

李玉秀,王 焱,李 鑫,等. 昆虫标本渗透成膜型防护材料的筛选[J]. 江苏农业科学,2021,49(14):170-174.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.14.032

昆虫标本渗透成膜型防护材料的筛选

李玉秀¹,王 焱¹,李 鑫²,林 莹¹

[1. 上海市林业总站,上海 200072; 2. 巴斯夫(中国)有限公司,上海 200137]

摘要:针对昆虫标本保存期间受潮问题,以鳞翅目、鞘翅目昆虫成虫为试验对象,开展以有机硅类、氟硅类为原料制成的不同成分配比的渗透成膜型防护材料筛选试验,并以水滴接触角和标本外观变化为指标进行评价。结果表明,氟硅类 F1 配方对桑天牛标本、鳞翅目标本产生的防潮效果最好。其次,氟硅类 F3 配方对锹甲标本的防潮效果最好。氟硅类材料 F1、F2、F3 除了对桑天牛样本(浸泡)时鞘翅部位颜色有轻微加深,对其他样本无明显影响。与有机硅类材料相比,氟硅类材料应用在昆虫标本上疏水性较好,对标本的水滴接触角改善效果明显优于有机硅类,且对标本外观的影响程度也更小,起到了预计的防潮效果。研究结果可为林业有害生物标本的制作与保存提供科学参考。

关键词:防护材料;昆虫标本;有机硅;氟硅;水滴接触角

中图分类号: S763.30 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2021)14-0170-05

我国传统的昆虫标本制作与保存多采用定性干燥,并加上干燥剂、防霉剂等干燥环境保存,对环境要求严格,需配套控温控湿设备,一旦长期暴露空气中,极易受潮、虫蛀或破损,保护性低。也有浸渍、玻片标本、有机玻璃包埋、塑封、环氧树脂等保存方法^[1-4],但以上方法容易有携带不便、标本

体积大、不能直接触摸、制作方法复杂、制作工艺容易导致标本变色等问题,从而限制这些技术的进一步推广。在林业植物保护行业中,标本长期保存的环境指标在实际基层工作中成本过高、很难达到,因此让标本在多种常规复杂环境下可以较长时间保持原貌是基层迫切需求的。

建筑材料中的石材作为一种矿产资源,在形成过程中会留有各种孔隙和裂纹,且通常处于复杂的户外环境中,使用不当或外界水汽、雨水、油污等接触均会使石材受潮、病变以及内部结构被破坏,严重影响石材的使用寿命^[5]。为解决这些问题可运用渗透成膜

收稿日期:2020-11-24

基金项目:上海市绿化和市容管理局科技攻关项目(编号:G191209)。

作者简介:李玉秀(1981—),女,上海人,硕士,高级农艺师,主要从事森林保护工作。E-mail:shanghnyxb@163.com。

Analytical Methods,2015,7(6):2413-2419.

[17] Suchanek M, Kordulska M, Olejniczak Z, et al. Application of low-field MRI for quality assessment of 'Conference' pears stored under controlled atmosphere conditions [J]. Postharvest Biology and Technology, 2017, 124: 100-106.

[18] Defernez M, Wren E, Watson A D, et al. Low-field ¹H NMR spectroscopy for distinguishing between arabica and robusta ground roast coffees [J]. Food Chemistry, 2017, 216: 106-113.

[19] Xiao Q, Lim L T, Zhou Y J, et al. Drying process of pullulan edible films forming solutions studied by low-field NMR [J]. Food Chemistry, 2017, 230: 611-617.

[20] Guo Q Y, Ren S Y, Wang J Y, et al. Low field nuclear magnetic sensing technology based on hydrogel-coated superparamagnetic particles [J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1094: 151-159.

[21] 杭 亮,王俊儒,杨东风,等. 紫花丹参和白花丹参不同部位有效成分的分布特征 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2008, 36(12): 217-222.

[22] 杜利平,崔 莉,赵恒强,等. 基于低场核磁技术的不同花期金银花红外干燥过程中的水分变化 [J]. 现代食品科技, 2017, 33(9): 189-194, 201.

