

植物的亲水疏水特性与农药药液行为的分析

顾中言

(江苏省农业科学院植物保护研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 通过观察,雨水能很好地在棉花、黄瓜、桃树等植物叶面铺展成水膜,能很好的沾湿石榴、扁豆、辣椒等植物,在叶面形成弧形或半圆形的水滴,但雨水不能使红花酢浆草、水稻、甘蓝等植物润湿,而是在叶面形成球形的水珠,极易滚落。大于 31.25 mg/L TX-10水溶液和大于 200 mg/L杀虫单 矿物油微乳剂的表面张力均小于水稻或甘蓝的临界表面张力,因此在水稻或甘蓝叶面能形成弧形或半圆形的水滴,很好地沾湿叶片,甚至可以在叶面铺展成水膜。

关键词: 植物; 亲水性; 疏水性; 液体; 行为

中图分类号: S143.92

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2009)02-276-06

Analysis of the Relationship between Hydrophilic or Hydrophobic Property of Plant and Action of Pesticides Solution on Plants Leaves

GU Zhong-yan

(Institute of Plant Protection, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: The fact was found through the observation on nature phenomena that rain could wet and spread on the leaves of plants such as cotton, cucumber, peach, and so on, that rain could form drops of arc-shaped or semicircle on the leaves of plants such as pomegranate, purple haricot, pepper, and so on, and that rain could not wet but formed water pool on the leaves of plants such as corymb wood sorrel, rice, cabbage, and so on, which would roll off the leaves easily. When the surface tensions of TX-10 solution more than 31.25 mg/L or molnosultap-oil ME more than 200 mg/L were smaller than the critical surface tension of rice or cabbage leaves, the solution could form drops of arc-shaped or semicircle and even spread on the leaves of rice or cabbage.

Key words: plant; hydrophilicity; hydrophobicity; liquid; action

喷洒的农药药液能否有效地粘附在植物表面一直是农药使用技术中引人关注的问题。不仅要求药液能粘附在植物表面,而且能自动铺展以达到最大的覆盖面积,从而达到最佳的保护效果。然而很多药液难以粘附在水稻、小麦、甘蓝等植物的表面而滚落,农药利用率低^[1]。为保证对有害生物的防治效果,就必须加大农药用量,这又加重了农药对环境的污染。因此有必要弄清楚农药药液在植物表面的行为规律和药液润湿植物的基本条件。农药制剂由原

药、溶剂和表面活性剂组成,经水稀释后喷洒到植物体上。本研究以水和植物为对象,通过观察雨水在不同植物表面的形态和行为以及润湿植物的程度,将植物分为亲水型植物和疏水型植物,并试图利用表面活性剂来降低水的表面张力,改变水在疏水型植物表面的行为特性,以提高在疏水型植物表面的润湿和铺展能力。

1 材料与方法

1.1 供试材料

92%杀虫单可溶性原粉(常熟市大义义农农药厂产品);20%杀虫单 矿物油微乳剂,自配。植物:甘蓝,京丰一号;水稻,太湖粳二号。生物染料:丽春

收稿日期:2009-01-09

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划(2006BAD08A03-4)

作者简介:顾中言(1957-),男,江苏无锡人,大学,研究员,主要从事农药应用研究。(E-mail) guzy@jaas.ac.cn

红-G(上海试剂三厂)。表面活性剂:TX-10(南京金陵石化化工厂产品)。

1.2 供试仪器

Sony牌 DCR-PC120E Handycam 数码摄像照像机(Sony公司);JZHY-180型界面张力仪(河北省承德试验机械有限责任公司);卫士牌 NS-16型背负式手动喷雾器(山东卫士植保机械有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 雨水在植物叶面的形态和行为观察 在下雨初期,观察雨滴落到不同植物叶片表面后的行为特性,当雨水将植物表面的尘土冲洗干净后,用数码相机拍摄雨水在植物叶片表面的形态。

