

段洁利, 蒋婷婷, 蒋寅龙, 等. 香蕉叶表面特征及浸润性机理研究 [J]. 华南农业大学学报, 2023, 44(2): 314-323.

DUAN Jieli, JIANG Tingting, JIANG Yinlong, et al. Study on the surface characteristics and infiltration mechanism of banana leaf[J]. Journal of South China Agricultural University, 2023, 44(2): 314-323.

香蕉叶表面特征及浸润性机理研究

段洁利¹, 蒋婷婷¹, 蒋寅龙¹, 杨洲^{1,2}

(1 华南农业大学 工程学院, 广东 广州 510642; 2 嘉应学院/广东省山区

特色农业资源保护与精准利用重点实验室, 广东 梅州 514015)

摘要:【目的】研究香蕉树冠层不同时期蕉叶的正、反面润湿行为, 以期为农药雾滴在蕉叶表面滞留调控机制提供依据。【方法】采用接触角测量仪表征蕉叶表面的静态润湿性能; 利用高速摄像机记录液滴在蕉叶表面的动态润湿行为; 使用场发射扫描电镜对蕉叶表面进行微观形貌观察获取表面结构信息, 并借助傅立叶红外光谱仪分析其表面化学成分; 基于 Wenzel 和 Cassie 润湿理论构建蕉叶表面微观结构模型, 建立润湿方程阐述其润湿机理。【结果】扫描电镜发现蕉叶正面呈现微米-纳米级双层复合结构, 在微米级突起结构上布满了纳米级乳突结构, 分布为 $4.6 \text{ 个}/\mu\text{m}^2$, 条状突起宽度为 $(16.03 \pm 3.48) \mu\text{m}$, 乳突平均直径为 $(0.116 \pm 0.068) \mu\text{m}$, 蕉叶背面微米级条状突起结构尺寸大于正面, 宽度为 $(74.25 \pm 9.80) \mu\text{m}$, 纳米级结构上呈现出网状突起, 宽度为 $(2.35 \pm 0.49) \mu\text{m}$, 蕉叶背面的润湿性普遍大于正面的; 在不同生长时期的蕉叶中, 剑叶正面表现出亲水性, 静态接触角 (Contact angle, CA) 为 $71.46^\circ \pm 6.02^\circ$, 而其他时期的蕉叶正、反面均表现出弱疏水性, 表明嫩叶正面具有更强的润湿和铺展能力; 通过对成熟蕉叶正表面构建 Wenzel 和 Cassie 润湿模型, 分析计算得出成熟蕉叶正表面本征 CA 为 20.76° , 具有超亲水性, 表明其纳米级乳突结构为多糖。【结论】蕉叶表面疏水的微米-纳米级双层复合结构以及亲水的化学成分共同作用导致了其表面表现出弱疏水性的润湿状态, 而纳米级乳突结构的多糖是导致其表面具有亲水效应及高黏附效应的原因。

关键词: 香蕉; 叶片表面; 微观结构; 润湿性; 润湿行为; 润湿机理

中图分类号: S184

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2023)02-0314-10

Study on the surface characteristics and infiltration mechanism of banana leaf

DUAN Jieli¹, JIANG Tingting¹, JIANG Yinlong¹, YANG Zhou^{1,2}

(1 College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2 Jiaying University/

Guangdong Provincial Key Laboratory of Conservation and Precision Utilization of Characteristic

Agricultural Resources in Mountainous Areas, Meizhou 514015, China)

Abstract: 【Objective】The wetting behavior of the front and back surfaces of banana leaves at different growth stages of the banana tree canopy was studied, in order to provide a basis for the regulation mechanism of pesticide droplets retention on the surface of banana leaves. 【Method】The static wetting properties of the banana leaf surface were characterized by a contact angle measuring instrument, the dynamic wetting behavior of droplets on the surface of the banana leaf was recorded by a high-speed camera, and the structural information

收稿日期: 2022-02-28 网络首发时间: 2023-01-03 19:04:28

首发网址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail//44.1110.S.20230103.1445.002.html>

作者简介: 段洁利, 副教授, 博士, 主要从事智能农业装备研究, E-mail: duanjieli@scau.edu.cn; 通信作者: 杨洲, 教授, 博士, 主要从事水果生产机械化研究, E-mail: yangzhou@scau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFD1000104); 广东省重点领域研发计划 (2019B020223002)

of the banana leaf surface was observed by a field emission scanning electron microscope. The surface chemical composition was analyzed using the Fourier transform infrared spectrometer. The surface microstructure model of banana leaf was constructed based on the Wenzel and Cassie wetting theory, and the wetting equation was established to describe its wetting mechanism. 【Result】 Scanning electron microscopic observation showed that the front surface of banana leaves presented a micro-nano-scale double-layer composite structure, the micro-scale protrusion structure was covered with nano-scale papillary structures with a density of about 4.6 pieces/ μm^2 , the strip-like protrusion width was $(16.03\pm3.48)\ \mu\text{m}$, the average diameter of papillae was $(0.116\pm0.068)\ \mu\text{m}$, the size of micron-scale strip-like protrusions on the back of banana leaves was larger than that of the front, and the width was $(74.25\pm9.80)\ \mu\text{m}$, the nano-scale structure had mesh-like protrusions with a width of $(2.35\pm0.49)\ \mu\text{m}$, and the wettability of the back of banana leaves was generally higher than that of the front. For banana leaves at different growth stages, the front of flag leaves showed hydrophilicity with contact angle of $71.46^\circ\pm6.02^\circ$, while the front and back of banana leaves at other stages showed weak hydrophobicity, indicating that the front surface of young leaves had stronger wetting and spreading ability. By constructing the Wenzel and Cassie wetting models for the front surface of mature banana leaves, the intrinsic contact angle of the front surface of mature banana leaves was 20.76° showed super-hydrophilic based on analysis and calculation, indicating that its nano-scale papillary structure was polysaccharide. 【Conclusion】 The combination of the hydrophobic micro-nano bilayer composite structure and the hydrophilic chemical components on the surface of banana leaves leads to the wet state of weak hydrophobicity on the surface, and the polysaccharide of the nano-papillary structure is responsible for hydrophilic effect and high adhesion effect of the banana leaf surface.