[23] Faal S, Tavakoli T, Ghobadian B. Mathematical modelling of thin layer hot air drying of apricot with combined heat and power dryer [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(5): 2950-2957.

[24] 罗明华,胡进耀,吴庆贵,等. 干旱胁迫对丹参叶片气体交换和叶绿素荧光参数的影响 [J]. 应用生态学报, 2010, 21(3): 619-623.

[25] 季蕾蕾,木泰华,孙红男. 不同干燥方式对甘薯叶片水分迁移、微观结构、色泽及复水性能影响的比较 [J]. 食品科学, 2020, 41(11): 90-96.

[26] 魏 珑. 果蔬叶绿素降解机理研究进展 [J]. 食品安全导刊, 2016(9): 49-50.

[27] 周 涛,罗春梅,张松林,等. 丹参叶干燥过程中化学成分的动态变化 [J]. 中成药, 2019, 41(12): 2946-2952.

型防护材料(如有机硅类、氟硅类)作防护处理,使其在不改变基材外观的前提下,提高吸收性材料的防水、防潮性能,延长基材的使用寿命^[6-7]。

基于以上情况,提高昆虫标本自身的保护性能是一种延长标本寿命比较好的途径。借鉴建材领域中渗透成膜型防护材料的应用,研究该类渗透成膜材料在昆虫标本制备上的应用效果,从而提高生物标本在多种常规复杂环境下的保存性能,实现标本资源的合理利用,是具有深刻意义的,也是未来标本制备领域的必然发展趋势。

1 材料与方法

1.1 材料

该试验于 2019 年在上海市林业总站开展。供试标本:试验所用桑天牛、星天牛、锹甲、樟青凤蝶、肖毛翅夜蛾标本均采集自上海市嘉定区、浦东新区和奉贤区等地,经传统标本制作方法制作获得。

制备渗透成膜材料所用原料:聚三氟丙基甲基硅氧烷、烷氧基硅烷混合物、甲基氟硅油、甲基含氢硅

油、羟基硅油、D40 溶剂油、有机碱催化剂二月桂酸丁二锡、硅烷偶联剂、纳米氧化钛 TiO_2 、终止剂等。

1.2 方法

1.2.1 渗透成膜材料制备方法 氟硅类:制备时先将烷氧基硅烷混合物、含氟硅氧烷及有机聚硅氧烷依次加入到置有溶剂油的反应釜中,搅拌后得到混合液,再将硅烷偶联剂加入到混合液中,搅拌形成预混合物,最后在预混合物中加入催化剂,搅拌后老化反应即得。

有机硅类:将一定量的羟基硅油、长链烷基三烷氧基硅烷、有机碱催化剂、溶剂油混合均匀后,加热反应 2~6 h,冷却处理后加入终止剂直至中和,制得含活性硅羟基硅油;然后取一定量含活性硅羟基硅油,加入含氢硅油和混合溶剂,再加入纳米氧化钛 TiO_2 和催化剂混合均匀。

根据上述步骤,按原料的不同质量比(表 1)分别制备有机硅类、氟硅类的渗透成膜核心材料,6 种渗透成膜材料标号为:氟硅类 F1、F2、F3,有机硅类 S1、S2、S3。

表 1 原料配比方案

				%			
氟硅类	F1	F2	F3	有机硅类	S1	S2	S3
烷氧基硅烷混合物	8	5	7	羟基硅油	6	5	3
含氟化合物	5	3	5	长链烷基三烷氧基硅烷	5	6	2
有机聚硅氧烷	5	5	6	有机碱催化剂	1	1	1
硅烷偶联剂	1.5	1.5	1.5	终止剂	2	2	2
催化剂	0.5	0.5	0.5	催化剂	1	1	1
溶剂 1	80	85	80	溶剂 2	85	85	90

1.2.2 覆膜处理方法 鳞翅目成虫:鳞翅目成虫的翅膀覆盖大量鳞片、腹部多绒毛、虫体面积相对较小、但对覆膜材料吸收速度快,用喷壶或者喷笔喷涂易造成绒毛受力压塌、鳞片吹散等问题,因此采用滴管滴定的方式进行处理。

