

一些药液难在水稻、小麦和甘蓝表面润湿展布的原因分析

顾中言*, 许小龙, 韩丽娟

(江苏省农业科学院 植物保护研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 试验表明, 水稻、小麦和甘蓝叶片的临界表面张力分别为 36.7 、 36.9 和 36.4 mN/m。在测定了 30 个杀虫剂商品后发现, 大多数药剂推荐浓度药液的表面张力值大于水稻、小麦和甘蓝的临界表面张力值, 药液中的表面活性剂浓度未达到临界胶束浓度。这是导致大多数药剂难以在这些植物表面润湿展布的原因所在。

关键词: 临界表面张力; 表面张力; 临界胶束浓度

中图分类号: O 552.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-7303(2002)02-0075-06

农药应用中, 多数农药推荐剂量的药液不能润湿水稻、小麦和甘蓝等植物, 喷洒到这些植物上的药液绝大多数以液滴的形式从植株上滚落下来, 影响了农药对病虫害的防治效果。通常人们用表面活性剂来降低药液的表面张力, 提高药剂对有害生物的防治效果^[1], 但在有些植物上的效果并不明显。事实上, 只有当液体的表面张力小于固体表面的临界表面张力时, 才能在固体表面很好地湿润展布^[2]; 只有当药液中表面活性剂的浓度超过临界胶束浓度(CMC)时才能使雾滴迅速被叶片持留^[3]。作者从水稻、小麦和甘蓝的临界表面张力值, 市售常规杀虫剂推荐剂量药液的表面张力值, 药液中表面活性剂的临界胶束浓度, 以及临界胶束浓度随界面面积而变化等方面, 分析了多数药剂的推荐剂量药液不能在这些植物表面润湿展布的原因, 旨在阐明靶标植物的临界表面张力、药液的表面张力与药液中表面活性剂的临界胶束浓度在农药应用中的重要作用。

1 材料与方法

1.1 植物临界表面张力估测

1.1.1 供试植物 水稻品种为太湖粳二号、小麦品种为杨麦 158、甘蓝(wild cabbage)品种为苏晨一号。

1.1.2 测定方法和步骤 借用 Zisman 提出的方法^[2]测定植物临界表面张力。不同表面张力的液体在同一植物表面的接触角随液体表面张力降低而减小。以接触角的 $\cos\theta$ 对液体表面张力值作图可得到一条直线。将直线外延至 $\cos\theta=1$ 处(接触角为零), 相应的液体表面张力值即为该植物的临界表面张力值。

采集新鲜植物叶片, 展平并加以固定, 不破坏叶面结构。叶片置于照相机近视摄影范围内的固定位置上, 将 0.05 mL 不同表面张力的液体滴在叶片表面形成液滴, 立刻摄下叶面上的液滴, 用扫描仪输入电脑, 适当放大后, 用量角器精确测量出气相、液相和固相交界面的液面切线与叶面所形成的夹角。测定时, 液滴体积保持一致, 液体在叶面形成液滴后, 不再移动叶片, 以免液滴变形或滚落, 同时避免灯光照射在液滴上的时间过长而引起液滴的体积变化。所得数

作者简介: 顾中言(1957-), 男, 江苏无锡人, 本科, 研究员, 主要从事农药应用研究

据为接触角参比值。

1.2 供试药液表面张力及表面活性剂临界胶束浓度的测定

1.2.1 供试药剂 菊酯类杀虫剂: 20% 氰戊菊酯 (fenvalerate) EC (南京保丰农药厂生产); 2.5% 高效氯氟氰菊酯 (*lambda*-cyhalothrin) EC、5% 甲氰菊酯 (fenpropathrin) EC、10% 氯氰菊酯 (cypermethrin) EC、4.5% 顺式氯氰菊酯 (*alpha*-cypermethrin) EC (南京第一农药厂); 5% *S*-氰戊菊酯 (esfenvalerate) EC (南京农业大学实验农药厂); 2.5% 溴氰菊酯 (deltamethrin) EC (德国赫斯特公司); 2.5% 联苯菊酯 (bifenthrin) EC (美国 FMC 公司)。

有机磷杀虫剂: 40% 氧乐果 (omethoate) EC (江苏海门农药厂); 80% 敌敌畏 (DDVP) EC (南京电化厂); 40% 毒死蜱 (chlorpyrifos) EC (大连凯飞化学股份有限公司); 30% 乙酰甲胺磷 (acephate) EC (上海农药厂); 50% 丙溴磷 (profenofos) EC (江苏宝灵化工有限公司); 50% 二嗪磷 (diazinon) EC (南通江山农药化工股份有限公司); 50% 辛硫磷 (phoxim) EC (连云港市第二农药厂); 20% 三唑磷 (triazophos) EC (江苏省启东农药厂)。

