

· 研究论文 ·

# 利用 OWRK 法预测桃叶表面润湿性能的研究

范仁俊<sup>1</sup>, 张晓曦<sup>2</sup>, 周璐<sup>2</sup>, 曹冲<sup>2</sup>, 杜凤沛<sup>\* 2</sup>

(1. 山西省农业科学院 植物保护研究所 太原 030031; 2. 中国农业大学 理学院 北京 100193)

**摘要:** 对桃叶表面润湿性能的预测方法进行了研究。应用 OWRK 法对不同生长期桃叶的近轴面、远轴面的表面自由能及其分量进行了测定。无论近轴叶面还是远轴叶面 随着桃叶生长期的增长 均表现出表面自由能减小, 润湿性能变差 极性分量所占比例下降, 色散分量所占比例上升等特性。这些变化与前人对于桃叶表皮蜡的蜡质含量、组份含量变化的研究成果相一致。说明用 OWRK 法测定桃叶表面自由能及其分量所得结果可靠, 可以较好地描述桃叶表面的润湿性能和能量特征。

**关键词:** 润湿性能; 接触角; OWRK 法; 表面自由能; 极性分量

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.01.13

中图分类号: O647 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2011)01-0079-05

## Research on the wettability of peach leaf surfaces by OWRK method

FAN Ren-jun<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-xi<sup>2</sup>, ZHOU Lu<sup>2</sup>, CAO Chong<sup>2</sup>, DU Feng-pei<sup>\* 2</sup>

(1. Institute of Plant Protection, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China;

2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract:** The method of estimate the wettability of peach leaf surfaces was studied. The surface free energy and its component of the adaxial and abaxial surfaces of peach leaves in different growing periods were determined by OWRK method. The results showed that with the growing of the leaves, the surface free energy and the wettability decreased on both surfaces. The proportion of its polar component also decreased, while the proportion of its dispersion component increased. The result is consistent with the conclusion of previous research on the variation in the amount and composition of epicuticular waxes in peach leaves. The research proved that OWRK method is reliable to determine the surface free energy and its component, and it reflects the wettability and energy feature of peach leaf surfaces.

**Key words:** wettability; contact angle; OWRK method; surface free energy; polar component

在病虫害的化学防治中, 农药的有效利用率偏低一直是我国乃至国际上颇受关注的课题。一般认为在常规大容量喷雾中, 农药的利用率仅为 20%~30% 左右<sup>[1]</sup>, 大量的农药由于飘移、脱靶、蒸发、反弹滚落而流失并进入生态环境。农药药液的有效利

用率受农药制剂的性质、施药器械及条件和靶标表面性质的影响, 其中前两者是可以人为控制的, 而对于靶标表面的性质, 人们只能认知而不能改变。因此, 结合靶标表面性质来筛选专用高效的农药助剂并建立合理的施药技术是必要的, 这对于提高农药

收稿日期: 2010-03-18; 修回日期: 2010-05-09.

作者简介: 范仁俊(1959-), 男, 山西人, 研究员, E-mail: rjfan@163.com; \* 通讯作者(Author for correspondence): 杜凤沛(1968-), 男, 山东人, 教授, 主要从事农药减量化使用技术及环境友好型农药制剂和农药助剂的研究工作, 电话: 010-62732507, E-mail: dufp@cau.edu.cn

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(200803006).  
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

有效利用率、降低农药残留和农药使用量、减轻环境污染具有非常重要的意义。

靶标表面的润湿性能对于研究药液在靶标表面的润湿、铺展和沉积行为具有重要意义,而影响药液在靶标表面的润湿性能的因素可分为两个方面:一是药液本身的性质;二是靶标表面的性质。有关药液性质对润湿性能的影响已有大量研究报道,而靶标表面性质对润湿性能的影响则少见报道。很久以来,对于靶标润湿性能的研究方法多是从表面微观结构和表皮蜡的含量与组份出发进行讨论。电子扫描电镜的研究结果表明,作物表面覆盖有晶体蜡的那些微观粗糙的表面很难被润湿,而覆盖有不定形蜡质的表面则容易被润湿<sup>[2]</sup>。Watanabe等<sup>[3]</sup>通过对39种不同植物润湿性能的研究发现,不同植物润湿性能的差别取决于叶表面微观结构,特别是上表皮蜡的含量。Hunsche等<sup>[4]</sup>研究了苹果、大豆和甘蓝的幼苗上表皮蜡质层的成分及其对代森锰锌药液沉积的影响,发现其蜡质层成分有很大差异,并会对药液沉积产生重要影响。但这些研究方法操作复杂、对仪器性能要求高,而且根据测得的表皮蜡及其所含各组份(烃、醇、酸、酯等)的含量很难准确、定量地评价不同靶标在不同生长期的润湿性能。