鞘翅目成虫:鞘翅目成虫鞘翅相对坚硬、虫体结构层次多,针对这些特点,笔者所在课题组对其采用浸泡方式进行覆膜处理,可使成膜材料充分覆盖渗透虫体形成保护膜。

1.2.3 接触角测定 采用水滴接触角测量仪(滴液精度 0.01 μL 、冷光源,型号 SL200B)分别对 F1、F2、F3、S1、S2、S3 6 种配方覆膜处理后的标本进行测定,以未覆膜的标本作为对照(CK)。在检测接触角时取其起始接触角值和滴液停留 10 min 后的接触角值(测试对象静置不动),通过角度数值变化进行判断分析。

接触角测量仪要求被测物水平放置,鞘翅目昆虫以其鞘翅作为接触角测定点;鳞翅目昆虫虫体鳞片过于密集及疏水,导致接触角数值差异很小,作为验证指标的效果甚微,为确保测定值的科学可靠性增加了鳞翅目腹部(内部)的接触角测定点,即鳞翅目昆虫以其翅膀和腹部作为接触角测定点。

1.2.4 外观对比 色卡比对:将供试鞘翅目(桑天牛、星天牛、锹甲)和鳞翅目(樟青凤蝶、肖毛翅夜蛾)标本分组进行 F1、F2、F3、S1、S2、S3 6 种配方覆膜处理,经 48 h 静置渗透吸收,待样本上的保护材料反应集成膜后,用 RHS Colour Chart 比色卡比对颜色并记录。以覆膜前的标本作为对照。比对观察时,选择与标本颜色最相近的色号。

特征纹路比对:使用 Dino-Lite 手持式 USB 数码显微镜以及 SONY 相机等,通过成像比对鳞翅目翅膀花纹、鞘翅目鞘翅斑点等在覆膜处理前后的变化。

2 结果与分析

2.1 水滴接触角

2.1.1 鞘翅目成虫标本水滴接触角测定 与 CK 相比,6 个配方处理后的桑天牛鞘翅的接触角变化率均有明显下降(表 2),产生了程度不一的疏水作用。其中氟硅类 F1 的起始接触角最大,F3、F2 次之。10 min 后,F1 接触角变化率最低,其次是 F2。由表 2 可见,6 个配方对桑天牛标本产生的防潮效果依次为 F1>F2>S3>S2>F3>S1>CK。

表 2 桑天牛标本鞘翅接触角测定值

配方	平均接触角 $\theta(^{\circ})$			角度变化率 (%)
	起始	10 min 后	变化值	
CK	103.59	44.97	-58.62	56.59
F1	124.37	120.51	-3.86	3.10
F2	113.51	108.37	-5.14	4.53
F3	117.85	108.24	-9.61	8.15
S1	111.66	98.33	-13.33	11.94
S2	102.82	97.56	-5.26	5.12
S3	106.89	101.96	-4.93	4.61

从表 3 可见,与 CK 相比,6 个配方处理后的星天牛鞘翅的接触角变化率均有明显下降,产生了程度不一的疏水作用。其中,氟硅类 F1、F3 的起始接触角最大,且 10 min 后角度变化率也最低,F1 效果略好于 F3。6 个配方对星天牛标本产生的防潮效果依次为 F1>F3>S1>S2>F2>S3>CK。

表 3 星天牛标本鞘翅接触角测定值

配方	平均接触角 $\theta(^{\circ})$			角度变化率 (%)
	起始	10 min 后	变化值	
CK	50.60	34.13	-16.47	32.55
F1	103.14	102.17	-0.97	0.94
F2	98.76	85.44	-13.32	13.48
F3	102.75	101.77	-0.98	0.95
S1	70.83	65.22	-5.61	7.92
S2	85.35	76.73	-8.62	10.10
S3	93.44	74.29	-19.15	20.49

由表 4 可知,与 CK 的接触角对比,6 个配方处理后的锹甲鞘翅的接触角变化率均有明显下降,产生了程度不一的疏水作用。其中,在鞘翅上的测试值显示,F1、F3 和 S2 的起始接触角幅度较大,F3 的锹甲处理10 min后角度变化率最低,其次是 F1。表示 6 个配方对锹甲标本产生的防潮效果依次为 F3>F1>S3>F2>S1>S2>CK。