氨基甲酸酯类杀虫剂: 20% 灭多威 (methomyl) EC (江苏无锡惠山农药厂); 20% 丁硫克百威 (carbosulfan) EC (美国 FMC 公司)。

昆虫生长调节剂: 20% 虫酰肼 (tebufenozide) SC (美国罗门哈斯公司); 5% 氟啶脲 (chlorfluazuron) EC (日本石原产业株式会社); 5% 氟铃脲 (hexaflumuron) EC (扬州农药厂); 50% 丁醚脲 (diafenthiuron) WP (瑞士汽巴嘉基公司); 25% 噻嗪酮 (buprofezin) WP (淮阴电化厂); 5% 氟虫脲 (flufenoxuron) EC (美国氰胺公司)。

其它杀虫剂: 10% 吡虫啉 (imidacloprid) WP (常州农药厂); 5% 氟虫腈 (fipronil) SC (法国罗纳·普朗克公司); 10% 虫螨腈 (chlorfenapyr) SC (氰胺中国有限公司); 3% 啶虫脒 (acetamiprid) EC (江苏化工农药集团有限公司); 1.8% 阿维菌素 (abamectin) EC (江苏龙灯化学有限公司); 0.6% 阿维菌素 EC (浙江海门海正集团)。

表面活性剂: 非离子表面活性剂 885 (江苏省锡山市新亚助剂厂产品)。

1.2.2 测定方法

1.2.2.1 杀虫剂药液及表面活性剂溶液的表面张力 按照国家标准 GB 5549—90^[4]的方法测定杀虫剂药液及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允许超过 0.2 mN/m。测定时的温度为 (28 ± 2) 。

1.2.2.2 表面活性剂的临界胶束浓度 用表面张力法测定表面活性剂的临界胶束浓度^[2]。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; 当表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度, 即表面活性剂的表面吸附达到饱和后, 溶液的表面张力几乎不再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, 测定含有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, 与曲线转折点相应的表面活性剂浓度即为该表面活性剂的临界胶束浓度。

测定方法如下: 用 250 mL 锥形瓶, 配制 885 系列浓度 (0.49 mg/L 至 4.000 mg/L) 的溶液, 各取 50 mL, 注入 2.75 cm × 2.75 cm × 2.70 cm 小杯中, 测定 885 的临界胶束浓度。在不同横截面的容器中, 各加入 1.000 mL 62.5 mg/L (达到临界胶束浓度) 和 31.25 mg/L 的 885 溶液, 用吸管深入气液界面下取液 50 mL, 注入 2.75 cm × 2.75 cm × 2.70 cm 小杯中, 测定表面张力值。

2 结果与分析

不同表面张力的液滴在 3 种植物叶面上的接触角度数及相应的 $\cos\theta$ 值列于表 1。

Table 1 The contact angle of liquid with different surface tension on 3 plants

Plants	Surface tension of liquids $/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	Contact angle	$\cos\theta$
Rice	39.00	52°	0.61
	43.38	100°	-0.17
	46.49	130°	-0.64
	57.91	129°	-0.63
	63.30	132°	-0.67
	72.00	137°	-0.73
Wheat	43.38	45°	0.74
	46.49	60°	0.5
	58.35	90°	0
	72.00	130°	-0.64
Wild-cabbage	39.00	31°	0.86
	43.38	60°	0.5
	46.49	80°	0.17
	57.91	130°	-0.64
	63.30	160°	-0.94

Because the contact angle of the liquids whose surface tension were 46.69, 57.91, 63.30 and 72.00 mN/m was very approximate on rice leaf, the figure of the critical surface tension of rice was drawn only with the surface tension at 39.00, 43.38 and 46.49 mN/m and the $\cos\theta$ of their contact angle on rice leaf.

根据表中液体的表面张力值和 $\cos\theta$ 值, 分别作图(见图 1), 将图中所得到的直线外延至 $\cos\theta = 1$ 处, 求得水稻、小麦和甘蓝的临界表面张力值分别为 36.7、36.9 和 36.4 mN/m 。