Key words: Banana; Leaf epidermis; Microstructure; Wettability; Wetting behavior; Wetting mechanism

香蕉是全球产量和消费量最大的水果之一，生长于热带、亚热带地区，是亚洲和非洲国家最重要的经济作物之一。据 FAO 统计，2019 年世界香蕉种植面积达 5 158 528 hm^2 ，年产量约为 22 638 kg/hm^2 ，出口量约为 2 100 万 t，全球香蕉产业价值 250 亿美元，平均每年消费约 1.15 亿 t 香蕉^[1]。香蕉已成为全球贸易量最大且涉及贸易国家和地区最广泛的热带水果^[2]。

近年来因受到香蕉叶斑病等病害的侵扰，全球大部分地区的香蕉产量及品质遭到严重损害，病害严重时甚至能够导致整个果园在几周内消失。使用生物制剂^[3]、有机耕作^[4]、养殖实践^[4]和植物检疫立法^[5]等非化学防治法因费时费力以及专业设备昂贵等原因未能广泛应用。化学防治目前仍然是防治病虫害最有效的途径，内吸性杀菌剂与保护性杀菌剂的搭配使用，对防治香蕉病害有较好的效果。在哥伦比亚、秘鲁和危地马拉等拉丁美洲国家，香蕉在其对外经济贸易中占有重要的体量，为防控香蕉黑条叶斑病，种植者不断增加喷洒药剂的次数，已由最初每年的 10~15 次增加到每周 1 次 (全年高达 50 次)，导致耐药真菌菌株的快速进化，对杀菌剂的抗药性日益增强^[6]。在湿润的热带地区，使用与乳

油混合的内吸性杀菌剂仍然是控制香蕉黑条叶斑病的主要办法，使用频率 (10~60 次/年) 取决于气候条件^[7]，但是这些杀菌剂价格昂贵，频繁使用会导致生产成本的急剧增加，并造成严重的环境污染问题。

在全球大部分地区，受香蕉农艺生长条件的限制，蕉园机械化喷雾机无法进入园区自如地作业，果农在进行农药喷施时采用背负式喷雾器，利用较长的喷杆连接单一的高压喷枪喷施农药，然而这种喷药方式使得药液在与靶标植物叶片作用过程中极易弹跳或滚落流出，绝大部分药液不能有效地附着于靶标植物的叶片，导致农药的浪费与环境污染。药液在植物叶片表面的沉积和储存的过程不仅受喷施特性的影响，还受靶标叶片表面特性的影响。沉积机制在很大程度上取决于叶片的润湿性、叶龄、叶倾角^[8]、以及入射液滴的直径、动能和落差高度^[9]等。根据液滴速度、大小和目标表面属性研究液滴的沉积机理，揭示不同靶标作物表面的不同润湿行为^[10]。

不同作物因不同的化学成分和微观结构往往表现出不同的润湿特性。作为大自然中超疏水和自清洁表面的典范，荷叶受到了人们的关注^[11-12]。喷

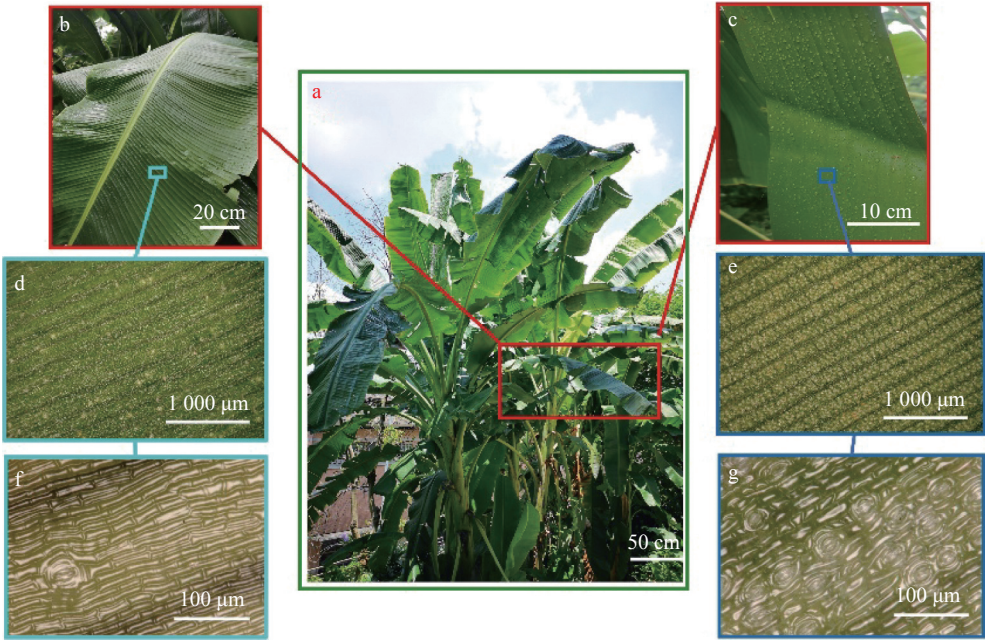
洒在荷叶表面的水不会铺开,而是形成球形液滴在荷叶表面自由滚动,并能带走荷叶表面的灰尘和杂物。Feng 等^[13]研究发现常见的玫瑰花花瓣表面由微米级阵列状乳突结构和纳米级褶皱结构构成,花瓣表面呈现超疏水性且具有高黏附性。水稻叶片表面布满了包被着蜡质的乳头状突起,突起平行于叶脉方向呈有序排列,这使得稻叶表面表现出疏水性及各向异性^[12]。香蕉叶片由于大小和倾斜度,对喷施药剂的截留分布产生了极大的影响。相关研究表明,幼嫩的香蕉叶片相比于较老的香蕉叶片含有更多的蜡质,更具柔韧性,沉积的液滴更多^[14],然而鲜见香蕉冠层的润湿机理研究。本文以香蕉叶片为研究对象,采用接触角测量仪表征蕉叶表面的静态润湿性能,利用高速摄像机记录液滴在蕉叶表面的动态润湿行为,使用场发射扫描电镜对蕉叶表面进行微观形貌观察获取表面结构信息,并借助傅立叶红外光谱仪分析其表面化学成分,基于 Wenzel 和 Cassie 润湿理论构建蕉叶表面微观结构模型,建立润湿方程阐述其润湿机理,以期蕉园喷雾机参数

的设计及优化提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料及处理

试验材料采自图 1a 所示华南农业大学校园内自然生长的成熟巴西香蕉树 *Brazil manila*。蕉叶叶片(图 1b、1c)呈长圆形,由叶柄、中肋及叶面组成,中肋贯穿叶面中央,将叶面分成两半,与中肋相连有许多平行的侧脉,侧脉间还有许多小脉,叶片正面呈暗绿色,叶片背面呈淡绿色,利用超景深三维显微镜观察蕉叶微观形态(图 1d~1g),其正、反面均呈现相互平行的条状结构,背面结构脉络更清晰,高倍显微镜下可以观察到其表面气孔结构,背面气孔数目多于正面。蕉叶叶片可利用的面积较大,撕取部分叶片不对整片叶片造成影响。为保证试验数据的精确性,在性能测试和表面结构观察之前要对采集的蕉叶样品进行预处理。首先将叶片经去离子水超声清洗 1~2 min 去除表面附着物,而后置于真空干燥箱中低温(40℃)烘干 1 h 后待用。



a: 香蕉树; b: 蕉叶正面; c: 蕉叶背面; d、f: 蕉叶正面超景深图像; e、g: 蕉叶背面超景深图像
a: Banana tree; b: Front of banana leaf; c: Back of banana leaf; d and f: Super-depth-of-field images of the front of banana leaf; e and g: Super-depth-of-field images of the back of banana leaf

图 1 香蕉树及香蕉叶片的微观形态
Fig. 1 Microscopic morphology of a banana tree and banana leaves

