳农业化  
工的内涵, 并综述了农业化工领域纳米农用化学品的制备和应用, 重点介绍以瞬时纳米沉淀技  
术为代表的纳米农药制备、环境响应型控释农药、纳米农药的迁移规律、以及利用控释肥料和  
农药促进水肥药一体化新技术的发展。最后对农业化工的未来发展进行了展望。

**关键词:** 农业化工; 瞬时纳米沉淀技术; 纳米农药; 响应型控释; 水肥药一体化

**中图分类号:** S-1

**文献标志码:** A

粮食产量飞跃式增长的里程碑, 可以追溯至 20 世纪 60 年代, 尿素、滴滴涕等农用化学品大量代替了粪便肥料和传统物理防治病虫害手段。自上世纪 90 年代以来, 我国每年的农药防治面积达 58 亿亩次, 挽回的粮食和棉花损失分别为  $5.8 \times 10^7$  t 和  $1.5 \times 10^6$  t<sup>[1]</sup>。据统计, 1978~2006 年间化肥的使用对我国粮食产量的贡献率高达 56.81%<sup>[2]</sup>。农用化学品已经成为在农业中保障粮食安全和促进农业增产增收方面最重要的农业生产资料之一。然而, 伴随社会发展, 在粮食增产和环境保护的双重压力下, 必须重新审视农用化学品所带来的负面影响。在农业生产过程中存在农用化学品的施用量大、利用率低、使用周期短, 靶向作用低以及对环境污染严重等问题。大量化肥农药在传输过程中通过挥发、径流、降解等途径损失, 真正作用在靶标的有效成分极少<sup>[3-4]</sup>, 从而导致资源的浪费和环境的污染。近年来中共中央、国务院为减少农业污染问题, 出台的中央一号文件中都强调绿色农业发展, 深入推进农药、化肥零增长行动, 促进农业节本增效。推动农业绿色可持续发展必须要求化肥农药等农用化学品减量增效。目前, 利用新技术研究开发高效、环保、智能的新型农用化

品已成为农业可持续发展的迫切需求。

随着化学工程学科基础理论不断发展, 从 20 世纪代表化工第二阶段范式的“三传一反”经典理论到 21 世纪金涌院士提出的“三传三转”, 即“能量的传递与转化”、“物质的传递和转化”、“信息的传递和转化”, 化学工程有了新的定位并不断涌现出新的应用发展方向<sup>[5]</sup>。反应器是化学工程中最重要的一环, 是化学反应过程发生的基础场所, 近年来, 反应器设计的不断优化, 尤其是利用微反应器等制备新型纳米产品的深入研究<sup>[6-7]</sup>, 进一步拓展了化学工程的应用范围。随着研究方法的不断进步和发展, 化工制备技术可控、成本低、易于规模化的特点使得纳米产品制备技术运用到农业领域成为可能。

因此, 伴随着化学工程学科基础理论的发展与应用领域的拓宽, 结合现代农业发展需求和学科发展趋势, 化学工程与农业相互渗透共同孵化出了一个新的领域, 我们称之为农业化工。与此同时, 可持续农业的发展也对现代化工技术的发展和创新发展提出了新的要求。以基于化工技术的新型农用化学品的开发和智能纳米控释载药递送体系的研究为中心, 满足现代农业的需求, 保障农作物健康与营养, 达到

收稿日期: 2020-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51773061)

作者简介: 马恩广(1992—), 男, 山东德州人, 博士生, 主要从事农业化工研究。E-mail: maenguang@163.com

通信联系人: 陈凯, E-mail: chenkaishzu@shzu.edu.cn; 郭旭虹, E-mail: guoxuhong@ecust.edu.cn

粮食安全、减少环境污染的目的,成为农业化工发展的趋势。

农业化工是化学工程学科与农业学科交叉融合产生的新领域。农业化工面向国家重大需求与国际学术研究前沿,围绕“以化学工程的理论方法,指导现代农业生产中农用化学产品如肥料、农药等的研发、生产和使用”的学术思想,不断开展创新性基础研究,致力于推动我国农业现代化进程,解决制约我国农业可持续发展的资源、环境等瓶颈问题。

## 1 化学工程技术推动农用化学品的发展

目前农业化工的研究热点主要包括基于纳米技术制备农用化学品递送系统和纳米农药的功能化应用。本节重点介绍利用化学工程的技术和方法促进农业的可持续发展,将从基于化工技术制备纳米农药、环境响应型控释农药、以及纳米农药在田间作物的迁移规律和叶面高效沉积研究三方面进行综述。

### 1.1 基于化工技术制备纳米农药

传统纳米粒子的制备过程复杂,成本高昂,难以大规模实际应用。目前,制备纳米农药一般采用自上而下的“粉碎”技术或自下而上的原位制备法<sup>[8]</sup>,但是一些常规的技术往往存在能量利用率低,物质转化较慢等不足,在生产和实际应用中具有很大的局限性。反应器是实现物质转化的重要设备,近年来,通过对反应器的不断改进和优化,特别是利用微反

应器制备纳米粒子的研究日益增多<sup>[9-10]</sup>。基于动量传递和质量传递的化工微反应器技术在制备纳米农药方面表现出经济成本更低、时空效率高、易于大规模生产的独特优势<sup>[11]</sup>。

