



INTÉZMÉNYI TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA

2022. november 23.

Adjuvánsok hatása permetlevek nedvesítési paramétereire és a szermaradék koncentrációra

Effect of adjuvants on the wetting parameters of foliar sprays and the concentration of the chemical residue

Készítette: **Varga Mihály**
QC06W5
Növényorvos Msc
Nappali
Budai Campus

Témavezető: Marczika Andrásné dr. Sörös Csilla, Egyetemi
Docens, MATE, Budai Campus, Élelmiszertudományi és
Technológiai Intézet, Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék

Dr. Szabó Árpád, Egyetemi Docens, MATE,
Budai Campus, Növényvédelmi Intézet

Lehetséges OTDK szekció: Agrártudományi szekció

**Budapest
2022.**

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	4
2. CÉLKITŰZÉS.....	5
3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
3.1. Kolloidika.....	6
3.1.1. Határfelületek fizikai-kémiai jellemzése	6
3.2. A nedvesedés tanulmányozása, mérés technikák	9
3.2.1. Statikus kontaktszög mérése	10
3.2.1.1. A hőmérséklet és a cseppméret hatása a kontaktszög mérésekre.....	11
3.2.2. Dinamikus kontaktszög meghatározása.....	14
3.2.3. Fowkes modell a nedvesedés kvantitatív kifejezésére	15
3.3. A felületaktív anyagok hatása a kontakt nedvesedésre.....	16
4. ANYAG ÉS MÓDSZER	18
4.1. Kísérleti helyszínek.....	18
4.2. Kísérletben felhasznált növényvédő szerek.....	18
4.2.1. Granstar 50 SX	18
4.2.2. Kocide 2000	19
4.2.3. Luna Experience	19
4.3. Kísérletben felhasznált adjuvánsok.....	20
4.3.1. Trend 90	20
4.3.2. Silwet Star	20
4.3.3. Microbio	21
4.4. Kísérletben felhasznált növények	21
4.4.1. Mezei aszat (<i>Cirsium arvense</i>)	21
4.4.2. Zöldborsó (<i>Pisum sativum</i>).....	22
4.4.3. Alma (<i>Malus domestica</i>).....	22
4.5. Permetszerek előkészítése, kijuttatása és a növényi minták begyűjtése	23
4.5.1. Rozs növényvédelmi kezelése	23
4.5.2. Zöldborsó növényvédelmi kezelése	24
4.5.3. Alma növényvédelmi kezelése	25
4.6. Permetlevek felületkémiai mérése	26
4.7. A növényminták szermaradék mérése	28
5. EREDMÉNYEK.....	30
5.1. Nedvesedés vizsgálatok módszerei.....	30
5.1.1. Statikus ülcsepp módszer	30
5.1.2. Döntési szög meghatározása.....	31
5.1.3. Fowkes módszer: a nedvesedés számítása felületkémiai mérések alapján	32

5.1.3.1.	A növényi minták felületkémi vizsgálat	33
5.1.3.2.	A permetlevek felületkémi jellemzése	34
5.1.3.3.	Nedvesedés számolása	36
5.1.4.	Szermaradékvizsgálatok eredménye	38
5.2.	Mezei aszat gyomirtásának morfológiai megnyilvánulása	41
6.	KÖVETKEZTETÉSEK	43
7.	ÖSSZEFOGLALÁS	45
8.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	46
9.	IRODALOMJEGYZÉK	47
9.1.	Internetes hivatkozások	48
10.	MELLÉKLETEK	49
10.1.	Tenzidek hatásának vizsgálata a QuEChERS mintaelőkészítésre - utókísérlet	49