1.2 试验方法

1.2.1 润湿行为分析 利用视频光学接触角测量仪(JC2000D1, 上海)测量液滴在蕉叶表面的静态接触角(Contact angel, CA)。采集香蕉树冠层中部成熟期及下部衰老期的蕉叶,同时选取生长在成熟

巴西香蕉树假茎附近的剑芽,采取其第 3 片展开的剑叶为试验样本。采用座滴法使 5 μL 液滴与试验样本表面接触,利用 CCD 成像后采用量角法获取 CA,同一样品选取 5 个不同部位进行测量取平均值。借助高速摄像机(FASTCAM Mini UX50, 日

本) 记录液滴在蕉叶表面的动态润湿行为。

1.2.2 微观形貌分析 将干燥后的蕉叶样品裁剪成 3 mm×8 mm 的方块固定在操作台上, 在样品表面进行喷金处理, 随后放入场发射扫描电子显微镜 (Verios 460, 美国) 中, 在不同倍数下观察其表面结构形貌, 利用 Image-J 软件获取扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM) 图像上的结构参数, 利用超景深三维显微镜 (VHX-900F, 日本) 3D 深度合成功能获取蕉叶表面微观结构的深度参数。

1.2.3 化学成分分析 采用傅里叶变换红外光谱仪 (VERTEX 70, 德国) 扫描剑叶、成熟叶、衰老叶的蕉叶样品正、反面, 获得蕉叶表面衰减全反射 (Attenuated total reflection, ATR) 红外光谱, 分析其表面化学组成成分。

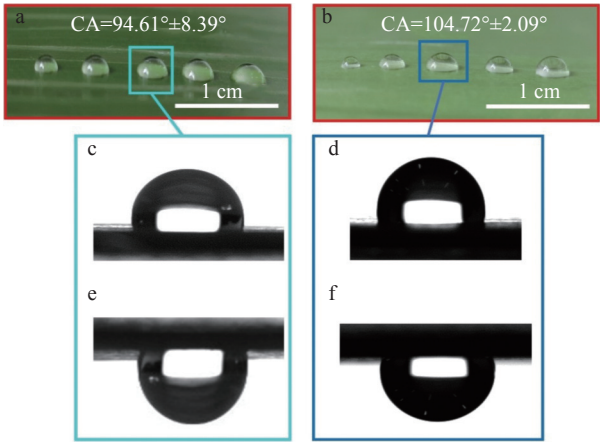
2 结果与分析

2.1 蕉叶静态润湿行为

静态接触角是表征植物润湿性能的重要参数之一, 也是润湿性最为直接的一个表征指标, 通常以 θ 表示, $\theta < 90^\circ$ 为润湿, 表现出亲水性, $\theta > 90^\circ$ 为不润湿, 表现出疏水性, 若 θ 远远大于 90° 则表现出超疏水特征^[15]。由图 2 可以看出, 成熟蕉叶表面呈现出弱疏水性, 正面产生的 CA 为 $93.39^\circ\sim108.34^\circ$, 平均值为 $94.61^\circ\pm8.39^\circ$, 背面 CA 为 $104.72^\circ\pm2.09^\circ$, 蕉叶背面 CA 略大于正面的。将叶片倾斜甚至翻转, 液滴黏附在蕉叶表面无法滴落, 表明蕉叶表面具有高黏附性效应, 这种效应的关键参数是液滴的体积, 对于小液滴来说, 表面张力相对其质量较小, 因此可以黏附在表面, 当体积足够大时, 叶片的表面黏附力不足以支撑液滴的重力, 便会从表面以滑落的形式流失。

2.2 蕉叶动态润湿行为

液滴在蕉叶表面的碰撞及铺展过程可以反映出

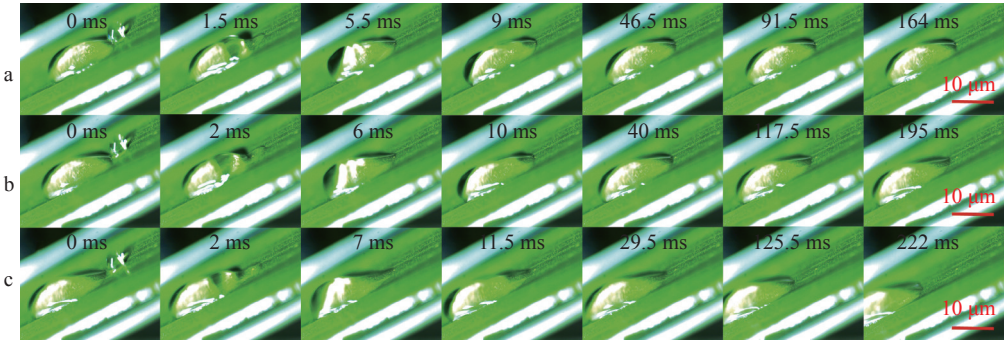


a: 蕉叶正面; b: 蕉叶背面; c、e: 蕉叶正面润湿状态; d、f: 蕉叶背面润湿状态
a: Front of banana leaf; b: Back of banana leaf; c and e: Wet state of the front of banana leaf; d and f: Wet state of the back of banana leaf

图 2 液滴在蕉叶表面静态润湿行为

Fig. 2 Static wetting behavior of droplets on the surface of banana leaves

蕉叶表面的动态润湿行为。为研究在一定倾角上缓慢滴加等量液滴时的动态行为, 通过视频截取部分典型图像如图 3 所示。单个液滴在倾斜蕉叶表面稳定黏附, 在重力的作用下, 液滴会有向下移动的趋势, 但由于受到蕉叶表面粗糙度和非匀质性因素等影响, 液滴在蕉叶表面稳定黏附。逐滴滴加 1 μL 液滴, 液滴与蕉叶表面的液滴迅速相融, 并由于撞击作用呈现出前后晃动的现象, 而后经多次晃动后达到稳定, 持续滴加液滴时, 蕉叶表面的黏附力不足以支撑液滴在蕉叶表面的稳定黏附, 液滴开始逐渐向下缓慢滑移, 直至完全滑落。图 4a~4c 显示了 5 μL 液滴在 30° 、 45° 、 60° 倾斜蕉叶表面的附着状态, 随着叶片表面倾角的增大, 液滴的前进角增大, 后退角减小, 两者之间的差值为滚动角, 滚动角的大小也代表了固体表面的接触角滞后现象^[16]。通常液滴在固体表面的动态行为分为 3 种: 滑动、滚动和黏附。滚动



a-c 分别表示加第 1~3 滴等量液滴
a-c indicate the first, the second and the third drop with equal volumn

图 3 在倾斜蕉叶表面滴加液滴

Fig. 3 Add water droplets on the surface of the inclined banana leaf



图 4 5 μL 液滴在不同倾角叶片上的润湿行为

Fig. 4 Wetting behavior of 5 μL droplets on leaves with different inclination angles