1.1.1 瞬时纳米沉淀技术制备功能性纳米农药 纳米沉淀技术是一种制备具有良好粒径分布和表面性质纳米粒子的普适性方法,具有能耗低、易于操作的优点。然而,在制备纳米粒子过程中,存在混合过程难以控制的问题<sup>[12]</sup>。2003年普林斯顿大学 Prud'homme 教授设计开发了瞬时纳米沉淀技术(Flash nanoprecipitation, 简称 FNP)<sup>[13-14]</sup>。FNP 是一种基于动力学控制强化自组装制备纳米粒子的技术,可以通过化工方法调节和控制纳米粒子结构,具有制备过程简单、耗时少、粒径可控、载药量高、经济成本低等优点,已应用于生物医药<sup>[15-19]</sup>、电极材料<sup>[20-21]</sup>等领域。

目前,使用 FNP 技术制备纳米粒子最常用的反应器有两种,分别是两通道封闭撞击流混合器(Confined Impinging Jets, CIJ)和多通道涡流混合器(Multi-Inlet Vortex Mixer, MIVM)。CIJ 混合装置是两个相对入射流和一个微混合腔构成(如图 1(a)所示)。有机溶剂和反溶剂在微室内高速撞击混合后迅速达到过饱和,并析出结晶成核,通过两亲性分子自组装,将疏水核包裹其中形成纳米粒子。为了扩大 FNP 应用范围,进一步开发了多通道涡流混合器 MIVM(如图 1(b)所示),该混合器可以通过改变流速控制过饱和度并实现纳米粒子的多组分复合<sup>[22]</sup>。

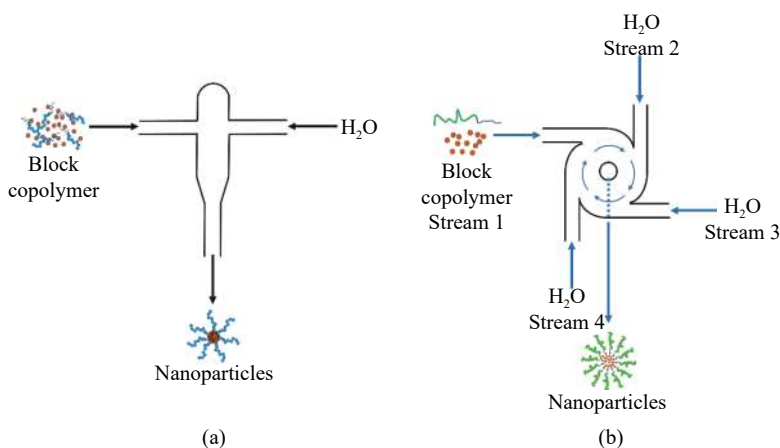


图 1 瞬时纳米沉淀制备纳米粒子示意图

Fig. 1 Schematic illustration of fabrication of nanoparticles using FNP

近年来该技术在农业领域制备纳米农药的应用也引起研究者的关注。郭旭虹教授课题组在利用 FNP 技术构建功能性纳米载药系统的研究中开展了一系列探索工作。Chen 等<sup>[23]</sup>采用 FNP 技术,利用两

亲性嵌段共聚物聚乙二醇-聚 *D, L*-丙交酯(PEG-PDLLA)制备了包裹高效氯氟氰菊酯(LC)的纳米农药粒子(如图 2 所示),系统地研究了影响纳米颗粒尺寸的参数,结果表明,将 LC 与 PEG-PDLLA 的质量比

与湍流混合条件相匹配, 可以制备稳定且单分散的 LC 纳米球, 并且该纳米粒子具有高负载量和生物活性。

2020 年 Fu 等<sup>[24]</sup>报道了基于瞬时纳米沉淀技术可控制备空心介孔二氧化硅纳米粒子, 通过控制进料流体的组分、浓度和进料速度实现了对介孔二氧

化硅纳米粒子内部尺寸(100~170 nm)和壳层厚度(40~60 nm)的可控调节。同时, 该工作通过设计多级四通道涡流混合器实现了一步法构建载药运输系统(如图 3 所示)。该工作使连续大批量制备稳定性无机二氧化硅负载的纳米农药成为可能。

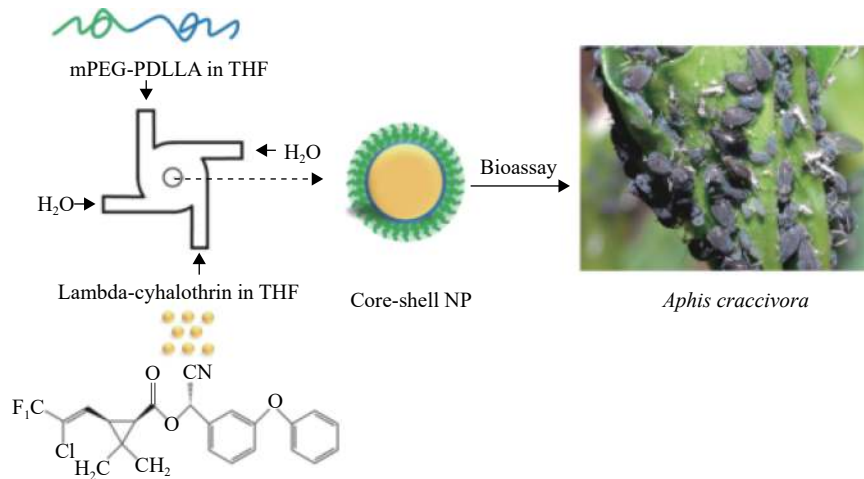


图 2 FNP 制备 PEG-PDLLA/LC 纳米粒子和生物测定示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 2 Schematic illustrating the FNP process for preparing PEG-PDLLA/LC nanosuspension and bioassay<sup>[23]</sup>