1. BEVEZETÉS

Napjaink mezőgazdaságában ahhoz, hogy megfelelő mennyiségű és minőségben is első osztályú termést, terméket tudjunk előállítani elkerülhetetlen valamilyen növényvédelmi eljárás használata. A gazdák más-más módokon védik meg kultúráikat. Léteznek olyan ültetvények, táblák, amelyeknél kémiai növényvédelmet csak korlátok között alkalmaznak és biotermékként magasabb áron képesek eladni árujukat. Mások a régi iskola szerint konvencionálisan vagy a korszerűbb, integrált növényvédelem szerint védik meg növényeiket. Ez esetben hatóság által vizsgált és engedélyezett hatóanyagokat juttatnak ki a növénykultúrákra. Akik ezt az utat járják tisztában kell lenniük a növényvédő szerek helyes felhasználásának módjáról. Sok esetben ez viszont nem ennyire egyszerű. Az engedélyokiratokban olvashatunk egyes készítmények esetében, mint például a Kocide 2000 esetében, hogy „Viaszos felületű kultúrákban a permetlé jobb tapadása érdekében nedvesítő szer hozzáadása célszerű”. A nedvesítőszer, segédanyagok, tapadásfokozók és hatásfokozók palettáján a Nébih növényvédő szerek adatbázisa szerint 87 engedélyezett készítmény van 2022-ben. Sok gyártó számos termékét lelhetjük fel a piacon. A kérdés, hogy melyik a legmegfelelőbb az általunk alkalmazni kívánt növényvédő szer mellé.

Az adjuvánsokat azért alkalmazzuk, hogy jobb hatást érjünk el a növényvédelmi kezelések alkalmával. Ezen készítmények megváltoztatják a permetlevünk fizikai - kémiai tulajdonságait, így a felületkémiai jellemében is változásokat idéznek elő. Segítségükkel képesek vagyunk szétterült cseppeket képezni a növényi felületeken, ezzel biztosítva a hatóanyagok jobb megtapadását a viaszos kutikulán. Dolgozatomban arra keresem a választ, hogy az általam használt hatóanyag/adjuváns kombinációkban egyes – tipikusan nehezen nedvesíthető - növények esetében milyen a felületek permetlével való borítottsága, a csepp alakja és a különböző adjuvánsokkal kevert permetlevek milyen szermaradék koncentrációt eredményeznek a kezelés után. Dolgozatomban hangsúlyosabban kezelem a kolloidikai diszciplínát és mérés technikát, mivel ez az első alkalom, hogy ilyen kutatásokat végzünk a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetemen.

2. CÉLKITŰZÉS

TDK munkám elsődleges célja a gyakorlati növényvédelem nedvesedési folyamatainak tanulmányozására alkalmas méréstechnikai protokoll kidolgozása. Célom, hogy a kidolgozott módszer segítségével az adjuvált/adjuválatlan növényvédő szerek nedvesítőképessége összehasonlítható legyen. Tudományosan bizonyított tény, hogy a felületaktív adjuvánások képesek a csepp szétterülése okán egy folyadék nedvesítőképességét növelni. A növényvédelem számára ugyanis kulcskérdés a növényi felület permetlé-borítottsága, azaz nedvesedése. Ennek elősegítésére – leginkább a nehezen nedvesíthető kezelendő felület esetén, mint az alma, a borsó vagy a mezei aszat – ún. „tapadásfokozó adjuváns készítményeket” lehet vásárolni, melyek tulajdonképpen felületaktív adalékanyagok vizes oldatai. Ezen készítmények ajánlásaiban minden esetben olvasható, hogy a tapadásfokozással a növényvédelmi hatékonyság is nő, mely állításra azonban nem találtunk meggyőző kísérletes bizonyítékot az irodalomban. Előkísérleteink szerint ugyanis bizonyos „szuperszétterítő (superspreader)” adjuvánások képesek a szétterülést oly mértékben növelni, hogy a szer már-már túlfolyik a levélen, ezzel bár a borítottság nő, de beszáradás után a hatóanyag mennyisége csökkenhet. Ezt a kérdést igyekeztünk a kezelést követően elvégzett szermaradék koncentrációk mérésével tisztázni. A dolgozat munkafolyamatait, a mérési protokollt az 1. tematikus ábrán mutatom be.



1.ábra: Nedvesedés vizsgálata növényvédelem során, adjuvánsokkal

3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. Kolloidika

A kolloid szót az enyv görög nevéből (kolla) Graham alkotta meg a 19. század közepén. Az elnevezés abból adódott, hogy a kolloid viselkedés enyvszerű, tehát a makromolekulás vegyületek jelenlétéhez van kötve. Ez az állítás ebben a formában nem igaz, az viszont igen, hogy a duzzadt vagy oldott állapotban lévő enyv valóban mutatja az általánosságban definiált kolloid rendszerekre jellemző tulajdonságokat (Szekrényesy, 2002). A kolloidika olyan típusú rendszerekkel foglalkozik, amelyek 1-2 nm és néhány 100 nm-es mérettartományba eső részecskéket, egységeket tartalmaznak. Ha ugyanis a makroszkópikus fázis méretét csökkentjük, a felületi tartomány tulajdonságai dominálónak válnak. Ezért ennek az intervallumnak az alsó határát a fizikai értelemben vett felület megjelenése, felső határát a felületi energia elhanyagolhatóvá válása - a rendszerben szereplő összes más energiához viszonyítva - jelenti. Ezek alapján jelölhetjük ki a kolloidok természetes helyét a homo- és heterogén rendszerek között. Éles határt nem lehet húzni, mindkét határon léteznek átmeneti típusok, ilyenek például a színezékek, a lignin és a hemicellulóz is (Patzkó, 2010).