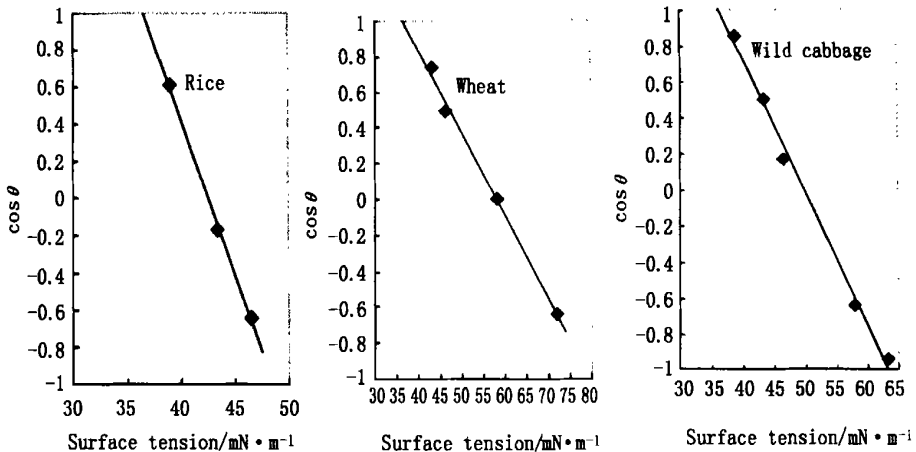


Fig. 1 The critical surface tension of rice, wheat and wild cabbage leaf

常规杀虫剂推荐稀释药液的表面张力值和药液中表面活性剂浓度达到临界胶束浓度时的药液表面张力值列于表 2。从试验结果看,药液中表面活性剂浓度达到或超过临界胶束浓度者只有 50% 丙溴磷、50% 二嗪磷、50% 辛硫磷、20% 三唑磷、5% 氟虫脲、3% 啶虫脒和 0.6% 阿维菌素等 7 个。大多数药剂推荐使用浓度药液的表面张力值大于水稻、小麦和甘蓝的临界表面张力值,药液中表面活性剂浓度未达到临界胶束浓度。2.5% 高效氯氟氰菊酯、2.5% 溴氰菊酯、5% S-氰戊菊酯、5% 甲氰菊酯、4.5% 顺式氯氰菊酯和 2.5% 联苯菊酯等,其推荐浓度与药液中表面活性剂达到临界胶束浓度时的药剂浓度相差 10 倍以上。1.8% 阿维菌素 EC,推荐浓度为 2 mg/L ,药液内表面活性剂达到临界胶束浓度时的药剂浓度为 36 mg/L ,两者相差 18 倍。20% 虫酰肼的两个药剂浓度间相差 32 倍。

对于阿维菌素乳油,质量浓度为 1.8% 时,药液中表面活性剂达到临界胶束浓度时的药剂浓度远高于推荐使用浓度;而质量浓度为 0.6% 时,则二者浓度相等,见表 2。

表面活性剂 885 系列浓度的对数与相应表面张力值的曲线图见图 2。结果表明,在 250 mL 锥形瓶中配制 885 溶液,885 的临界胶束浓度是 62.5 mg/L ,对应的表面张力值为 35 mN/m 。容积相等、浓度相同的 885 在不同气-液界面条件下的表面张力值列于表 3。从中可以看出,在一定范围内,气-液界面(容器横截面)的增加,并不改变溶液的表面张力值,说明溶液内部形成胶束的 885 转移到界面,并仍使界面吸附达到饱和;当气-液界面的增加超出一定的范围,溶液内部的表面活性剂不能使界面吸附达到饱和时,虽然浓度不变,但表面活性剂的浓度实际已达不到临界胶束浓度,表面张力值增加。

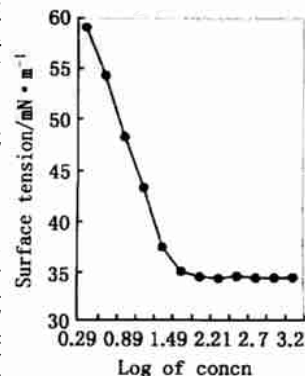


Fig 2 The critical micelle concentration of surfactant 885

Table 2 The surface tension of spray liquid and the CMC of surfactant in the spray liquid

Insecticides	The spray liquid of conventional concentration of insecticides		The spray liquid in which surfactant reached the CMC	
	Conc of insecticides / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Surface tension / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	Conc of insecticides / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Surface tension / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
Pyrethroid insecticides				
20% fenvalerate EC	100.0	40.97	400.0	37.93
2.5% lambda-cyhalothrin EC	12.5	37.30	200.0	34.57
2.5% deltamethrin EC	12.5	45.53	400.0	36.37
5% esfenvalerate EC	25.0	43.17	400.0	38.47
5% fenpropathrin EC	25.0	41.30	400.0	36.50
10% cypemethrin EC	50.0	40.07	100.0	37.47
4.5% alpha-cypemethrin EC	22.5	43.27	360.0	36.17
2.5% bifenthrin EC	12.5	42.00	200.0	34.53
Organophosphorus insecticides				
40% omethoate EC	400.0	45.33	1600.0	42.33
80% DDVP EC	800.0	41.50	3200.0	39.60
40% chlorpyrifos EC	400.0	39.07	1600.0	34.30