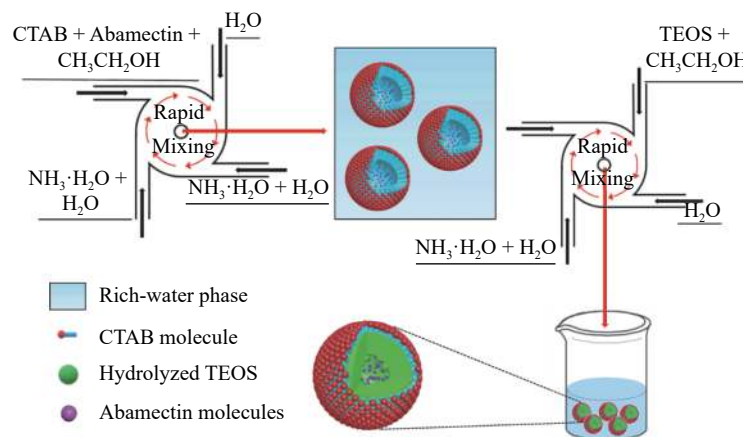


图 3 利用连续 FNP 技术制备负载阿维菌素的介孔二氧化硅纳米颗粒的原理图<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration of the preparation of the Abm-loaded MSNPs by sequential FNP technique<sup>[24]</sup>

FNP 技术制备纳米粒子能通过改变制备工艺参数方便地调控纳米粒子结构、形貌和粒径分布等。为了进一步探索 FNP 制备纳米农药粒子的稳定性和结构的影响因素, Fu 等<sup>[25]</sup>利用 3 种基于聚乙二醇的两亲性嵌段共聚物作为稳定剂, 采用 FNP 技术制备了单分散负载阿维菌素的球形和纺锤形纳米粒子(如图 4 所示), 研究了两亲性嵌段共聚物结构对农药纳米粒子形貌的影响。生物实验结果表明, 该新型纺锤形纳米农药较传统农药制剂具有更有效的防治南方根结线虫的能力。

此外, 药物载体的分子量<sup>[26]</sup>、药物浓度<sup>[27]</sup>以及两亲性嵌段共聚物<sup>[28]</sup>对于 FNP 技术制备载药纳米粒

子的稳定性具有非常重要的影响。最近, 还有研究发现利用离子型嵌段共聚物可以制备表面电荷可控的纳米粒子<sup>[29]</sup>。这些工作对利用 FNP 制备稳定、粒径可控纳米粒子具有重要指导意义。

综上所述, FNP 技术在纳米农药的制备和疏水性活性物质的负载和控释体系的构建方面展现出巨大潜力, 对制备水基化功能性纳米农药控释制剂和研究农用化学品靶向高效传递过程具有重要的意义。

1.1.2 高压均质联用技术制备纳米农药 高压均质技术是制备纳米药物的常用方法。其过程是将粗分散体通过非常小的均质间隙送入容器, 高速和高压

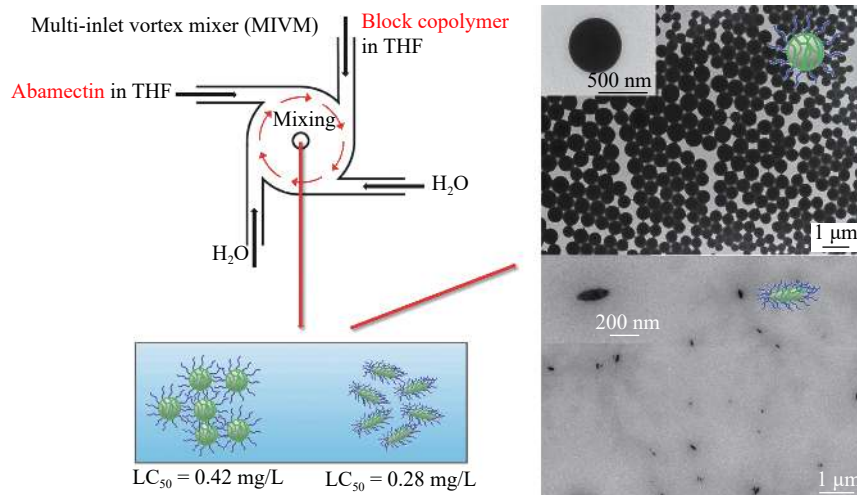


图 4 FNP 技术制备阿维菌素 (Abm) 负载纳米颗粒的示意图<sup>[25]</sup>

Fig. 4 Illustration of the preparation of Abamectin (Abm)-loaded nanoparticles by flash nanoprecipitation<sup>[25]</sup>

会引起剪切力、空化力和颗粒碰撞,从而将大颗粒破碎成小颗粒<sup>[30]</sup>。该技术具有流程简单、易于大规模生产和减少产品污染的优势<sup>[31]</sup>,已经广泛应用于医药<sup>[32]</sup>、食品<sup>[33]</sup>等行业。因该技术具有能耗高的缺点,常常采用与其他方法联用制备纳米农药。中国农业科学院的崔海信研究员课题组在高压均质联用技术

制备纳米农药方面进行了深入的研究。其中, Wang 等<sup>[34]</sup>采用高压均质技术结合乳液溶剂蒸发法制备了一种负载杀菌剂吡唑醚菌酯的纳米粒子(如图 5 所示),并发现该方法制备的纳米农药具有生物活性强、稳定性好、可控释放的特点。