1.3.2 测定植物临界表面张力 Zisman提出不同表面张力的液体在固体表面的接触角随液体表面张力降低而减小,以接触角的 $\cos\theta$ 对液体表面张力作图可得到 1 条直线,将直线外延至 $\cos\theta = 1$ 处,相应的液体表面张力值即为该植物的临界表面张力值^[2]。借用 Zisman 的方法测定不同植物临界表面张力,采集新鲜植物叶片,固定成平面,不使其卷曲,不接触待测叶片表面,以免破坏叶面结构。将相同体积、不同表面张力的液体滴在叶片表面形成液滴。用相机摄下叶面上的液滴,输入电脑并打印,测量气相、液相和固相交界面处的液面切线与叶面所形成的夹角,作图求出植物叶片的临界表面张力值。 $\cos\theta = 1$,即接触角为零,据此,也可用不同表面张力的液体滴在测试植物表面,根据接触角为零或接近于零的液体的表面张力来估测植物的临界表面张力值。

1.3.3 测定表面活性剂的临界胶束浓度 按 GB 5549—90 的方法测定表面活性剂溶液的表面张力。按标准规定,测定时使用 JZHY-180 型界面张力仪,同一样品连续 5 次测得的表面张力值相差不超过 0.2 mN/m,测定时的温度为 $(28 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ ^[3]。用表面张力法测定溶液中表面活性剂的临界胶束浓度。在溶液中,表面活性剂的浓度低于临界胶束浓度时,随表面活性剂浓度的增高溶液的表面张力急剧下降,当表面活性剂达到临界胶束浓度时,溶液的表面张力就不随表面活性剂浓度的增高而改变或改变甚小。利用这一性质,测定不同浓度表面活性剂溶液的表面张力,作浓度对数与表面张力的曲线图,曲线转折点对应的表面活性剂浓度为该表面活性剂的临界胶束浓度^[2]。

1.3.4 观察雾滴在苞菜叶面的行为趋势 用卫士牌 NS-16 型背负式手动喷雾器,单个空心圆锥雾头,0.3~0.4 MPa 的工作压力。用清水和 TX-10 125 mg/L 溶液分别配制 400 mg/L 的丽春红-G 溶液。

将两种溶液分别喷洒到水平放置的甘蓝叶片上,观察雾滴在甘蓝叶面的形状;将两种溶液分别喷洒到田间生长的甘蓝叶片上,观察雾滴在甘蓝叶面的行为趋势。

1.3.5 观察不同溶液在稻叶表面的行为趋势

取 0.05 ml 500 mg/L 的 20% 杀虫单 矿物油微乳剂药液和清水若干滴,分别依次点滴在水稻叶正面,观察药液和清水液滴行为。用卫士牌 NS-16 型背负式手动喷雾器,单个空心圆锥雾头,0.3~0.4 MPa 的工作压力,将清水和 TX-10 125 mg/L 溶液分别喷洒到水稻植株上,观察雾滴在水稻叶面的形态和滞留状况。

2 结果

2.1 雨水在不同植物叶面的形态和行为观察

图 1 是雨水在 3 种不同植物叶片表面的形态特征。从图 1 中可以发现同样的雨水在不同植物表面的形态是不一样的。棉花的叶片(图 1-A)完全被雨水湿润,雨水在叶片表面完全展布形成水膜,能在叶缘或叶尖处见到往下流淌的水滴,类似的植物有黄瓜、桃树、柿子树、刺儿菜等;石榴叶片上(图 1-B),雨水在叶片表面形成了大小不等的弧形或半圆形的水滴并沾在叶片上,也能见到超出叶片承载能力的雨水从叶缘或叶尖处向下流淌,类似的植物有扁豆、大巢菜、黄杨、菊花、李、辣椒、马齿苋等;而红花酢浆草的叶片上(图 1-C),雨水在平坦处形成球形水珠,当水珠大到超出叶片承载能力时便从叶片上滚落,叶片仍是干的,类似的植物有水稻、小麦、甘蓝、花生、南苜蓿、狗牙根、狗尾草、马唐等。自然界的植物种类繁多、千姿百态,但雨水在不同植物叶片表面的形态不外乎这 3 种。当然,有些植物在不同生育期或同一生育期的新叶与老叶上的雨滴形态是不一样的,如在月季、草莓和海桐的新叶上可形成弧形或半圆形的水滴,在老叶上则能完全展布;在大豆和倒槐的新叶上可形成几乎是球形的水珠,在老叶上则完全展布;在丝瓜的新叶上雨水可以完全展布,而在老叶上则形成弧形或半圆形的水滴。