的液滴更容易带走污染物,从而达到自清洁的效果^[16],而通过前述试验现象可知,香蕉叶片表面液滴的动态润湿行为属于滑落,叶面倾角越大,液滴从叶片表面滑落的趋势越大,液滴达到临界滑落的体积越小。当叶片倾角为 30°时,液滴体积达到 35 μL 时便开始滑落,当倾角达到 45°甚至是 60°时,液滴开始出现滑动时的体积明显减小,分别为 15 和 12 μL ,表明叶片倾角会严重影响液滴在蕉叶表面的附着状态,倾角大小也会影响液滴在蕉叶表面的持留量。上述润湿行为表明蕉叶表面具有使液滴稳定黏附的能力,而叶面倾角和蕉叶表面液滴体积会影响液滴在蕉叶表面的稳定黏附。

为研究液滴撞击速度对蕉叶表面润湿行为的影响,图 5a~5f 测定了液滴以不同速度撞击蕉叶表面的润湿行为。当液滴以一定初速度撞击水平蕉叶表面时,原本球形的液滴会迅速压缩逐渐铺展成饼状,速度越大,液滴的最大铺展直径越大,在达到最大铺展直径后开始聚拢收缩并呈现出回弹的趋势,而后经过多次的收缩-回弹后能量耗散,最终达到稳定状态,整个过程液滴始终黏附在蕉叶表面。在倾斜蕉

叶表面液滴的动态润湿行为与水平蕉叶表面相似,不同之处在于由于重力的作用,液滴撞击倾斜蕉叶表面会伴随一定程度的滑移。通过最终的平衡状态发现,不同撞击速度下液滴平衡时呈现的 CA 也明显不同,速度越大,CA 越小,说明液滴在达到最大铺展半径后,由于蕉叶表面高黏附力的作用,使得铺展直径越大的液滴收缩时所需的能量越大,当能量耗散不足以维持液滴持续收缩时,液滴周界便不再发生变化,导致最终平衡时液滴 CA 变小,因此液滴在蕉叶表面的撞击速度会影响液滴在蕉叶表面的润湿性,撞击速度越大,液滴便有足够的动能克服表面结构能垒从而增强其润湿效果,但若撞击速度过大,超过了液滴与蕉叶之间的黏附力及液滴的表面张力,液滴为降低动能便会分散成多个小液滴,导致液滴的流失。综上所述,液滴体积大小、叶片倾角及液滴撞击速度均会对液滴在蕉叶表面动态润湿及持留效果产生影响,因此,在进行农药喷施时,应结合香蕉树生长的农艺要求,测定蕉叶的自然生长倾角,以一定的高度,按需定量地施加药液,掌握液滴与蕉叶表面的喷施机制,保证药液均匀且稳定地黏附在各个蕉叶表面,提高药液附着率。

2.3 表面结构与成分分析

固体表面的润湿性决定于表面粗糙度和表面自由能^[17],通过对蕉叶表面的微观形貌观察及化学成分分析,研究蕉叶表面呈现弱疏水性的原因。图 6 是不同倍数扫描电子显微镜下成熟蕉叶表面

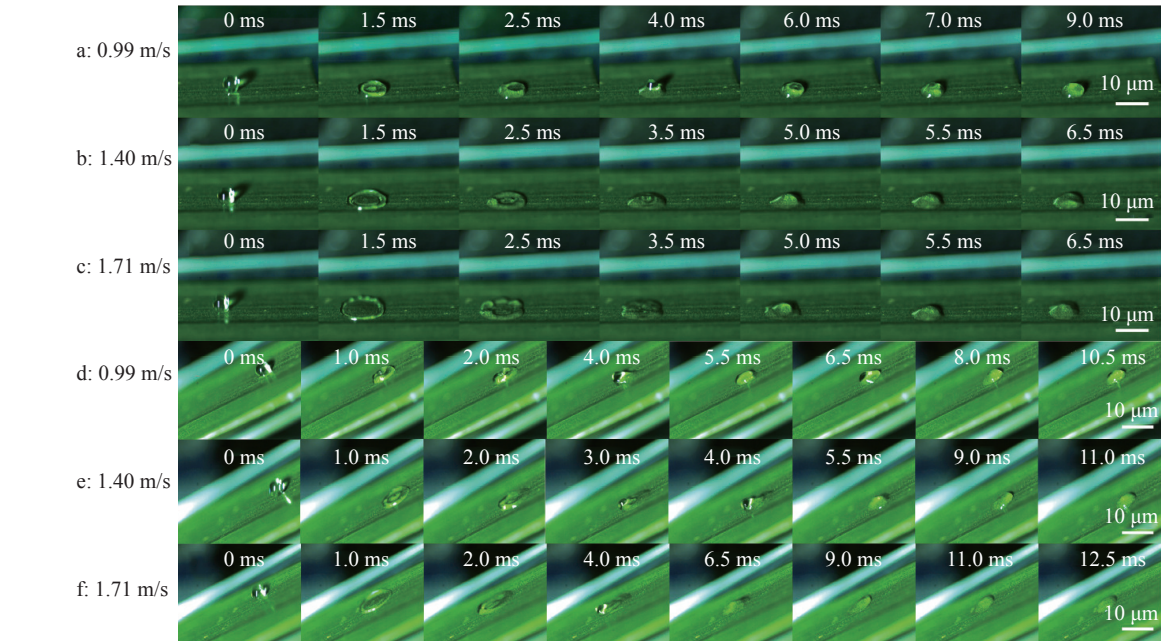
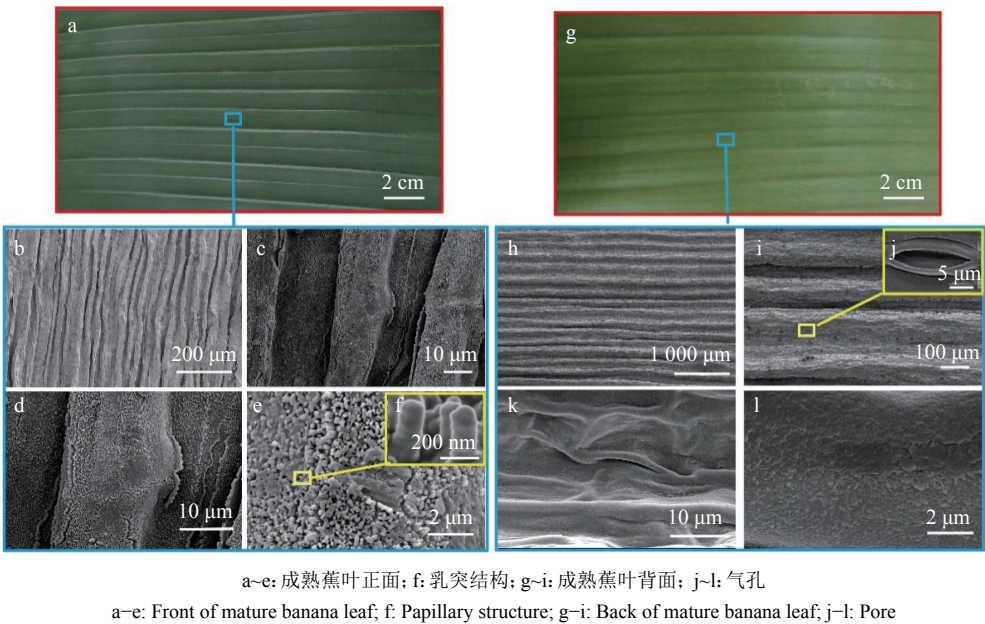