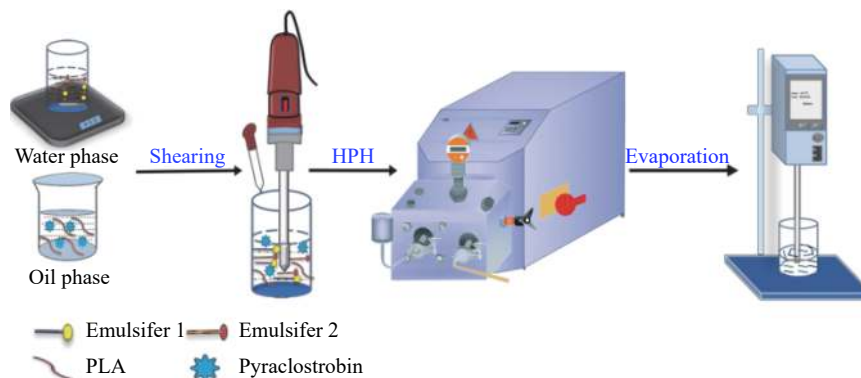


图 5 将 HPH 技术与乳液—溶剂蒸发法相结合,制备吡唑醚菌酯纳米球<sup>[34]</sup>

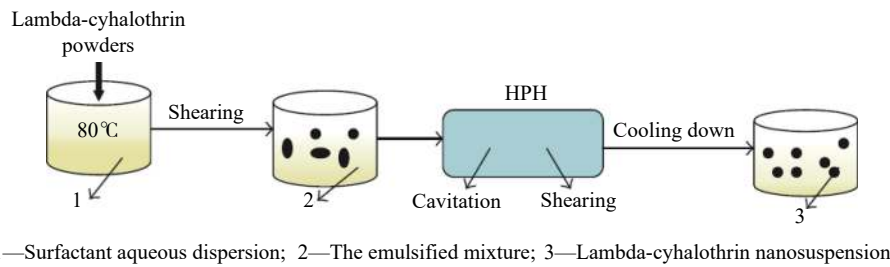
Fig. 5 Preparation process of synthetic pyraclostrobin nanospheres by combining HPH technology and emulsion-solvent evaporation methods<sup>[34]</sup>

高压均质技术与熔融乳化法的结合能够有效提高粗混悬液的制备效率,还可以避免有机溶剂的使用,降低高压均质过程能耗。Pan 等<sup>[35]</sup>将高压均质技术与熔融乳化法联用制备了高效氯氟氰菊酯纳米悬浮剂(如图 6 所示)。该技术在制备过程中,避免使用有机溶剂,提高农药的生物利用度,减少农药对农产品和环境的残留污染。Cui 等<sup>[30]</sup>将高压均质技术与冻干相结合,制备了具有溶解性差、高熔点(208~210 ℃)的氯虫苯甲酰胺固体纳米分散体,大大降低了表面活性剂的含量,提高了农药的安全性和环境友好性,为开发生产环保型水基化纳米农药提

供了一种新的技术。

## 1.2 环境响应型纳米控释农药

在自然环境中,大量的农药等农用化学品在施用过程中因光照和升温而降解,加上流失等原因,只有 0.1% 左右可以作用于靶标生物<sup>[36]</sup>,导致农用化学品利用率非常低。为了提高利用率,实现农用化学品减量增效的目标,开发智能响应型控释农药是一个理想的解决办法。具体来说,就是利用载体能够对环境条件变化作出响应的特点,实现药物的按需可控释放。目前,开发能够利用环境变化(主要包括光、温度、pH 等)靶向控制释放的载体材料已成为纳

图 6 熔融高压均质法制备高效氯氟氰菊酯纳米悬浮剂示意图<sup>[35]</sup>Fig. 6 Schematic representation of lambda-cyhalothrin nanosuspension preparation<sup>[35]</sup>

米农药研究的热点。

**1.2.1 光响应型控释农药** 由于香豆素类光敏性聚合物<sup>[37-39]</sup>, 以及含有偶氮苯<sup>[40]</sup>、邻硝基苄基<sup>[41]</sup>等光敏性基团的聚合物分子构型、极性等性质可以在不同强度或波长的光照射下发生变化, 从而引起材料形态、光学性质、溶解度等宏观性质发生变化<sup>[42]</sup>。因此将这类光响应性聚合物作为载体材料制备控释农药的应用研究引起了人们的广泛关注。目前, 对于光响应型控释农药的应用研究主要是利用此类聚合物形成农药偶联物或自组装形成光响应性聚合物胶束, 并在光触发系统作用下引发光响应基团发生光裂解或构型改变, 从而导致农药的控制释放。光响应性系统吸收光能后, 可引起聚合物组装材料理化性质的显著改变<sup>[43]</sup>。光响应型控释农药利用农业环境中的光能变化控制农药的释放, 减少农药的流失, 提高农药的利用率, 对于减少农业环境污染具有重要意义。

**1.2.2 温度响应型控释农药** 温度响应型控释农药是利用农业环境中的温度变化调控农药的释放。研究的重点在于合成温敏性聚合物并用于农药的负载。典型的温敏性聚合物具有最低临界溶解温度 (lower critical solution temperature, LCST), 即升温超过此温度, 聚合物发生相分离<sup>[44]</sup>。利用此类聚合物制备的农药纳米粒子, 可以通过调控环境温度高于或低于 LCST 来刺激农药的释放。当前, 研究最多的是利用温敏性聚合物聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 制备纳米载体并负载农药, 通过改变外界温度, 控制农药的释放<sup>[45-46]</sup>。此外, 还可以将温敏性聚合物与其他聚合物共混<sup>[47]</sup>, 或者与其他单体形成共聚物<sup>[48]</sup>, 用作纳米农药的载体, 通过调控温度控制农药的释放。