仔细观察可以发现,当细密的雨丝持续地落在

棉花、黄瓜这样的植物叶片表面时,叶片很快被润湿,多余的雨水则顺着叶片向下流淌并滴落,当大而稀疏的雨滴落在叶片上时,除少量被溅出外,绝大部分被叶片捕获并向下流淌,形成润湿的水痕。细密的雨丝持续地落在水稻和甘蓝叶片表面时形成水珠,并很快聚集成大水珠而滚落;大而稀疏的雨滴则撞击叶片,然后直接滑落或滚落,叶片上的少量水珠也因叶片的反弹而震落。当细密的雨丝持续地落在

李和辣椒叶片表面时,形成弧形或半圆形的细小水滴,并逐渐成为较大的水滴,当水滴的重力超越了水滴与叶片之间的黏着力时,水滴顺着叶片向下流淌并滴落;当大的雨滴撞击叶片后,也有滑落的现象,但在滑落的同时,一部分雨水被留在了叶片上,少量的雨水也会因叶片的反弹而落地,但更多的是留在了叶片上,形成弧形或半圆形的水滴,并逐渐变大向下流淌滴落。



图 1 雨水在 3 种不同植物叶片表面的形态特征

Fig 1 The form of rain on the leaves of cotton, pomegranate and corymb wood sorrel

2.2 不同植物的临界表面张力值及清水的形态

从表 1 可以发现,被测定的 20 种植物的临界表面张力值为 31.9 ~ 71.81 mN/m,说明不同植物叶片的表面能是不一样的。其中甘蓝、水稻、小麦等植物叶片的临界表面张力较小,为 37 mN/m 左右;棉花、丝瓜、黄瓜等植物叶片的临界表面张力较大,为 60 mN/m 左右;而辣椒、豇豆、茄子等植物叶片的临界表面张力介于以上两者之间,为 40 mN/m 左右。将清水点滴在甘蓝、水稻、小麦等的临界表面张力较小的叶片上,形成球形水珠,其接触角远远大于 90°,难以粘在叶片上;在棉花、丝瓜、黄瓜等临界表面张力较大的叶片上,其接触角接近于 0°,能粘在叶面上并能展布成水膜;在辣椒、豇豆、茄子等植物叶片上,形成弧形或半圆形的水滴,其接触角小于 90°,能粘在叶面上,但不能展布。

2.3 降低液体表面张力对液体行为规律的影响

2.3.1 TX-10 溶液和 20% 杀虫单 矿物油微乳剂溶液的表面张力和临界胶束浓度 图 2 是 TX-10 溶液和杀虫单 矿物油微乳剂溶液的表面张力和溶液中表面活性剂的临界胶束浓度的测定结果,曲线的转折点表明溶液内的表面活性剂已达到临界胶束浓度。图 2 显示:当 TX-10 的浓度为 31.25 mg/L 时达到了临界胶束浓度,对应的表面张力约为 29.0