图 5 液滴以不同速度撞击水平和倾斜蕉叶表面不同时间的典型截图

Fig. 5 Typical screenshots at different time of water droplets hitting the surface of horizontal and inclined banana leaves with different speeds

的微观形貌图, 较低倍数扫描电子显微镜下观察蕉叶正面的整体形态 (图 6b、6c), 可以看到蕉叶正面具有非光滑形态, 沿纵向脉络清晰, 间隔均匀, 呈现出近似平行的长条状突起, 宽度为 $(16.03 \pm 3.48) \mu\text{m}$, 深度为 $(3.28 \pm 0.15) \mu\text{m}$, 突起之间形成沟壑, 宽 $(15.04 \pm 3.43) \mu\text{m}$ 。在条状突起与沟壑的表面, 横向分布着许多平行排列且不连续的短条状突起, 高度略低且不清晰。通过进一步地放大倍数 (图 6d、6e), 发现蕉叶正面布满了许多近似圆形的乳突 (图 6f), 乳突间间隔较小, 乳突平均直径为 $(0.116 \pm 0.068) \mu\text{m}$, 间距为 $(0.09 \pm 0.30) \mu\text{m}$, 高度为 $(0.20 \pm 0.05) \mu\text{m}$, 分布为 $4.6 \text{ 个}/\mu\text{m}^2$ 。从整体结构上看, 蕉叶正面属于微米-纳米级双层复合结构, 这种粗糙结构使更多的空气留在水珠与叶面之间,

使蕉叶表面表现出疏水性能。图 6g~6l 为蕉叶背面的微观形貌图, 观察图 6c、6k 可以明显地发现, 相同倍数下蕉叶正、反面的微米级结构尺寸存在明显差异, 背面结构条状突起数量更少, 且尺寸更大, 突起宽度为 $(74.25 \pm 9.80) \mu\text{m}$, 沟壑宽度为 $(32.50 \pm 5.95) \mu\text{m}$, 用超景深显微镜测得的其微米级结构深度为 $(5.93 \pm 0.33) \mu\text{m}$, 同时在微米级结构上呈现出的网状突起高度更高, 脉络更清晰, 网状突起宽度为 $(2.35 \pm 0.49) \mu\text{m}$, 高度为 $(2.74 \pm 0.40) \mu\text{m}$ 。在高倍数下观察蕉叶背面, 发现蕉叶背面不具备纳米级的乳突结构, 蕉叶背面 CA 略大于正面的, 说明液滴在蕉叶表面的疏水性受其微米级粗糙结构的影响更大。



a-e: 成熟蕉叶正面; f: 乳突结构; g-i: 成熟蕉叶背面; j-l: 气孔
a-e: Front of mature banana leaf; f: Papillary structure; g-i: Back of mature banana leaf; j-l: Pore

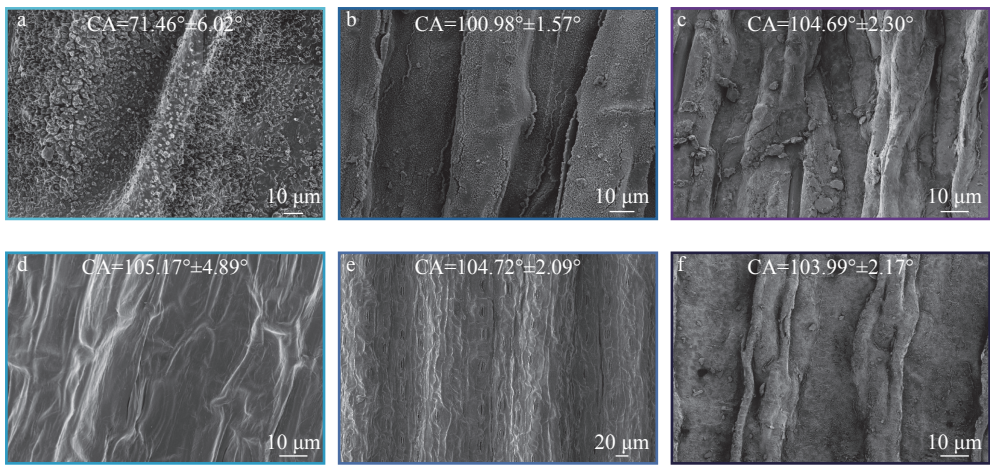
图 6 蕉叶扫描电镜图像

Fig. 6 Scanning electron microscope images of banana leaves

从蕉叶正面的微观结构图 7a~7c 可以看出, 相对于成熟期和衰老期, 幼苗期的蕉叶微米级长条状突起宽度较小, 并已开始出现纳米级乳突结构。成熟期的蕉叶表面纳米级乳突结构数量十分丰富, 遍布于微米级结构之上, 但随着叶片的衰老, 叶片含水量减少, 纳米级乳突结构逐渐退化, 最终蕉叶表面只剩下微米级结构。蕉叶背面不存在与正面相似的纳米级乳突结构, 其微米级条状突起结构上分布着尺寸相对较小的网状突起结构, 随着叶片的生长, 微米级突起尺寸逐渐变大, 而纳米级网状突起逐渐消失, 形成与蕉叶正面衰老期相似的微米级结构。通过对不同时期蕉叶表面的静态润湿性进行测量发现, 除了幼苗期的蕉叶正面表现出亲水性,

CA 为 $71.46^\circ \pm 6.02^\circ$ 外, 其他生长时期的蕉叶都表现出弱疏水性, 由此可以指导蕉园喷雾进行适当的冠层喷雾量调整, 由于蕉叶嫩叶正面润湿展布的能力强, 可适当减少蕉树上层嫩叶正面的喷雾量。衰老期的蕉叶正、反面接触角相似, 这与其只有微米级乳突结构相关, 而幼苗期的蕉叶背面 CA 大于正面的, 这表明蕉叶正面的纳米级乳突结构使得蕉叶表面趋于亲水性, 但其具体化学成分还需进一步探究。