表面自由能及其分量是固体表面最基本的热力学性质之一,诸多表面现象以及与表面性质有关各向异性、润湿性、粘结性、吸附性等效应均与之密切相关<sup>[5]</sup>。考虑到农药在靶标表面的润湿是一个热力学过程,因此从能量的角度出发,测定靶标表面自由能及其分量则可以更好的描述靶标的润湿性能。表面自由能的测定多应用于材料科学领域,有关植物表面尤其是果树叶片表面自由能的测定研究尚未见报道。在研究材料表面性质时大都采用Zisman法求得临界表面张力<sup>[6-7]</sup>,根据物理化学原理,只有在测试液体和待测固体均为非极性时,其临界表面张力才等于表面自由能,若固体成分含有极性物质,所求得的临界表面张力只是固体表面自由能的色散分量<sup>[8]</sup>。植物叶面组份复杂,既含有非极性物质又含有极性物质,应用临界表面张力来讨论植物叶面的能量存在着不足,无法准确描述靶标叶面的性质。所以本研究采用OWRK法<sup>[9]</sup>对桃叶表面的表面自由能及其分量进行了测定,结合前人对于桃叶表面蜡含量及组份的研究成果,讨论了OWRK法测定桃叶表面的表面自由能及其分量的适用性,并通过表面自由能及其分量预测了桃叶表面的润湿性能。

## 1 供试材料

### 1.1 仪器及试剂

OCA-20 接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司;HX-4050 恒温循环器,北京博医康实验仪器有限公司。SCAT 表面自由能软件,德国 Dataphysics 公司。

*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等试剂均为分析纯;去离子水。

### 1.2 供试靶标

2009年4月20日于河北保定采摘桃树(品种为久宝)上未完全伸展的新叶;于2009年5月23日于同一株树上采摘已完全伸展的熟叶。

## 2 原理与方法

### 2.1 表面自由能及其分量测定方法原理

根据Owens、Wendt、Rabel和Kaelble提出的方法,每相的界面张力可以分为极性分量 $\gamma^p$ 和非极性分量(色散分量) $\gamma^d$ 两部分。固液两相间的界面自由能 $\gamma_{sl}$ 与固液表面自由能的极性和非极性分量的关系可由OWRK法表示如下:

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} - 2(\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (1)$$

式中: $\gamma_s^d$ 和 $\gamma_l^d$ 分别为固体和液体表面自由能的非极性分量; $\gamma_s^p$ 和 $\gamma_l^p$ 分别为固体和液体表面自由能的极性分量。

杨氏方程体现出液体在固体表面形成液滴的接触角与固、液、气3个界面自由能之间有如下的关系<sup>[10]</sup>:

$$\cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l \quad (2)$$

式中: $\gamma_l$ 、 $\gamma_s$ 、 $\gamma_{sl}$ 分别为与液体的饱和蒸气成平衡时液体的表面自由能、固体的表面自由能及固液间的界面自由能。将式(1)代入式(2)并整理得:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) / 2(\gamma_l^d)^{1/2} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{1/2} \quad (3)$$

由式(3)可看出,如果用一系列已知表面自由能 $\gamma_l$ 和极性分量 $\gamma_l^p$ 、非极性分量 $\gamma_l^d$ 的探测液体测定其在固体表面上的接触角 $\theta$ ,根据式(3),用 $\gamma_l(1 + \cos\theta) / 2(\gamma_l^d)^{1/2}$ 对 $(\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{1/2}$ 作图,由所得直线的斜率可计算出固体表面自由能的极性分量 $\gamma_s^p$ ,而从直线的截距可计算出固体表面自由能的非极性分量 $\gamma_s^d$ ,二者相加即得固体表面自由能 $\gamma_s$ 。

选择去离子水、甲酰胺、乙二醇和DMF为探测液体,其表面自由能及其分量见表1(数据为软件自带且均引自文献值)。

表 1 探测液体的表面自由能及其分量

Table 1 The surface free energy and component of probe liquids

探测液体 Probe liquids	表面自由能 Surface free energy/( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )	色散分量 Dispersion component/( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )	极性分量 Polar component/( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )
去离子水 Deionized water( Chen <i>et al.</i> )	72.80	29.10	43.70
甲酰胺 Formamide( Chen <i>et al.</i> )	58.20	35.10	23.10
乙二醇 Ethylene glycol( Janczuk <i>et al.</i> )	48.20	29.29	18.91
DMF( Fowkes. )	37.30	32.42	4.88