**1.2.3 pH 响应型控释农药** pH 响应型控释农药是目前研究最为广泛的一类智能控制释放农药的体系。一般利用具有 pH 响应性的聚合物作为载体, 其结构中存在羧基、胺基、吡啶基、磺酸基等可以电离的基团<sup>[49]</sup>, 通过在不同 pH 值环境中的质子化或去质子化, 可以改变聚合物的结构和通透性, 以此控制农

药的释放。近年来, 利用生物可降解的聚电解质制备 pH 响应型控释农药的研究较为广泛, 如壳聚糖、纤维素及其衍生物、海藻酸钠等作为载体制备负载农药的纳米颗粒<sup>[50-51]</sup>或者凝胶微球<sup>[52-53]</sup>, 通过调节 pH 值可以有效地控制农药的释放。

### 1.3 纳米农药的运动迁移规律和叶面高效沉积研究

农药的迁移规律研究是农用化学品作用于靶标作物的关键, 对提高农用化学品利用率和减少对环境的影响有重要意义<sup>[54]</sup>。Chen 等<sup>[55]</sup>利用 FNP 制备负载杀虫农药高效氯氟氰菊酯和荧光染料尼罗红的多功能荧光纳米颗粒 (如图 7 所示), 并且研究了染料分子在纳米粒子中的重排和聚集规律。研究表明, 制备的纳米颗粒能有效避免叶绿素荧光干扰, 并可以精准地追踪农药在叶片表面的分布情况。该工作对于研究农药的运动迁移规律具有重要意义。

Cao 等<sup>[56]</sup>制备了一种不含荧光基团的单分散二氧化硅荧光纳米农药载体, 其荧光现象是由煅烧产生的碳点引起。该纳米载体可以通过体内光学成像观察到纳米颗粒在菌丝体内的转移和吸收。这对于开发具有靶向性的农用化学品具有指导意义。

通过对农药迁移规律的研究, 有助于促进具有高粘附性纳米农药的开发。众所周知, 由于蜡质层等表面特殊结构的存在, 植物叶面通常呈现出高疏水甚至超疏水的特性。农药对作物叶片粘附力弱是阻碍农药高效利用的重要因素之一。因此, 通过化学修饰等改性方式改善农药纳米粒子对叶片的亲和性、润湿性, 可以增加农药在叶面上的粘附和沉积<sup>[57]</sup>, 减少农药在疏水叶表面上的淋洗和反弹损失, 从而提高农药的利用率。

Zhi 等<sup>[58]</sup>基于一化学络合涂层方法将天然多酚单宁酸 (TA) 和  $Fe^{3+}$  组成的复合物涂层包覆两种农药。该研究表明, 由于 TA 中的苯酚与叶片上各种官能团之间的氢键结合作用, 使农药在黄瓜和莴苣叶表面保留率提高 50% 以上, 从而提高了农药的利用率, 为生产具有更高叶面粘附力和生物利用度的农药制剂奠定了基础。Hao 等<sup>[59]</sup>利用羧甲基纤维素

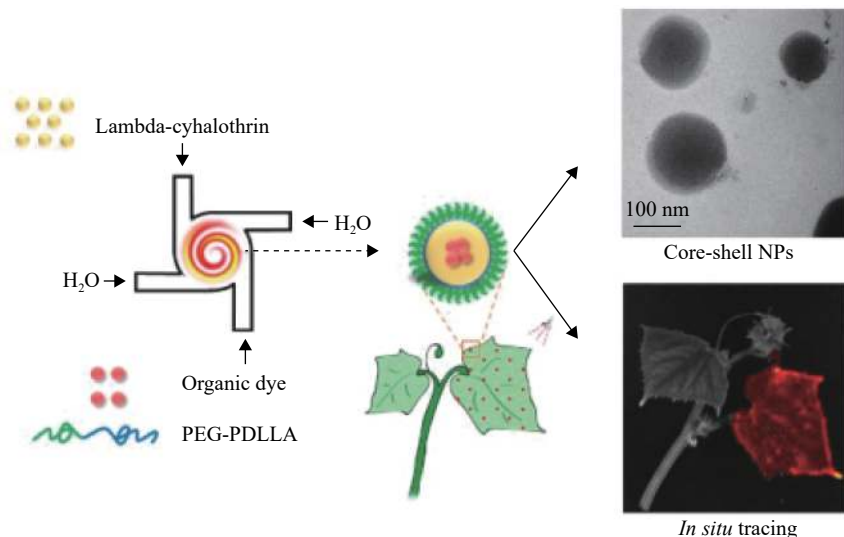


图 7 利用 FNP 技术制备了双功能荧光纳米颗粒并用于精确跟踪纳米农药和作物保护示意图<sup>[55]</sup>

Fig. 7 Difunctional fluorescence nanoparticles for accurate tracing of nanopesticide fate and crop protection prepared by flash nanoprecipitation<sup>[55]</sup>

(CMC)和二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)作为单体,通过接枝共聚得到 CMC-g-PDMDAAC,然后,将其与磷酸化的玉米醇溶蛋白(P-Zein)通过静电作用组装并负载阿维菌素,得到负载型纳米农药。研究表明,该纳米农药体系具有良好的分散性和抗紫外线性能,而且其在叶片上的粘附性能比单独用 P-Zein 提高了约 20%,从而提高了农药的利用率,减少了环境污染。Yu 等<sup>[60]</sup>利用单宁酸作为天然粘附剂进行化学修饰,制备了具有较强粘附力的纳米杀虫剂,通过淋洗等试验表明,该纳米杀虫剂在叶片上的粘附性显著增强,能在叶面上高效沉积。该研究为开发高粘附性的新型纳米农药提供了理论基础。