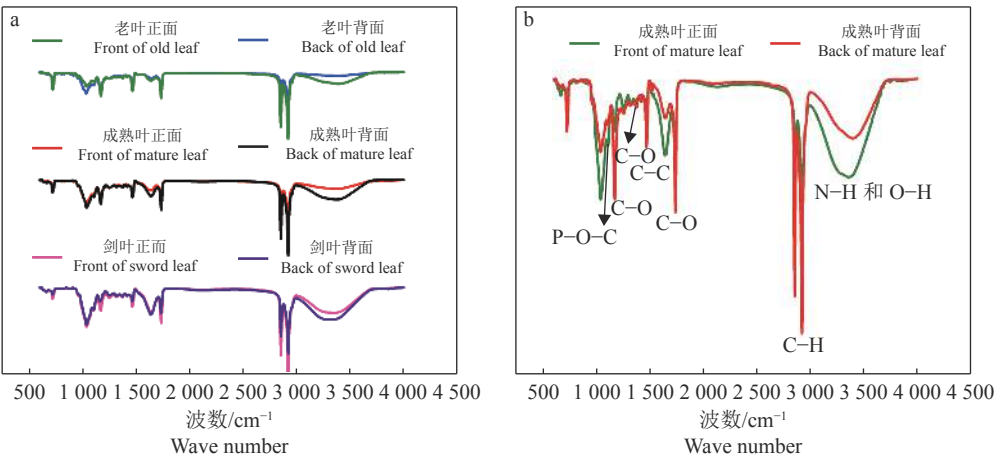
图 8a 给出了不同生长时期蕉叶正、反面红外光谱图, 各光谱谱峰基本一致, 谱峰强度略有不同, 说明不同生长时期蕉叶表面组成成分一致但相对含量存在差异。以成熟蕉叶正面光谱 (图 8b) 为例, 3358 和 3392 cm^{-1} 主要是 N—H 和 O—H 键的伸缩振



a: 嫩叶正面; b: 成熟叶正面; c: 老叶正面; d: 嫩叶背面; e: 成熟叶背面; f: 老叶背面
a: Front of young leaf; b: Front of mature leaf; c: Front of old leaf; d: Back of young leaf; e: Back of mature leaf; f: Back of old leaf

图 7 不同时期蕉叶扫描电镜图像

Fig. 7 Scanning electron microscope images of banana leaves at different stages



a: 不同生长期; b: 成熟期
a: Different growth stages; b: Maturity stage

图 8 蕉叶表面衰减全反射红外光谱图

Fig. 8 Attenuated total reflection infrared spectrum of banana leaf surface

动^[18], 2918 和 2916 cm^{-1} 主要是脂肪类 C—H 键的伸缩振动^[18-19], 2093 cm^{-1} 是阻碍旋转和 O—H 弯曲的组合峰^[20], 1734 和 1735 cm^{-1} 是脂肪类 C=O 键的伸缩振动^[20], 1637 和 1638 cm^{-1} 是氨基酸的 C=C 键^[21], 1517 cm^{-1} 是酰胺^[22], C—H 键和 N—H 键的形变^[18,23], 1163 cm^{-1} 是胶原蛋白的 C—O 键拉伸^[24], 1105 cm^{-1} 是碳水化合物, 1103 cm^{-1} 是 P—O—C 键的对称拉伸^[18], 1035 cm^{-1} 是糖原^[25], 或者多糖纤维素^[26], 940 cm^{-1} 是类胡萝卜素^[27], 700~1000 cm^{-1} 是平面外弯曲振动^[28], 1371 和 1372 cm^{-1} 是 C—O 键的伸缩振动^[29]。成熟蕉叶正、反面的光谱性状基本一致, 但各个吸收峰的相对强度出现较大差异。同时谱峰相对应的波数发生 2 个波数的微小位移, 在仪器稳定性的合理范围之内。从蕉叶表面的红外光谱特征峰可以看出, 蕉叶表面主要

含有多糖、蛋白质及蜡质。植物表皮蜡质是覆盖在所有陆生植物叶表面由亲脂性化合物所构成的疏水层, 一般是不亲水的, 其主要成分为链烷、酮、伯醇、固醇等时, CA 介于 $94^{\circ} \sim 109^{\circ}$ ^[17]。植物多糖普遍存在于自然界植物体中, 是最丰富的生物聚合物, 并且具有较高的黏度和良好的水溶性, 可以与水结合形成胶体溶液, 并且溶液呈现假塑性流体特征^[19], 多糖具有多元醇结构, 可作为亲水基, 具有表面活性, 同时具有表面活性的多糖也有可能成为乳化剂, 达到增加体系黏度、降低界面张力等作用^[30]。由图 6e 和 6f 蕉叶表面的微观结构可知, 蕉叶表面具有纳米级乳突结构, 液滴接触蕉叶正面时会首先与蕉叶表面的乳突相接触, 乳突的化学成分决定了蕉叶表面本征 CA, 同时也确定了蕉叶表面固有的润湿特性, 因此可以通过测定蕉叶表面的本征

CA 判定蕉叶固有的润湿特性进而确定乳突的化学成分。

2.4 浸润性机理分析

由于喷施的农药主要作用于蕉叶正面, 下面主要对成熟蕉叶正表面进行润湿机理分析。对蕉叶表面微观结构的观察可知, 蕉叶正面呈现出微米-纳米的分级复合结构, 这种结构增强了蕉叶表面的粗糙性, 但尚不明确这种粗糙结构对蕉叶表面润湿行为的影响, 为了进一步分析蕉叶表面的润湿机理, 基于经典的 Wenzel 润湿理论和 Cassie-Baxter 润湿理论阐述蕉叶表面润湿状态的形成机制。Wenzel 认为非光滑表面的存在使实际固-液体接触面积明显大于表观几何接触面积, 导致疏水特性的增强, 并提出方程用以定量描述表面非光滑因素对 CA 的影响规律^[31], 见式 (1):

$$\cos \theta_t = f_r \cos \theta, \quad (1)$$

式中, θ_t 和 θ 分别表示表观 CA(液滴在粗糙表面) 和本征 CA(液滴在光滑表面); f_r 表示实际固-液接触面积与表观几何接触面积 (投影面积) 的比值, 即粗糙度系数。该方程适用的必要条件是固-液之间充分接触而无空气存在, 实际上液滴与疏水特性较强的材料接触时, 空气通常会被截留在疏水材料表面微形貌结构中并形成固-气-液复合接触界面。因此 Cassie 和 Baxter 对 Wenzel 方程进行了修订, 并提出新的方程用以分析计算液滴在固-气-液复合接触界面的 CA^[32], 见式 (2):

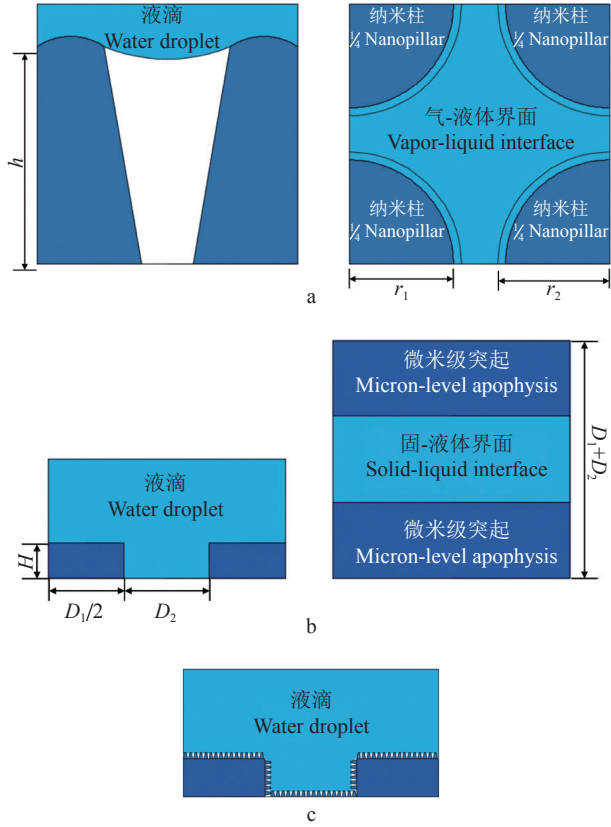
$$\cos \theta_t = f_1 \times \cos \theta - f_2, \quad (2)$$