mN/m,低于水稻和甘蓝叶片的临界表面张力值;杀虫单可溶性原粉水溶液大于 200 mg/L 时的表面张

表 1 20 种植物的临界表面张力值

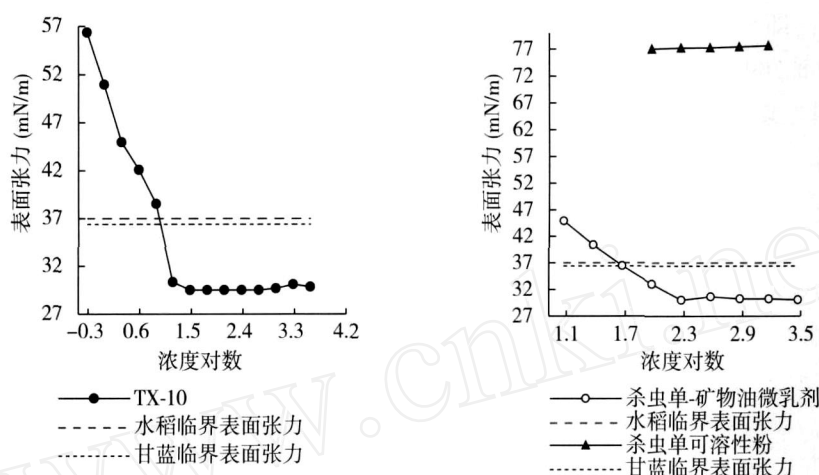
Table 1 The critical surface tension of 20 plants

作物	临界表面张力 (mN/m)
雀麦	31.90 [*]
狗尾草	34.20 [*]
牛筋草	36.00 [*]
日本看麦娘	36.10 [*]
甘蓝	36.40 [*]
水稻	36.70 [*]
小麦	36.90 [*]
无芒稗	37.10 [*]
鸭跖草	36.26 ~ 39.00
豇豆	39.00 ~ 43.38
马齿苋	39.00 ~ 43.38
刺苋	39.00 ~ 43.38
茄子	43.38 ~ 45.27
辣椒	43.38 ~ 45.27
小飞蓬	43.38 ~ 45.27
裂叶牵牛	46.49 ~ 57.91
玉米	47.40 ~ 58.00
黄瓜	58.70 ~ 63.30
丝瓜	45.27 ~ 58.70
棉花	63.30 ~ 71.81

^{*}用 Zisman 法求得的临界表面张力,其它是用接触角估测的临界表面张力。

力为 77 mN/m 以上;而杀虫单-矿物油微乳剂的浓度为 200 mg/L 时,药液内表面活性剂的浓度达到了临

界胶束浓度,对应的表面张力约为 30.02 mN/m,低于水稻和甘蓝叶片的临界表面张力值。



图中虚线为示意线,与浓度对数之间无相关性。

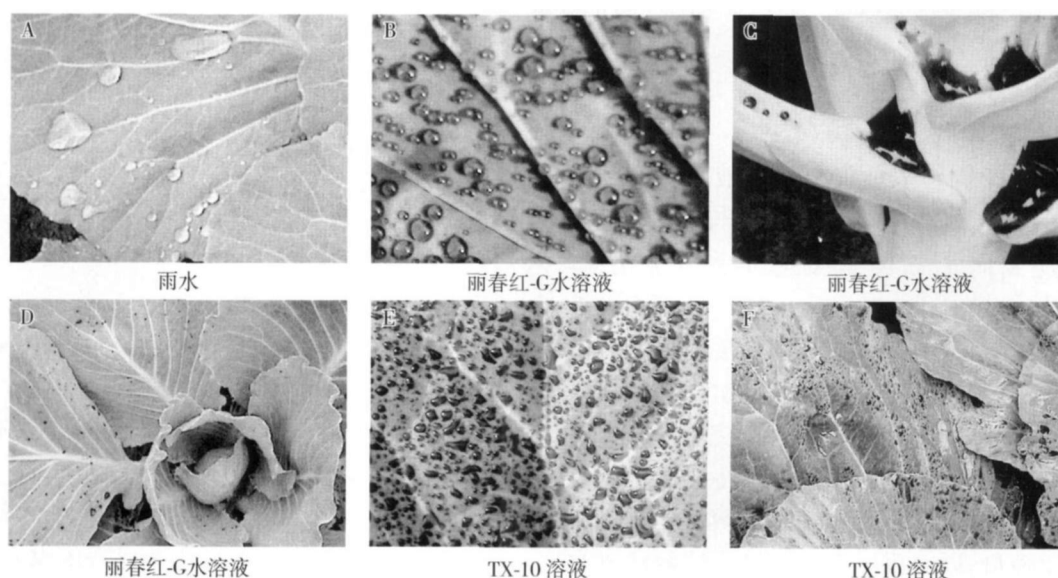
图 2 TX-10和杀虫单-矿物油微乳剂表面张力与水稻和甘蓝临界表面张力的关系

Fig 2 Relationship of surface tension of monocrotophos-oil ME & TX-10 and critical surface tension of rice & cabbage leaf