表 4 锹甲标本鞘翅接触角测定值

配方	平均接触角 $\theta(^{\circ})$			角度变化率 (%)
	起始	10 min 后	变化值	
CK	94.26	41.63	-52.63	55.83
F1	107.60	105.93	-1.67	1.55
F2	99.33	95.11	-4.22	4.25
F3	103.04	101.59	-1.45	1.41
S1	96.28	90.38	-5.9	6.13
S2	101.46	94.56	-6.9	6.80
S3	93.48	90.22	-3.26	3.49

总的来说,配方 F1 在鞘翅目昆虫标本上的试验结果最佳。

2.1.2 鳞翅目成虫标本翅膀水滴接触角测定 由表 5 可知,除 S1、F2、S3 外,经处理后的樟青凤蝶翅膀的起始接触角都比 CK 略微增大,氟硅类 F3 的起始接触角最大。从处理 10 min 后的角度变化来看,变化幅度都不大,这可能是由于鳞翅目翅膀分布鳞片结构,疏水性强,因此水滴在翅膀表面的接触角较大、角度变化率无明显差异。当介质为无水乙醇时,仅用 F1 和 F3 处理样本可测得接触角数值,其余配方处理样本均在无水乙醇滴到样本表面后直接渗透。

由表 6 可知,肖毛翅夜蛾经 6 个配方处理后,其翅膀表面的起始接触角仅 F1 处理明显高于 CK,F3、S2 虽高于 CK,但提升幅度小。用无水乙醇作为介质再次进行接触角测定,可知仅 F1 和 F3 处理样本可测得接触角数值,其余处理样本均在无水乙醇滴到表面后直接渗透。

从表 5、表 6 中翅膀的接触角数值变化可见,肖毛翅夜蛾与樟青凤蝶出现了同样的情况。

表 5 樟青凤蝶标本翅膀接触角测定值

配方	平均接触角 $\theta(^{\circ})$			角度变化率 (%)	无水乙醇平均 接触角 θ
	起始	10 min 后	变化值		
CK	123.43	122.56	-0.87	0.70	直接渗透
F1	130.56	130.81	0.25	0.19	31.69
F2	123.25	122.34	-0.91	0.74	直接渗透
F3	131.88	129.34	-2.54	1.93	17.52
S1	120.57	118.36	-2.21	1.83	直接渗透
S2	125.58	120.46	-5.12	4.07	直接渗透
S3	123.43	122.56	-0.87	0.70	直接渗透

2.1.3 鳞翅目成虫标本腹部水滴接触角测定 由表 7 可知,樟青凤蝶腹部经 6 个配方处理后,与 CK 相比均产生了一定的疏水作用。其中,氟硅类 F1

表 6 肖毛翅夜蛾标本翅膀接触角测定值

配方	平均接触角 $\theta(^{\circ})$			角度变化率 (%)	无水乙醇平均 接触角 θ
	起始	10 min 后	变化值		
CK	123.79	123.84	-0.05	0.04	直接渗透
F1	133.12	131.84	-1.28	0.96	26.29
F2	120.38	119.54	-0.84	0.70	直接渗透
F3	127.36	126.35	-1.01	0.79	16.25
S1	120.25	119.24	-1.01	0.84	直接渗透
S2	124.18	122.49	-1.69	1.36	直接渗透
S3	121.28	120.43	-0.85	0.70	直接渗透

表 7 樟青凤蝶标本腹部接触角测定值

配方	平均接触角 $\theta(^{\circ})$			角度变化率 (%)
	起始	10 min 后	变化值	
CK	快速渗透	完全渗透		
F1	136.71	133.98	-2.73	2.00
F2	126.35	122.45	-3.90	3.09
F3	128.93	125.73	-113.20	2.48
S1	94.99	16.24	-78.75	82.90
S2	89.67	完全渗透	-89.67	100.00
S3	93.76	完全渗透	-93.76	100.00