式中, θ_t 和 θ 分别表示表观 CA 和本征 CA, f_1 为固-液界面所占的比例, f_2 为气-液界面所占的比例。

结合“2.3”对蕉叶表面微观结构的观察, 构建蕉叶表面微观结构模型 (图 9), 由“2.3”可知, 在蕉叶表面二级微观结构中, 其纳米柱尺寸小、间隙小, 液滴难以浸润至纳米柱底部, 并且在纳米柱之间形成“气穴”^[33]。这种现象减小了液滴与蕉叶表面之间固-液体的接触面积, 始终增加固体表面的疏水性, 因此呈现出 Cassie-Baxter 润湿状态。基于 Cassie-Baxter 方程分析蕉叶表面纳米级粗糙结构的润湿状态, 有如下关系:

$$f_1 = \frac{r_1^2 \pi}{(d+r_1)^2} = \frac{\pi}{\left(\frac{d}{r_1} + 1\right)^2}, \quad (3)$$

$$f_2 = 1 - \frac{r_1^2 \pi}{(d+r_1)^2} = 1 - \frac{\pi}{\left(\frac{d}{r_1} + 1\right)^2}。 \quad (4)$$



h 为液滴高度, r_1 为纳米柱顶部半径, D_1 为条状突起的宽度, D_2 为沟壑宽度, H 为条状突起高度

h is the height of the droplets, r_1 is the radius of the top of the column, D_1 is the width of the strip, D_2 is the width of the ravine, H is the height of the strip

图 9 成熟蕉叶正面微观结构模型

Fig. 9 Microstructure model of the front of mature banana leaf

将式 (3)(4) 代入式 (2) 可得:

$$\cos \theta_t = \frac{\pi}{\left(\frac{d}{r_1} + 1\right)^2} (\cos \theta + 1) - 1, \quad (5)$$

式中, r_1 为纳米柱顶部半径, d 为相邻两纳米柱圆心距减去一个纳米柱顶部半径。目前尚不明确蕉叶一级结构中的润湿状态。结合蕉叶表面静态平衡 CA 进行假设分析, 若蕉叶表面一级微观结构处于 Wenzel 润湿状态, 其表面的润湿机理如式 (6) 所示:

$$f_r = \frac{D+2H}{D} = \frac{D_1+D_2+2H}{D_1+D_2}, \quad (6)$$

将式 (6) 代入式 (1) 可得:

$$\cos \theta_t = \left(\frac{D_1+D_2+2H}{D_1+D_2} \right) \cos \theta, \quad (7)$$

式中, D_1 为条状突起的宽度, D_2 为沟壑宽度, H 为条状突起高度。将结构参数以及蕉叶表面静态平衡 CA 代入式 (7), 可得一级结构的本征 CA 为 93.80° , 而一级结构的本征 CA 为二级纳米柱结构的表观 CA, 带入式 (5), 可得二级纳米柱的本征

CA 为 20.76°。

若一级结构为 Cassie-Baxter 结构，其润湿关系为：

$$\cos \theta_t = \frac{D_1}{D_1 + D_2} \times (\cos \theta + 1) - 1. \tag{8}$$

与一级结构为 Wenzel 润湿状态时同理进行计算，发现二级纳米柱结构的本征 CA 不存在，因此可以推断，蕉叶表面一级微观结构上的润湿状态为 Wenzel 润湿状态。

综上所述，蕉叶表面具有微米-纳米级双层复合微观结构，液滴与蕉叶表面呈现出复合接触，在一级结构上处于 Wenzel 润湿状态，液滴始终能进入并填满微米级粗糙结构的凹槽部分，而在二级结构中，由于纳米柱突起间隙及尺寸小，液滴不能进一步渗入填满二级纳米柱结构而呈现出 Cassie 润湿状态，这种特殊的润湿结构会使得疏水的表面更加疏水，亲水的表面呈现出疏水。通过计算发现，蕉叶表面的本征 CA 为 20.76°，具有超亲水性，结合所测得的蕉叶表面化学成分分析，表明蕉叶表面纳米级乳突结构为多糖，多糖的存在使得蕉叶表面本征 CA 表现出超亲水性，同时多糖较高的黏度也导致蕉叶表面具有高黏附性。以上研究分析表明，蕉叶表面弱疏水性的润湿特征是由其表面微观结构和化学成分共同作用所致。多糖良好的水溶性以及黏度使得蕉叶表面本身具有高黏附性和亲水性，然而表面微米-纳米级的复合结构增加了其表面粗糙度，导致液滴与蕉叶表面实际的固-液体接触面积分数降低，从而使得其本身固有的亲水性表面表现出弱疏水性。

3 结论

本文从蕉叶本身固有的润湿性能出发，在研究蕉叶表面宏观润湿性能与微观结构成分关系的基础上，研究蕉叶表面的润湿机理，探索液滴在蕉叶表面的润湿性能及在果园喷雾、界面仿生等方面的应用。研究结论如下：

成熟蕉叶表面呈现出弱疏水性及高黏附性，扫描电镜下观察蕉叶正面微观形貌，发现其表面具有微米-纳米级双层复合结构，液滴在微米级结构上符合 Wenzel 润湿模型，在纳米级结构上符合 Cassie 润湿模型，这种润湿结构增强了其表面的疏水性。蕉叶背面具有与正面结构相似但尺寸更大的微米级结构，且不具备纳米级乳突结构，而液滴在蕉叶背面的 CA 略大于正面的，表明液滴在蕉叶表面的疏水性受其微米级粗糙结构的影响更大。

傅立叶红外光谱结果显示蕉叶表面主要含有多糖、蜡质及蛋白质，不同生长时期的蕉叶表面化学成分相同，相对含量存在差异。基于 Wenzel 和 Cassie 经典润湿理论及蕉叶微观结构模型建立润湿方程，获得蕉叶正面本征 CA 为 20.76°，具有超亲水性，表明其纳米级乳突结构为多糖，多糖较高的黏度也是造成蕉叶表面具有高黏附性的原因。结合其表面微观结构，表明蕉叶表面疏水的微米-纳米级双层复合结构和亲水的表面化学成分共同作用导致其表面呈现出弱疏水性的润湿状态。