2.3.2 清水与 TX-10 溶液在甘蓝叶面的行为变化

图 3 是不同液体在甘蓝叶表面的形态和行为动态。从图 3-A 中可以看到,甘蓝叶片大部被雨水冲刷的很干净,但没有被雨水润湿,只在平坦处有少量积水。用喷雾器将清水溶解的丽春红-G 溶液喷洒到水平放置的甘蓝叶片上,叶片布满了大小不等的近圆形的水珠 (图 3-B);当溶液被喷洒到生长在田

间的甘蓝菜叶片上,可以发现大量的溶液滚落至叶柄基部并溢出 (图 3-C),而只有极少量的丽春红-G 粘附在叶片的表面 (图 3-D)。将 100 mg/L 的 TX-10 溶液喷洒到平放的甘蓝叶片上,雾滴呈弧形分布在叶面上 (图 3-E),当这样的液体喷洒到生长在田间的甘蓝叶片上,能均匀地粘在叶片上使叶片湿润并很快铺展开来 (图 3-F)。



A、E 为叶片水平放置状态;B、C、D、F 为叶子在田间自然生长状态,其中 B 为叶柄部分,C、D、F 为叶片部分。

图 3 不同表面张力的液体在甘蓝叶面的行为动态

Fig 3 Action of liquids with different surface tensions on the leaves of cabbage

2.3.3 不同溶液在水稻叶面的行为特性 图4是相依点滴在水稻叶面的不同液滴的行为结果。从图4可以发现,当清水被彼此靠近地点滴在水稻叶面上,水滴间相互吸引,即刻聚合成大水珠。当20%杀虫单-矿物油微乳剂500 mg/L的药液被彼此靠近地点滴在水稻叶面上,虽不能立即铺展,但能均匀地铺展在水稻叶面上。

图5是不同液体在水稻叶面的行为差异。从图5-A可以看到,在较为水平的稻叶上有大小不等的近似球形的水珠,而稻叶没有被雨水润湿。当喷雾器喷出的雾滴为清水时,细小的雾滴在稻叶上聚合成大小不等的水珠,或直接从几乎直立的稻叶上滚落;或由于惯性使然,当风吹得稻叶晃动时,水珠与突然运动或持续改变运动方向的稻叶分离;或因为稻叶间的碰撞和摩擦,振落和挤落水珠,最终稻叶上只留有极少量的雾滴(图5-B)。而当喷出的雾滴为