注:完全渗透时为方便比较角度变化率,用 0 来代入计算。下同。

的起始接触角最大,F2 和 F3 大致相等;F1 的樟青凤蝶处理 10 min 后角度变化率最低,其次是 F3 和 F2。6 个配方对鳞翅目标本产生的防潮效果依次为 F1 > F3 > F2 > S1 > S2 > S3 > CK。

通过肖毛翅夜蛾腹部的接触角测定值(表 8)可见,对比 CK 的下降幅度,6 个配方处理后的肖毛翅

夜蛾腹部的接触角变化率均大幅度下降,产生了一定的疏水作用。氟硅类 F1、F3 的起始接触角幅度最大,F1 的肖毛翅夜蛾处理 10 min 后角度变化率最低,其次是 F3。6 个配方对鳞翅目标本产生的防潮效果依次为 F1 > F3 > F2 > S2 > S3 > S1 > CK。

表 8 肖毛翅夜蛾标本腹部接触角测定值

配方	平均接触角 $\theta(^{\circ})$			角度变化率 (%)
	起始	10 min 后	变化值	
CK	97.48	完全渗透	-97.48	100.00
F1	107.50	106.57	-0.93	0.87
F2	101.47	95.63	-5.84	5.76
F3	105.29	103.57	-1.72	1.63
S1	85.83	57.89	-27.94	32.55
S2	94.58	78.43	-16.15	17.08
S3	90.53	68.32	-22.21	24.53

2.2 色卡对比

经过比对,样本处理前后的色差变化较小,均在色卡精度范围内(表 9)。

试验发现,部分覆膜保护材料仍能对样本产生一定的影响:有机硅类材料 S1、S2、S3 在处理深色样本(樟青凤蝶、桑天牛)后,样本上出现轻微发白现象(图 1),分析可能是因为基材性质不同,有机硅类的成膜原料与基材相溶性较差,同时快干溶剂挥发太快导致原料吸收不彻底,残留在标本表面。氟硅类材料 F1、F2、F3 则仅在处理桑天牛样本(浸泡)时,样本的鞘翅部位颜色有轻微加深,对其他样本无明显影响。

表 9 标本比色数据

配方	桑天牛		星天牛		锹甲鞘翅	樟青凤蝶		肖毛翅夜蛾	
	主色	次色	主色	次色		主色	次色	主色	次色
CK	GR N199	B 202A	B 202A	W	B 202A	B 202A	BG 124A	GR N199C	GO 167D
F1	GR N199	B 202A	B 202A	W	B 202A	B 202A	BG 124A	GR N199C	GO 167D
F2	GR N199	B 202A	B 202A	W	B 202A	B 202A	BG 124A	GR N199C	GO 167D
F3	GR N199	B 202A	B 202A	W	B 202A	B 202A	BG 124A	GR N199C	GO 167D
S1	GR N199	B 202A	B 202A	W	B 202A	B 202A	BG 124A	GR N199C	GO 167D
S2	GR N199	B 202A	B 202A	W	B 202A	B 202A	BG 124A	GR N199C	GO 167D
S3	GR N199	B 202A	B 202A	W	B 202A	B 202A	BG 124A	GR N199C	GO 167D