## 2.2 实验方法

采集新鲜植物叶片,将叶脉剪去后成长方形叶片段,用双面胶将其固定在载玻片上,轻轻压实,操作过程中均用镊子夹住叶片边缘,手等不得接触待测叶片表面。应用 OCA-20 接触角测量仪自带注射器注出  $3\ \mu\text{L}$  探测液滴,调节工作台,使固体表面接收液滴,开始计时,30 s 后待液滴在固体表面稳定后,拍摄图像,自动积分测量液滴在固体表面上的接触角。实验过程中使用恒温循环器控制测量温度在  $(25 \pm 0.5)\ ^\circ\text{C}$ ,每种探测液体重复测量 5 次,取平均值。根据接触角数值,运用原理中所示方法计算表

面自由能及其分量,计算过程由 SCAT 表面自由能软件执行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 探测液体在桃叶表面的接触角

表 2 显示了 4 种测试液体在不同生长期桃叶近轴面和远轴面的接触角。从中可以看出,熟叶与新叶相比,无论近轴叶面还是远轴叶面,随着叶片的生长,去离子水、甲酰胺及乙二醇在叶面上的接触角均增大,说明润湿性能随着桃叶的生长而变差。

表 2 测试液体在不同生长期桃叶近轴叶面和远轴叶面的接触角

Table 2 The contact angles of probe liquids on adaxial and abaxial surfaces of peach leaves in different growing periods

叶面 Surfaces of leaf	去离子水 Deionized water/ $^\circ$	甲酰胺 Formamide/ $^\circ$	乙二醇 Ethylene glycol/ $^\circ$	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 DMF/ $^\circ$
新叶近轴面 Adaxial surfaces of young leaf	$31.6 \pm 1.8$	$23.0 \pm 1.9$	$25.3 \pm 1.6$	$11.2 \pm 1.2$
熟叶近轴面 Adaxial surfaces of old leaf	$44.4 \pm 1.9$	$40.9 \pm 1.7$	$37.6 \pm 2.0$	$27.8 \pm 1.3$
新叶远轴面 Abaxial surfaces of young leaf	$29.9 \pm 1.4$	$24.6 \pm 1.4$	$33.7 \pm 1.9$	$41.5 \pm 1.3$
熟叶远轴面 Abaxial surfaces of old leaf	$54.6 \pm 1.2$	$51.5 \pm 1.8$	$44.4 \pm 1.3$	$30.3 \pm 1.9$

同时还发现:4 种探测液体在新叶和熟叶的近轴面及熟叶远轴面上的接触角基本上都随液体表面张力的减小而减小。一般来说,液体表面张力越小越容易在固体表面润湿,上述结果与此相符。而新叶的远轴面上接触角变化出现明显反常,随探测液体表面张力的减小有增大的趋势,这可能与探测液体的表面张力分量和新叶远轴面的表面自由能分量有关,详见 3.3 节。

### 3.2 桃叶表面自由能及其分量

将所测得的接触角余弦值  $\cos\theta$ 、表 1 中 4 种探测液体的表面张力  $\gamma_l$  及其极性分量  $\gamma_l^p$  和非极性分量  $\gamma_l^d$  代入式(3),用  $\gamma_l(1 + \cos\theta)/2(\gamma_l^d)^{1/2}$  对  $(\gamma_l^p/\gamma_l^d)^{1/2}$  作图,用 SCAT 软件对直线拟合并计算,结果

见表 3。表 3 揭示了桃叶表面自由能的变化规律:无论近轴叶面还是远轴叶面,随着叶片的生长,表面自由能均变小,润湿性能也将随之变差,这一规律与 3.1 节中所得结果一致。有研究表明,伴随着植物的个体发育,叶表面的微观结构和组份会发生变化,叶表皮蜡初期不断在表层积累,表皮蜡含量的增多使得溶液在其表面的润湿性能下降<sup>[11]</sup>,本研究中表面自由能的变化趋势与之相符。由此可见,桃叶表面自由能的测量结果可用于量化桃叶表面的润湿性能和推测表皮蜡含量的差异。结合农药药液的表面张力等理化性质即可建立农药药液在桃叶表面的润湿关系,从而对筛选农药助剂和桃树上农药的合理使用具有指导意义。

表 3 不同生长期桃叶近轴面和远轴面表面自由能及其分量

Table 3 The surface free energy and component of adaxial and abaxial surfaces of peach leaves in different growing periods