## 2 新型控释肥料和水肥药一体化新技术

利用成膜材料包覆的方法实现肥料的缓控释,是实现肥料减量增效的主要方法。Jia 等<sup>[61]</sup>受贻贝化学的启发,首次报道了聚多巴胺薄膜包覆多元复合肥的方法,制备的一系列包膜复合肥在水和土壤中具有良好的控释行为,而且研究表明,该薄膜材料在土壤中易于生物降解。此外,他们还制备了温敏性聚多巴胺包膜控释肥<sup>[62]</sup>和 pH 响应性保水控释肥<sup>[63]</sup>等绿色新型控释肥料。Kang 等<sup>[64]</sup>报道了利用摩擦化学的方法在金属基板上制备了一种厚度可控的金属多酚络合双层薄膜,探究了其成膜机理,并将其用于尿素颗粒的包覆,成功实现了尿素的控制释放。

水肥药一体化是农用化学品施用的高效管理方式,一般指在水肥一体化的基础上通过灌水器将水、肥、药实时送至作物根部,使灌溉与施肥、防治病虫

害同时进行,根据植物不同生长周期的特点,适时适量地满足农作物对水分、养分的需求并防止病虫害对作物的侵害<sup>[65]</sup>。传统的水肥药一体化技术往往将肥料直接溶解在水里,农药则利用表面活性剂分散在水中。溶在水中的肥料易随水从土壤中流失,而分散在水中的农药则常因失稳而沉聚,甚至堵塞管道。而采用水基化包膜控释肥料和纳米缓控释农药,不仅可以有效的解决传统水肥药一体化遇到的技术问题,还能进一步提高肥料和农药的利用效率,促进水肥药一体化新技术的发展。功能化纳米农用化学品载药体系与先进的农业智能技术系统的紧密结合,有利于最大程度发挥纳米农用化学品的作用,保障粮食安全,是农业化工领域重要的应用研究趋势。

## 3 总结与展望

本文尝试归纳总结农业化工的内涵,介绍了制备纳米农药的化工新技术,纳米载药体系在靶标作物宏观界面上的智能释放和迁移规律的研究进展,以及新型控释肥料和水肥药一体化新技术的发展。期望借助化学工程的理论方法,推动研发和设计新型智能环保的纳米农用化学品方面取得重大进展和突破。

发展环境友好、资源节约、生态稳定的农业化工技术和产品是农业化工领域未来发展的必然趋势。具体来说,以下三个方面将是未来农业化工发展的前沿方向:

(1) 利用化工反应和转化的新技术推动农业的可持续发展。主要体现在农业废弃物的资源化利

用,比如以作物秸秆、谷物麸皮等作为原料借助化工技术制备低成本、环保型载体材料,用于农药和化肥等农药化学品的缓控释。取之于农用于农,从源头降低农业生产资料的生产成本,从而实现农业资源的可持续循环利用。

(2) 利用化工新工艺开发多功能材料,实现农用化学品的智能利用。目前,农用化学品控释研究大多集中在单一功能化。在未来,设计开发集多种响应功能于一身的多功能纳米农用化学品将会是农业化工的重要研究方向。

(3) 利用化工智能控制和新反应器技术,实现农用化学品的高效定制和全生命周期利用。未来农业化工领域将会结合计算机模拟技术,模拟和预测反应过程,深入研究反应机制,从而更加精准地开发智能农用化学品,并注重其全生命周期的高效利用。

农业化工作为一个新兴领域,对其研究探索还存在巨大的发展空间。相信农业化工领域的美好未来将会吸引更多的研究者参与其中,不仅推动农业化工的深入发展,而且将会拓宽农业化工的研究范围。