表面张力小于水稻叶临界表面张力的60 mg/L的TX-10溶液时,能瞬间在稻叶上沾湿并很快铺展,牢固粘附在水稻叶片上(图5-C)。

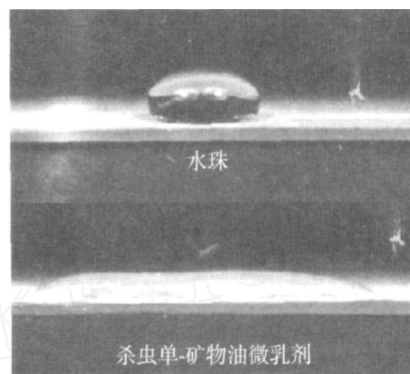


图4 清水和杀虫单-矿物油微乳剂在水稻叶面的形态差异

Fig 4 Shapes of water and monosulap ME on the leaves of rice

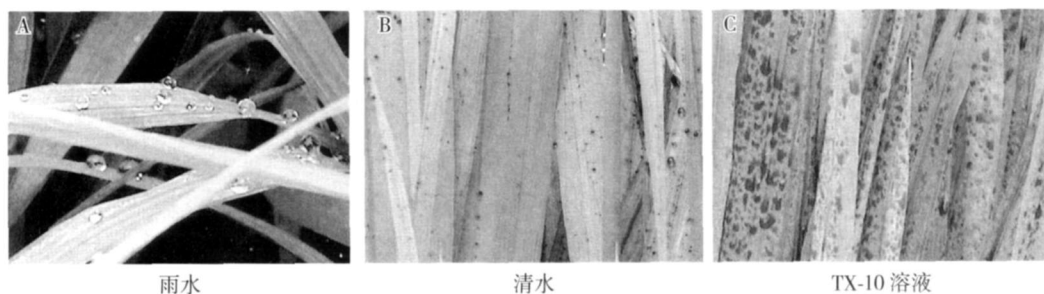


图5 不同液体在水稻叶面的形态差异

Fig 5 Shapes of liquids with different surface tensions on the leaves of rice

3 讨论

润湿主要指固体表面的气体被液体取代的过程,涉及到气、液、固三相,其润湿程度与液体表面张力 γ_{LV} 、固体表面张力 γ_{SV} 和固液的界面张力 γ_{SL} 有关。

将液体点滴于固体表面,或因铺展而覆盖于固体表面(图6-A),或以1个小液滴停留在固体表面(图6-B),前者叫完全湿润,后者为不完全湿润或部分湿润。在固、液、气三相交界处,作气-液界面的切线,此切线经过液体内部到达气-液交界线之间的夹角被称为接触角,以 θ 表示(图6-B)。接触角 θ 与各种界面张力关系如杨氏方程: $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ 。

润湿分为铺展、沾湿和浸湿3种类型,与农药喷雾有关的是铺展和沾湿。铺展是指气-固界面被液-

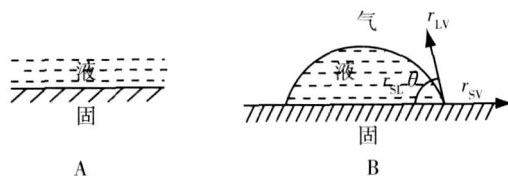


图6 水在固体表面的剖面示意

Fig 6 The profile of water on the surface of solid

固界面取代的同时,液体在固体表面扩展的过程,在这过程中起决定作用的是铺展功 W_s , $W_s = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$,即 $W_s = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$,当 $W_s \geq 0$,铺展过程自动进行,此时接触角 $\theta = 0^\circ$ 或者说没有接触角。沾湿是指液体与固体接触后,将液-气和固-气界面变为固-液界面的过程,在这个过程中起决定作用的是沾湿功 W_a , $W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$,即 $W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta +$

1),当 $W_a > 0$,即 $0^\circ \leq \theta < 180^\circ$ 时,沾湿过程自动进行,但沾湿不等于润湿,往往将 $\theta = 90^\circ$ 作为标准,把 $\theta > 90^\circ$ 称为不润湿, $\theta < 90^\circ$ 称为润湿, $\theta = 0^\circ$ 称为完全润湿^[4]。这就可以根据雨水或清水在植物叶面后形成的水滴的接触角来判断植物的可润湿性,凡接触角 $\theta > 90^\circ$ 的可称为疏水型植物;凡接触角 $\theta < 90^\circ$ 的可称为亲水型植物。检测和观察结果表明:疏水型植物的临界表面张力较小,均难被雨水润湿;亲水型植物的临界表面张力较大,雨水能在叶面沾湿或铺展,将农药喷洒在亲水型植物上则可以润湿植物甚至可以铺展而形成药膜。

浸湿是指将固体浸入到液体中,其实是固气界面被固液界面所取代,在这个过程中起决定作用的是浸渍功 W_i , $W_i = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = A$, A 为粘附张力,表示固体与液体之间的粘附能力; $W_l = 2\gamma_{LV}$, W_l 为内聚功,表示同种液体间的粘附能力。液体要在固体表面铺展,则 $W_s = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \geq 0$,即 $W_s = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} - \gamma_{LV} + \gamma_{LV} \geq 0$,则 $W_s = W_i - W_l + \gamma_{LV} \geq 0$ 。由公式知,铺展能否进行,实质是固体分子与液体分子间的粘附能力是否大于同种液体分子间的粘附能力。另外, γ_{LV} 大, γ_{SL} 也大,那么 A 就小;反之 γ_{LV} 小, γ_{SL} 就较小, A 就大^[4]。因此只有固体表面张力 γ_{SV} 大于液体表面张力 γ_{LV} ,才能保证 $W_s \geq 0$ 。因此当植物的表面张力较小(即为疏水型植物)时,只有降低水的表面张力才能使其在植物表面润湿并铺展。