叶面 Surfaces of leaf	表面自由能 Surface free energy/ (mJ/m <sup>2</sup> )	色散分量 Dispersion component/ (mJ/m <sup>2</sup> )	极性分量 Polar component/ (mJ/m <sup>2</sup> )	色散分量所占比例 Proportion of dispersion component/%	极性分量所占比例 Proportion of polar component/%
新叶近轴面 Adaxial surfaces of young leaf	65.78	10.33	55.45	15.70	84.30
熟叶近轴面 Adaxial surfaces of old leaf	54.69	10.31	44.38	18.85	81.15
新叶远轴面 Abaxial surfaces of young leaf	76.57	4.46	72.11	5.82	94.18
熟叶远轴面 Abaxial surfaces of old leaf	44.27	12.59	31.68	28.44	71.56

桃叶在生长过程中表面自由能降低,极性分量和色散分量也发生变化。由图 1 和图 2 可以看出,无论近轴面还是远轴面,随着叶片的生长,极性分量所占比例下降,色散分量所占比例上升。固体表面自由能的极性分量反映了表面分子间偶极和氢键的相互作用,非极性分量主要反映了分子间色散力的

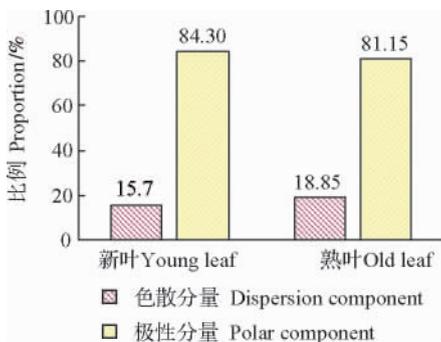


图 1 不同生长期桃叶近轴叶面两种分量比例

Fig. 1 The proportions of the two components of peach adaxial leaves in different growing periods

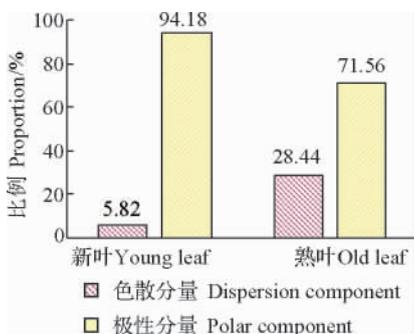


图 2 不同生长期桃叶远轴叶面两种分量比例

Fig. 2 The proportions of the two components of peach abaxial leaves in different growing periods

作用。对于 OWRK 法,如果将分子末端基团的偶极距与表面自由能的极性组份相联系,则非极性或非极性组份小的分子其极性分量将会很小;反之亦然。Baker 等<sup>[12]</sup>报道了桃叶表皮蜡成分随个体发育的变化,表明桃叶新叶的蜡质中主要含有 84%~95% 的三萜酸类物质,但随着叶片的生长,三萜酸的比例降低,完全伸展的熟叶远轴面中主要含有烷烃和三萜酸,而近轴面还具有较高含量的醇和酯。若按分子极性大小来分,三萜酸物质属于极性分子,对应于本研究中桃叶新叶的近轴面和远轴面表面自由能的极性分量所占总表面自由能的比例分别为 84.3% 和 94.18%,正处于文献中三萜酸物质含量范围内,而且极性分量所占比例随叶片的生长而降低也符合极性三萜酸组份比例降低的结论;而近轴面极性分量减小的程度较远轴面的小,这可能是因为近轴面除了含有烷烃和三萜酸外,还具有较高含量的极性组份醇,从而削弱了近轴面极性分量减小的程度。由此可以看出,应用 OWRK 法对桃叶表面自由能的测定结果可靠,它不仅准确量化桃叶表面的润湿性能,而且可以通过表面自由能分量比例对桃叶微观表皮蜡中极性和非极性组份的含量进行预测。此法简便易行,为进一步研究农药药液在桃叶表面的润湿行为提供了便利。

### 3.3 桃叶表面自由能及其分量对润湿性能的影响

在 3.1 节中提到,探测液体在新叶远轴面上接触角变化出现反常,随探测液体表面张力的减小有增大的趋势。从表 3 中可以发现,相比较其他叶面而言,新叶远轴面表面自由能极性分量最高,为 72.11 mJ/m<sup>2</sup>,且极性分量所占总表面自由能比例高达 94.18%,而其他叶面极性分量比例不超过

85%。根据探测液体的表面张力极性分量随水、甲酰胺、乙二醇、DMF 的顺序递减,推断反常原因是由于新叶远轴面具有超高的表面自由能极性分量,使其更容易被具有高表面张力极性分量比例的液体润湿。所以对于评价具有超高表面自由能极性分量及比例的叶面润湿难易程度,起主导作用的可能是液体与叶面表面自由能极性分量的相似性,而不是表面自由能总量。