Continued

Insecticides	The spray liquid of conventional concentration of insecticides		The spray liquid in which surfactant reached the CMC	
	Conc. of insecticides	Surface tension	Conc. of insecticides	Surface tension
	$/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
30% acephate EC	300 0	44 10	1200 0	38 27
50% profenofos EC	500 0	37. 77	500 0	37. 77
50% diazinon EC	500 0	36 73	500 0	36 73
50% phoxin EC	500 0	37. 50	500 0	37. 50
20% triazophos EC	400 0	33 50	200 0	34 93
Carbamate insecticides				
20% methomyl EC	100 0	43 07	400 0	38 07
20% carbosulfan EC	100 0	37. 07	400 0	34 83
Insect growth regulation				
20% tebufenozide SC	100 0	51. 07	3200 0	36 47
5% chlorfluazuron EC	25 0	41. 47	50 0	38 00
5% hexaflumuron EC	25 0	40 97	100 0	36 43
50% diafenthiuron WP	250 0	37. 07	500 0	34 13
25% buprofezin WP	250 0	55 57	2000 0	36 57
5% flufenoxuron EC	25 0	34 43	25 0	34 43
Others				
10% imidacloprid WP	100 0	47. 43	400 0	39 57
5% fipronil SC	25 0	43 63	200 0	33 93
10% chlorfenapyr SC	50 0	53 17	800 0	35 53
3% acetamiprid EC	15 0	35 00	15 0	35 00
1. 8% abamectin EC	2 0	50 10	36 0	35 30
0. 6% abamectin EC	2 0	37. 70	2 0	37. 70

Note: CMC—critical micelle concentration

Table 3 The change of surface tension of 885 on different interfacial area between liquid and air

Conc. of 885 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Interfacial area		Conc. of 885 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Interfacial area	
	between liquid and air	Surface tension $/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$		between liquid and air	Surface tension $/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
	$/\text{cm}^2$			$/\text{cm}^2$	
62.5	28.27	35.40	31.25	28.27	36.33
	78.54	34.43		78.54	36.57
	113.10	35.20		113.10	36.43
	415.48	36.17		415.48	37.67
	1200.00	37.27		1200.00	38.47

3 结论

由于表面活性剂的吸附特性, 低浓度时主要以单分子层状态排列于气-液界面。当气-液界

面上的表面活性剂分子达到饱和状态时,溶液内部的表面活性剂形成亲油基向内、亲水基向外的胶束,即达到了临界胶束浓度^[2]。扩大气-液界面,溶液内部的胶束便向界面转移。当气-液界面扩大到胶束不能使界面上的表面活性剂分子达到饱和时,表面张力便增加。当药液通过喷雾器的喷孔形成很细雾滴时,气-液界面比表面积迅速扩大,药液内部形成胶束的表面活性剂将大量向界面转移,如果药液内部形成胶束的表面活性剂不能使这些界面的吸附达到饱和,将会提高药液的表面张力,影响药液在植物表面的湿润展布。因此,药液内表面活性剂的浓度应大于临界胶束浓度,才可能不因气-液界面的扩大而增加药液的表面张力,影响药液在植物表面的湿润展布。很多药液难以在水稻、小麦和甘蓝叶面湿润展布,是由于药液的表面张力大于这些植物对临界表面张力的要求,药液内表面活性剂的浓度未能达到临界胶束浓度。适当降低农药制剂中有效成分的含量,或在不影响农药制剂稳定性的前提下,选用能显著降低表面张力的表面活性剂,或增加表面活性剂的用量,使药剂推荐剂量药液中的表面活性剂浓度达到临界胶束浓度,药液的表面张力值小于水稻、小麦和甘蓝的临界表面张力值,有利于药液在这些植物表面的湿润展布。

参考文献:

- [1] 胡美英, 黄炳球, 肖整玉, 等. 表面活性剂对杀虫剂的增效机制及药效研究 [J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(3): 41-46
- [2] 刘程, 张万福, 陈长明. 表面活性剂应用手册(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 28-43
- [3] 屠豫钦. 农药剂型和制剂与农药的剂量转移 [J]. 农药学学报, 1999, 1(1): 1-6
- [4] 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

The Cause of the Difficulty in Wet-spreading of Some Insecticides on Rice, Wheat and Wild Cabbage Leaves

GU Zhong-yan^{*}, XU Xiao-long, HAN Li-juan

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

Abstract: The result of this experiment showed that the critical surface tension needed by rice, wheat and wild cabbage leaves was 36.7, 36.9 and 36.4 mN/m respectively. Furthermore, the surfactant did not provide the necessary critical micelle concentration in the spray liquid of conventional concentration of most insecticides. 30 insecticides were measured in laboratory and the surface tension of the liquid was much larger than the needed critical surface tension of rice, wheat and wild cabbage leaves, which caused the difficulty in wet-spreading of the insecticides on these leaf surface.

Key words: critical surface tension; surface tension; critical micelle concentration