在临界表面张力测定中,将接触角 $\theta = 0^\circ$ 时,即 $\cos\theta = 1$ 所对应的液体表面张力值确定为植物的临界表面张力值,其物理意义在于,小于此表面张力的液体可以在该植物叶面润湿展布。水稻和甘蓝的临界表面张力值分别为 36.7 mN/m 和 36.4 mN/m ,而在 $15 \sim 35^\circ$ 时,水的表面张力为 70 mN/m 以上^[5],当被喷洒到水稻和甘蓝叶片上时,因内聚力大于与叶片间的粘附力而形成水珠,水珠相遇,聚并成更大的水珠,极易掉落。使用表面活性剂 TX-10,将水的表面张力降至 29.0 mN/m ,喷洒到水稻和甘蓝叶片上,形成了弧形水滴,其接触角明显小于 90° ;能大幅提高其在水稻和甘蓝叶片上的粘着量^[6,7]。杀虫单直接溶于水后,药液的表面张力大于水稻和甘蓝

的临界表面张力,难以粘在水稻和甘蓝叶片上,而杀虫单矿物油微乳剂能降低药液的表面张力,提高在水稻和甘蓝叶片上的沾湿能力,从而提高了对水稻纵卷叶螟和小菜蛾的防治效果,减少农药用量^[8,9]。

综上所述,清水在植物叶片上的接触角小于 90° 的为亲水型植物;大于 90° 的为疏水型植物。农药喷洒到亲水型植物上均能润湿,甚至可以铺展。很多农药难以在疏水型植物上沾湿,但选用合适的表面活性剂来改变农药剂型或在农药喷洒时进行桶混来降低药液的表面张力,便可提高农药在疏水型植物上的沾湿能力,甚至可以铺展^[10-12]。

参考文献:

- [1] 顾中言,许小龙,韩丽娟.一些药液难在甘蓝、水稻和小麦表面润湿展布的原因分析[J].农药学报,2002,4(2):75-80.
- [2] 刘程,张万福,陈长明.表面活性剂应用手册[M].2版.北京:化学工业出版社,1996:28-43.
- [3] 中国标准出版社.化学工业标准汇编——表面活性剂[M].北京:中国标准出版社,1997:48-53.
- [4] 徐燕莉.表面活性剂的功能[M].北京:化学工业出版社,2000:71.
- [5] 程能林.溶剂手册[M].2版.北京:化学工业出版社,1999:899.
- [6] 顾中言,许小龙,韩丽娟.表面活性剂 TX-10 对溶液表面张力及水稻植株持液量的影响[J].江苏农业学报,2006,22(4):394-397.
- [7] 顾中言,许小龙,韩丽娟.液体在结球甘蓝叶面上的行为趋势分析[J].江苏农业学报,2007,23(6):568-572.
- [8] 顾中言,许小龙,韩丽娟.杀虫单乳剂对小菜蛾增效作用的研究[J].农药学报,2000,2(3):85-87.
- [9] 顾中言,许小龙,韩丽娟.杀虫单矿物油微乳剂提高对小菜蛾和水稻纵卷叶螟防治效果的原理[J].江苏农业学报,2002,18(4):218-222.
- [10] 顾中言,许小龙,韩丽娟.植物叶片持液量与溶液表面张力的关系[J].江苏农业学报,2003,19(2):92-95.
- [11] 顾中言,许小龙,韩丽娟.不同表面张力的杀虫单矿物油微乳剂药滴在水稻叶面的行为特性[J].中国水稻科学,2004,18(2):176-180.
- [12] 顾中言,许小龙,韩丽娟.杀虫剂药液中表面活性剂的临界胶束浓度及表面张力的研究[J].江苏农业学报,2002,18(2):89-93.