表 3 数据显示,桃叶新叶的近轴面和远轴面表面自由能分别为 65.78 和 76.57  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ,熟叶的近轴面和远轴面表面自由能分别为 54.69 和 44.27  $\text{mJ}/\text{m}^2$ 。笔者的研究以及顾中言等<sup>[13]</sup>的研究数据都表明,大多数杀虫剂在推荐使用剂量下药液的表面张力介于 30~50  $\text{mN}/\text{m}$  之间。一般认为液体表面张力低于固体表面自由能时,液体能在固体表面有较好的润湿。由此可见,新叶近轴面和远轴面的表面自由能高于常规药液表面张力范围,所以药液可以较好地润湿新叶,在病虫害防治时需要适当减少喷药量,以防止药液的流失;熟叶近轴面和远轴面的表面自由能与常规药液表面张力范围的最大值都很接近,而且熟叶远轴面表面自由能已经处于常规药液表面张力范围之中,说明熟叶近轴面和远轴面都不易被常规药液润湿,且远轴面比近轴面更难润湿,所以在此生长期需要采取优化制剂配方、桶混高效助剂等措施,来降低药液的表面张力,以提高药液在桃叶表面的润湿效果,从而减少农药施用量,提高农药的有效利用率。

#### 4 结论

应用 OWRK 法测得的桃叶近轴面和远轴面的表面自由能,都分别随着桃叶生长期的增长而减小,所以润湿性能也随之变差。由表面自由能及其分量的变化所得到的结论与前人研究中对于表皮蜡的蜡质含量、组份含量变化的结论相一致,说明 OWRK 法对桃叶表面自由能及其分量的测定结果可靠,方法适用,而且可较好地描述桃叶表面的润湿性能和能量特征。这为研究农药药液在桃叶表面的润湿行为提供了理论数据,对于农药的减量化研究具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] TU Yu-qin(屠豫钦),YUAN Hui-zhu(袁会珠),QI Shu-hua(齐淑华) *et al.* 我国农药的有效利用率与农药的负面影响问题[J]. *World Pestic(世界农药)* 2003 25(6):1-4.
- [2] HENNIG-GIZEWSKI S,WIRTH W. Changes in the biosynthesis of epicuticular waxes in maize and their influence on wetting properties [J]. *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer (English Edition)* 2000 53(1):105-125.
- [3] WATANABE T,YAMAGUCHI I. Studies on wetting phenomena on plant surfaces. II. Wettability characteristics of crop leaf surfaces[J]. *Nippon Noyaku Gakkaishi*,1991 16(4):651-663.
- [4] HUNSCHE M,BRINKE K,SCHMITZ-EIBERGER M, *et al.* Leaf surface characteristics of apple seedlings,bean seedlings and kohlrabi plants and their impact on the retention and rainfastness of mancozeb[J]. *Pest Manag Sci* 2006 62(9):839-847.
- [5] WANG Zhi-ling(王志玲),WANG Zheng(王正),YAN Hao-peng(阎昊鹏). 麦秆表面自由能及其分量研究[J]. *Polym Materials Sci & Eng(高分子材料科学与工程)* 2007 23(3):207-210.
- [6] ZHAO Ming(赵明),HUANG He-lang(黄河浪),MIAO Ai-mei(苗爱梅). 5 种实木复合地板木材表面润湿性研究[J]. *Chin Fores Sci Tech(林业科技开发)* 2009(6):29-33.
- [7] GU Zhong-yan(顾中言). 植物的亲水疏水特性与农药药液行为的分析[J]. *Jiangsu J Agric Sci(江苏农业学报)* 2009 25(2):276-281.
- [8] DANN J R. Forces involved in the adhesive process. I. Critical surface tensions of polymeric solid as determined with polar liquids[J]. *J Colloid Interf Sci*,1970 32(2):302-320.
- [9] OWENS D K,WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers [J]. *J Appl Polym Sci*,1969,13(8):1741-1747.
- [10] PARK S,JIN J. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites[J]. *J Colloid Interf Sci* 2001 242(1):174-179.
- [11] LINSKENS H F. Changes in the wettability of the surfaces of leaves and their causes[J]. *Planta*,1952 41:40-51.
- [12] BAKER E A,BUKOVAC M J,FLORE J A. Ontogenetic variations in the composition of peach leaf wax [J]. *Phytochemistry*,1979 18(5):781-784.
- [13] GU Zhong-yan(顾中言),XU Xiao-long(许小龙),HAN Li-juan(韩丽娟). 表面活性剂在农药使用中的作用研究[J]. *Modern Agrochem(现代农药)* 2003 2(4):21-23 42.

(责任编辑:金淑惠)