注:GR 表示灰棕色,B 表示黑色,W 表示白色,BG 表示蓝绿色,GO 表示灰橙色。

2.3 特征纹路比对

通过肉眼观察和微距镜头成像比对鳞翅目翅膀花纹、鞘翅目鞘翅斑点等部位,发现 6 个配方处理标本均未产生显著影响(图 2、图 3)。

3 结论与讨论

液体在固体材料表面上的接触角,是衡量该液体对材料表面润湿性能的重要参数^[8]。若接触角



图1 有机硅类配方处理后的标本



图2 鳞翅目标本覆膜前(a)与覆膜处理后(b)的翅膀特征

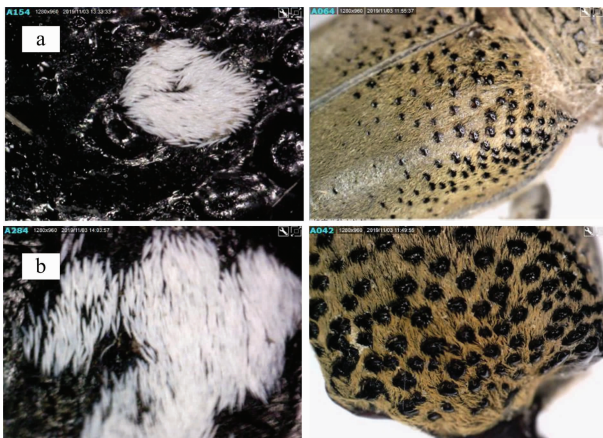


图3 鞘翅目昆虫覆膜前(a)与覆膜处理后(b)的翅膀特征

$\theta < 90^\circ$, 则固体表面是亲水性的, 即液体较易润湿固体, 其角越小, 表示润湿性越好; 若 $\theta > 90^\circ$, 则固体表面是疏水性的, 即液体不容易润湿固体, 容易在表面上移动^[9]。而基底的润湿性越好, 防水防潮能力就越低。本试验以鳞翅目和鞘翅目标本为载体, 测试了有机硅、氟硅类 2 种类型渗透成膜材料(各 3 种配方)覆膜处理后接触角的变化, 得出结果: 有机硅类 S3 在星天牛、S2 在樟青凤蝶腹部、S2 在肖毛翅夜蛾腹部上的表现较弱; 且不论对于鞘翅目还是鳞翅目成虫标本, 氟硅类材料对标本的接触角改善效

果明显优于有机硅类, 其中 F1 效果整体最佳, F3 次之。而侯建平的论述也指出几种类型石材表面防护剂中, 从蜡到有机硅再到氟硅, 防护效果是逐步提高的^[10], 本试验结果与之相似。

对于昆虫标本来讲, 覆膜处理之后外观应该无变化或变化较小, 因此本试验还以外观、特征部位的变化评估了 6 种配方的效果。总体而言, 氟硅类材料对标本外观的影响程度也更小, 其中 F1 和 F3 表现突出, 就综合性能而言 F1 更加稳定。

本试验仅进行了防潮试验, 但昆虫标本的损坏原因多种多样, 如虫蛀, 氟硅类材料是否能抵御虫蛀等因素还有待探索。且昆虫标本的保存是一个长期行为, 防护材料的长效性如何也有待研究, 后期将针对氟硅类材料配方进行优化, 增加长效性等试验, 以完善处理标本效果。

参考文献:

- [1] 史亮, 刘屹, 彭建, 等. 林业有害生物普查昆虫标本的制作与保存[J]. 四川林业科技, 2018, 39(5): 96-99.
- [2] 王科, 叶志毅, 郭晓君. 应用聚甲基丙烯酸甲酯制作昆虫标本[J]. 植物保护, 2001, 27(5): 39-40.
- [3] 陆秀君, 杨向东, 马丽娟, 等. 鳞翅目昆虫翅脉塑封标本的制作方法[J]. 江苏农业科学, 2010(5): 477-479.
- [4] 张启霄, 姚亚丽, 安硕, 等. 水晶滴胶制作昆虫标本[J]. 实验室科学, 2018, 21(5): 85-87.
- [5] 王利祯, 张敏. 有机硅石材防护剂的性能[J]. 有机硅材料, 2012, 26(5): 343-346.
- [6] 侯建华. 石材护理知识讲座(四)——建筑装饰石材的化学防护[J]. 石材, 2012(4): 52-56.
- [7] 苏景亮, 武鸽. 石材防护剂的研究与应用进展[J]. 辽宁化工, 2013, 42(4): 349-351.
- [8] 丁晓峰, 陈沛智, 管蓉. 接触角测量技术的应用[J]. 分析试验室, 2008, 27(增刊1): 72-75.
- [9] Erbil H Y. Surface chemistry: of solid and liquid interfaces[M]. Oxford: Publishing Ltd, 2009: 308-337.
- [10] 侯建华. 石材护理知识讲座(五)——建筑装饰石材的化学防护[J]. 石材, 2012(5): 49-58.