#### 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, 23.
- [2] 杨慧,刘立晶,刘忠军,等. 我国农田化肥施用现状分析及建议[J]. 农机化研究, 2014, 36(9): 260-264.
- [3] KUSUMASTUTI Y, ISTIANI A, ROCHMADI, *et al.* Chitosan-based polyion multilayer coating on NPK fertilizer as controlled released fertilizer[J]. *Advances in Materials and Engineering*, 2019, 2019(11): 1-8.
- [4] NURUZZAMAN M, RAHMAN M M, LIU Y, *et al.* Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: A new window for safe application[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(7): 1447-1483.
- [5] 金涌,程易,颜彬航. 化学反应工程的前世、今生与未来[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 34-43.
- [6] 施琰,王玉军,骆广生. 膜分散微反应器制备纳米ZnO颗粒[J]. 过程工程学报, 2010, 10(S1): 1-6.
- [7] LIU L, XIANG N, NI Z. Droplet-based microreactor for the production of micro/nano-materials[J]. *Electrophoresis*, 2020, 41(10/11): 833-851.
- [8] 潘振中,崔博,崔海信,等. 农药纳米混悬剂及其制备方法探析[J]. 农药学报, 2014, 16(6): 635-643.
- [9] KIM S, WANG H, YAN L, *et al.* Continuous preparation of itraconazole nanoparticles using droplet-based microreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124721.
- [10] USON L, ARRUEBO M, SEBASTIAN V, *et al.* Single phase microreactor for the continuous, high-temperature synthesis of <4 nm superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 340: 66-72.
- [11] 骆广生,王凯,王佩坚,等. 微反应器内聚合物合成研究进展[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2563-2573.
- [12] LIU Y, YANG G, ZOU D, *et al.* Formulation of nanoparticles using mixing-induced nanoprecipitation for drug delivery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 59(9): 4134-4149.
- [13] JOHNSON B K, PRUD'HOMME R K. Chemical processing and micromixing in confined impinging jets[J]. *AIChE Journal*, 2003, 49(9): 2264-2282.
- [14] JOHNSON B K, PRUD'HOMME R K. Flash nanoprecipitation of organic actives and block copolymers using a Confined Impinging Jets Mixer[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2003, 56(10): 1021-1024.
- [15] LI M, XU Y, SUN J, *et al.* Fabrication of charge-conversion nanoparticles for cancer imaging by flash nanoprecipitation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 10752-10760.
- [16] WANG M, LIN S, WANG J, *et al.* Controlling morphology and release behavior of sorafenib-loaded nanocarriers prepared by flash nanoprecipitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(35): 11911-11919.
- [17] WANG M, XU Y, WANG J, *et al.* Biocompatible nanoparticle based on dextran-*b*-Poly(L-lactide) block copolymer formed by flash nanoprecipitation[J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44(12): 1688-1690.
- [18] WANG M, YANG N, GUO Z, *et al.* Facile preparation of AIE-Active fluorescent nanoparticles through flash nanoprecipitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(17): 4683-4688.
- [19] WANG M, XU Y, LIU Y, *et al.* Morphology tuning of aggregation-induced emission probes by flash nanoprecipitation: Shape and size effects on in vivo imaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(30): 25186-25193.
- [20] TAN Z, SHI Y, WEI T, *et al.* Fast and facile preparation of S nanoparticles by flash nanoprecipitation for lithium-sulfur batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(2): 466-471.
- [21] ZHU Z, XU P, FAN G, *et al.* Fast synthesis and separation of nanoparticles via in-situ reactive flash nanoprecipitation and pH tuning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 877-885.
- [22] D'ADDIO S M, PRUD'HOMME R K. Controlling drug nanoparticle formation by rapid precipitation[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011, 63(6): 417-426.
- [23] CHEN K, FU Z, WANG M, *et al.* Preparation and characterization of size-controlled nanoparticles for high-loading

- lambda-cyhalothrin delivery through flash nanoprecipitation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(31): 8246-8252.
- [24] FU Z, LI L, WANG Y, *et al.* Direct preparation of drug-loaded mesoporous silica nanoparticles by sequential flash nanoprecipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122905.
- [25] FU Z, 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.
- [26] 马俊, 李莉, 王铭纬, 等. 基于瞬时纳米沉淀法制备尺寸可控载药纳米粒子[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 43(5): 597-605.
- [27] FU Z, LI L, WANG M, *et al.* Size control of drug nanoparticles stabilized by mPEG-b-PCL during flash nanoprecipitation[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296(5): 935-940.
- [28] ZHU Z. Effects of amphiphilic diblock copolymer on drug nanoparticle formation and stability[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(38): 10238-10248.
- [29] 刘靖康, 李猛, 王铭纬, 等. 基于瞬时纳米沉淀法的球形纳米粒子电荷及粒径调控[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(3): 334-340.
- [30] CUI B, FENG L, WANG C, *et al.* Stability and biological activity evaluation of chlorantraniliprole solid nanodispersions prepared by high pressure homogenization[J]. *Plos One*, 2016, 11(8): e0160877.
- [31] WANG Y, MA Y, ZHENG Y, *et al.* In vitro and in vivo anticancer activity of a novel puerarin nanosuspension against colon cancer, with high efficacy and low toxicity[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 441(1/2): 728-735.
- [32] SHELAR D B, PAWAR S K, VAVIA P R. Fabrication of isradipine nanosuspension by anti-solvent microprecipitation-high-pressure homogenization method for enhancing dissolution rate and oral bioavailability[J]. *Drug Delivery Translational Research*, 2013, 3(5): 384-391.
- [33] MARTINEZ-SANCHEZ A, TARAZONA-DIAZ M P, GARCIA-GONZALEZ A, *et al.* Effect of high-pressure homogenization on different matrices of food supplements[J]. *Food Science and Technology International*, 2016, 22(8): 708-719.
- [34] WANG A, CUI J, WANG Y, *et al.* Preparation and characterization of a novel controlled-release nano-delivery system loaded with pyraclostrobin via high-pressure homogenization[J]. *Pest Management Science*, 2020, 76(8): 2829-2837.
- [35] 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.
- [36] LIANG Y, GUO M, FAN C, *et al.* Development of novel urease-responsive pendimethalin microcapsules using silica-IPTS-PEI as controlled release carrier materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4802-4810.
- [37] ATTA S, PAUL A, BANERJEE R, *et al.* Photoresponsive polymers based on a coumarin moiety for the controlled release of pesticide 2, 4-D[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(121): 99968-99975.
- [38] GAO Z, YUAN P, WANG D, *et al.* Photo-controlled release of fipronil from a coumarin triggered precursor[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2017, 27(11): 2528-2535.
- [39] XU Z, GAO Z, SHAO X. Light-triggered release of insecticidally active spirotetramat-enol[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(11): 1648-1650.
- [40] CHEN C, ZHANG G, DAI Z, *et al.* Fabrication of light-responsively controlled-release herbicide using a nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 101-110.
- [41] DING K, SHI L, ZHANG L, *et al.* Synthesis of photoreponsive polymeric propesticide micelles based on PEG for the controlled release of a herbicide[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(4): 899-904.
- [42] CAMARA M C, CAMPOS E V R, MONTEIRO R A, *et al.* Development of stimuli-responsive nano-based pesticides: emerging opportunities for agriculture[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2019, 17: 100.
- [43] HUANG B, CHEN F, SHEN Y, *et al.* Advances in targeted pesticides with environmentally responsive controlled release by nanotechnology[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(2): 102.
- [44] XU X, BAI B, WANG H, *et al.* A near-infrared and temperature-responsive pesticide release platform through core-shell polydopamine@PNIPAm nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 6424-6432.
- [45] GAO Y, XIAO Y, MAO K, *et al.* Thermo-responsive polymer-encapsulated hollow mesoporous silica nanoparticles and their application in insecticide delivery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123169.
- [46] SHEN Y, WANG Y, ZHAO X, *et al.* Preparation and physicochemical characteristics of thermo-responsive emamectin benzoate microcapsules[J]. *Polymers (Basel)*, 2017, 9(9): 418.
- [47] ZHANG Y, CHEN W, JING M, *et al.* Self-assembled mixed micelle loaded with natural pyrethrins as an intelligent nano-insecticide with a novel temperature-responsive release mode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1381-1391.