通过观察香蕉树冠层不同时期的叶片正、反面微观结构和测量 CA 可以发现，幼嫩期剑叶表面微米级结构比成熟期和衰老期的尺寸小；同时幼嫩期剑叶正面接触角呈现出亲水性，其他时期的蕉叶正、反面均呈现出弱疏水性，表明剑叶表面润湿展布能力强；通过对蕉叶表面的润湿机理分析可知，较嫩的剑叶呈现出亲水性的原因主要与其微观结构有关，其微米级突起尺寸较成熟期和衰老期的小，由于液滴在微米级结构上符合 Wenzel 润湿模型，在 Wenzel 的润湿状态下，表面粗糙度会放大固体表面固有的润湿性，使得亲水的固体表面更加亲水，固有疏水的固体表面更加疏水，因此在固有亲水的蕉叶表面，微米级突起尺寸的减小会导致其表面摩擦力的减小，从而使得液滴在蕉叶表面的 CA 减小，表现出亲水性，由此可以看出，随着蕉叶不断地生长，其表面发生了由亲水性到疏水性的转变。指导蕉园农药喷施时，可适当减少香蕉树上层嫩叶正面的药液喷雾量。

液滴在蕉叶表面的动态润湿行为显示，蕉叶表面具有使液滴稳定黏附的能力，但液滴在蕉叶表面的持留受叶片倾角、液滴大小及撞击速度的影响，因此下一步将结合蕉叶表面的润湿特性，研究这 3 种参数对药液在蕉叶表面润湿及黏附的具体作用效果，探究药液在蕉叶表面的喷施机制，从而指导喷雾机进行参数设计与优化，实现蕉园药液的精准喷施，提高农药利用率。

参考文献：

[1] Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT[EB/OL]. (2019-04-28)[2022-01-03]. <http://faostat.fao.org>.
[2] 郑淑娟. 2019 年 1 月世界香蕉信息[J]. 世界热带农业信息, 2019(1): 11-14.
[3] CASTRO R, PESANTEZ M, LEMA P, et al. Potential use of Trichoderma-based bioproduct for black leaf streak disease (*Mycosphaerella fijiensis*) management in the field[J]. Biocontrol Science and Technology, 2015,

- 25(4): 481-486.
- [4] JIMENEZ M, VAN DER VEKEN L, NEIRYNCK H, et al. Organic banana production in Ecuador: Its implications on black Sigatoka development and plant-soil nutritional status[J]. *Renewable Agriculture and Food Systems*, 2007, 22(4): 297-306.
- [5] GLIENKE C, PEREIRA O L, STRINGARI D, et al. Endophytic and pathogenic *Phyllosticta* species, with reference to those associated with *Citrus* black spot[J]. *Perisoonia*, 2011, 26: 47-56.
- [6] DE BELLAIRE L D, FOURÉ E, CARLIER J, et al. Black leaf streak disease is challenging the banana industry[J]. *Fruits*, 2010, 65(6): 327-342.
- [7] ABADIE C, CHILIN-CHARLES Y, HUAT J. New approaches to select cultivars of banana with durable resistance to *Mycosphaerella* leaf spot diseases[J]. *Acta Horticulturae*, 2009(828): 171-178.
- [8] STEDMAN O J. Patterns of unobstructed splash dispersal[J]. *Annals of Applied Biology*, 1979, 91(2): 271-285.
- [9] HUBER L, MCCARTNEY H A, FITT B D L. Influence of target characteristics on the amount of water splashed by impacting drops[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 1997, 87(2/3): 201-211.
- [10] MUNDO C, SOMMERFELD M, TROPEA C. Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup process[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 1995, 21(2): 151-173.
- [11] GUO Z G, LIU W M, SU B L. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353(2): 335-355.
- [12] SI Y F, DONG Z C, JIANG L. Bioinspired designs of superhydrophobic and superhydrophilic materials[J]. *ACS Central Science*, 2018, 4(9): 1102-1112.
- [13] FENG L, ZHANG Y, XI J, et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [14] BASSETTE C, BUSSIERE F. Partitioning of splash and storage during raindrop impacts on banana leaves[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2008, 148(6/7): 991-1004.
- [15] 徐德进, 徐广春, 许小龙, 等. 施液量、雾滴大小、叶片倾角及助剂对农药在稻叶上沉积的影响[J]. *西南农业学报*, 2015, 28(5): 2056-2062.
- [16] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [17] 汪希奎, 张友法, 余新泉. 仿生非均匀润湿性表面研究进展及应用现状[J]. *表面技术*, 2020, 49(12): 93-115.
- [18] SHAKER M, SALAHINEJAD E. A combined criterion of surface free energy and roughness to predict the wettability of non-ideal low-energy surfaces[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 119: 123-126.
- [19] DOVBESHKO G I, GRIDINA N Y, KRUGLOVA E B, et al. FTIR spectroscopy studies of nucleic acid damage[J]. *Talanta*, 2000, 53(1): 233-246.
- [20] HULEIHEL M, SALMAN A, ERUKHIMOVITCH V, et al. Novel spectral method for the study of viralcarcinogenesis *in vitro*[J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2002, 50(2): 111-121.
- [21] FABIAN H, JACKSON M, MURPHY L, et al. A comparative infrared spectroscopic study of human breast tumors and breast tumor cell xenografts[J]. *Biospectroscopy*, 1995, 1(1): 37-45.
- [22] SEAMAN S J, DYAR M D, MARINKOVIC N, et al. An FTIR study of hydrogen in anorthoclase and associated melt inclusions[J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(1): 12-20.
- [23] PALUSZKIEWICZ C, KWIATEK W M. Analysis of human cancer prostate tissues using FTIR microspectroscopy and SRIXE techniques[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 565/566: 329-334.
- [24] DOVBESHKO G I, CHEGEL V I, GRIDINA N Y, et al. Surface enhanced IR absorption of nucleic acids from tumor cells: FTIR reflectance study[J]. *Biopolymers*, 2002, 67(6): 470-486.
- [25] FUKUYAMA Y, YOSHIDA S, YANAGISAWA S, et al. A study on the differences between oral squamous cell carcinomas and normal oral mucosas measured by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Biospectroscopy*, 1999, 5(2): 117-126.
- [26] WOOD B, QUINN M A, BURDEN F, et al. An investigation into FTIR spectroscopy as a biondiagnostic tool for cervical cancer[M]//*Spectroscopy of Biological Molecules*, Dordrecht: Springer, 1995: 497-498.
- [27] SHETTY G, KENDALL C, SHEPHERD N, et al. Raman spectroscopy: Elucidation of biochemical changes in carcinogenesis of oesophagus[J]. *British Journal of Cancer*, 2006, 94(10): 1460-1464.
- [28] HANLON E B, MANOHARAN R Y, KOO T W, et al. Prospects for *in vivo* Raman spectroscopy[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2000, 45(2): R1-R59.
- [29] SCHULZ H, BARANSKA M. Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2007, 43(1): 13-25.
- [30] 高志远. 皂荚多糖智能给药系统的制备及其性能评价[D]. 北京: 北京林业大学, 2011.
- [31] WILLIAMS P A, PHILLIPS G O, RANDALL R C. Structure-function relationships of gum arabic[J]. *Gums and Stabilizers for the Food Industry*, 1990, 5: 25-36.
- [32] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [33] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.