- [48] 王宁, 齐麟, 王娅, 等. 温度响应型吡啶醚菌酯微囊的制备与性能表征[J]. *农药学报*, 2017, 19(3): 381-387.
- [49] KOCAK G, TUNCER C, BütÜN V. pH-responsive polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(1): 144-176.
- [50] ZHAO M, ZHOU H, CHEN L, *et al.* Carboxymethyl chitosan grafted trisiloxane surfactant nanoparticles with pH sensitivity for sustained release of pesticide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 243: 116433.
- [51] LIU G, LIN G, TAN M, *et al.* Hydrazone-linked soybean protein isolate-carboxymethyl cellulose conjugates for pH-responsive controlled release of pesticides[J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(11): 1211-1222.
- [52] XIANG Y, LU X, YUE J, *et al.* Stimuli-responsive hydrogel as carrier for controlling the release and leaching behavior of hydrophilic pesticide[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137811.
- [53] XIANG Y, ZHANG G, CHEN C, *et al.* Fabrication of a pH-responsively controlled-release pesticide using an at-pulgit-based Hydrogel[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 6(1): 1192-1201.
- [54] TONG M M, GAO W J, JIAO W T, *et al.* Uptake, translocation, metabolism, and distribution of glyphosate in nontarget tea plant (*Camellia sinensis* L.)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(35): 7638-7646.
- [55] CHEN K, WANG Y, CUI H, *et al.* Difunctional fluorescence nanoparticles for accurate tracing of nanopesticide fate and crop protection prepared by flash nanoprecipitation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(3): 735-741.
- [56] CAO L, ZHANG H, ZHOU Z, *et al.* Fluorophore-free luminescent double-shelled hollow mesoporous silica nanoparticles as pesticide delivery vehicles[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(43): 20354-20365.
- [57] ZHAO X, CUI H, WANG Y, *et al.* Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(26): 6504-6512.
- [58] ZHI H, YU M, YAO J, *et al.* A facile approach to increasing the foliage retention of pesticides based on coating with a tannic acid/Fe<sup>3+</sup> complex[J]. *Coatings*, 2020, 10(4): 359.
- [59] HAO L, LIN G, LIAN J, *et al.* Carboxymethyl cellulose capsulated zein as pesticide nano-delivery system for improving adhesion and anti-UV properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 231: 115725.
- [60] YU M, SUN C, XUE Y, *et al.* Tannic acid-based nanopesticides coating with highly improved foliage adhesion to enhance foliar retention[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(46): 27096-27104.
- [61] JIA X, MA Z Y, ZHANG G X, *et al.* Polydopamine film coated controlled-release multielement compound fertilizer based on mussel-inspired chemistry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(12): 2919-2924.
- [62] MA Z, JIA X, HU J, *et al.* Mussel-inspired thermosensitive polydopamine-graft-poly(*N*-isopropylacrylamide) coating for controlled-release fertilizer[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(50): 12232-12237.
- [63] MA Z Y, JIA X, ZHANG G X, *et al.* pH-responsive controlled-release fertilizer with water retention via atom transfer radical polymerization of acrylic acid on mussel-inspired initiator[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(23): 5474-5482.
- [64] KANG J, BAI G, MA S, *et al.* On-site surface coordination complexation via mechanochemistry for versatile metal-phenolic networks films[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(5): 1801789.
- [65] 王云爱, 于海欧, 徐菊敏. 现代农业“水肥药一体化”技术[J]. *中国农业信息*, 2013(1): 89.

## Development of Agrochemical Engineering: Nano-agrochemicals

MA Enguang<sup>1</sup>, CHEN Kai<sup>1,2</sup>, FU Zhinan<sup>2</sup>, SUN Liang<sup>1</sup>, JIA Xin<sup>1</sup>, LIU Zhiyong<sup>1</sup>, GUO Xuhong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Engineering Research Center of Materials Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China; 2. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Great progress has been made in the fundamental theories and applications of chemical engineering. Combined with the urgent requirements and development trends in modern agricultural, chemical engineering and agricultural technology generate the upstart interdisciplinary filed named agrochemical engineering. In this article, the connotation of agrochemical engineering and the development of preparation and application of nano-agrochemicals in this filed were reviewed. Especially in the novel nano-pesticide preparation technologies represented by flash nano-

precipitation technology, the development of the intelligent responsive controlled release pesticides, migration of nano-pesticide, and the promotion of novel fertilizers and pesticides to the integral control of water and agrochemicals. Finally, the future opportunities of agrochemical engineering are prospected.

**Key words:** agrochemical engineering; flash nanoprecipitation; nano-pesticide; responsive controlled release; irrigation combined with fertilizer and pesticide