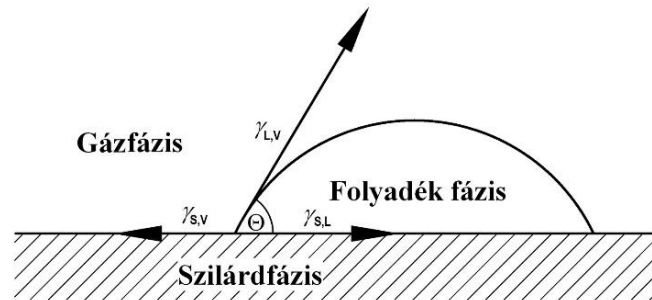
3.1.1. Határfelületek fizikai-kémiai jellemzése

A határfelületek egymással nem elegyedő fázisok érintkezésénél létrejövő, legalább atomi vastagságú, háromdimenziós réteg, melyet dinamikus egyensúly jellemez. Minden határfelület fontos tulajdonsága az anizotróp erőter következtében fellépő felületi többletenergia a tömb fázishoz képest. Ennek értelmében a felület kizárólag energiabefektetés árán növelhető. Az egységnyi, új felület létrehozásához szükséges munkát felületi feszültségnek nevezzük.

$$\Delta E = \gamma^* \Delta A$$

(ΔA : létrehozott felület, γ a felületi feszültség) (Wolfram, 1971). Más megfogalmazásban a felületi feszültség egységnyi felület szabadenergiatöbblete, a határfelület fontos jellemzője. Az első megfogalmazás munkaként, a második energiaként tekint a felületi feszültségre. Emiatt mértékegysége egyaránt a mN/m és a mJ/m².

A felületi feszültség igyekszik mindegyik felületet (szilárd-gáz, szilárd-folyadék és folyadék-gáz) a minimálisra összehúzni. A növényvédelmi gyakorlatban egy folyadékfázisú cseppel igyekszünk kapcsolatba (kontaktusba) hozni a szilárd növényi felülettel, az ezeket körülvevő levegő fázisban.



2.ábra: Kontakt nedvesedés fázisai és azt befolyásoló erők
forrás: Internet 1

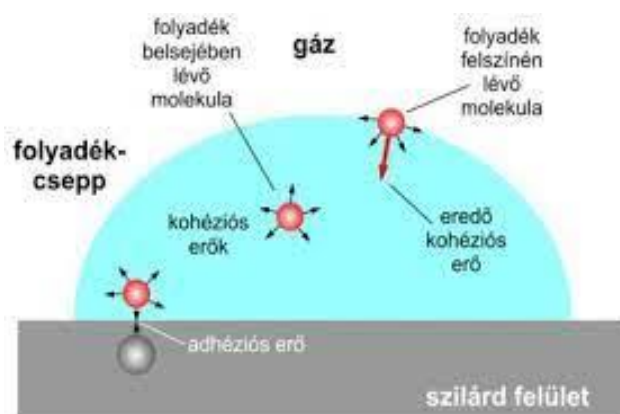
Szilárd-folyadék határfelület kialakulása esetén a határréteg sűrűsége alig tér el, viszont összetétele (molekulák rendezettsége) alaposan eltérhet a tömbfázistól. A szilárd-gáz határfelület úgy csökkenhetne, ha a folyadék beborítaná a szilárd felületet, viszont a szilárd-folyadék határfelületnek az kedvez, ha a folyadék cseppként összehúzódik. A folyadék-gáz felület pedig a csepp gömb alakjával válik minimális méretűvé. A három különböző erő eredője határozza meg a szilárd felületen létrejövő nedvesedést, amit a Young-egyenlet fejez ki:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

, ahol (γ_{SV} szilárd-gőz, γ_{SL} szilárd-folyadék és γ_{LV} folyadék-gőz felületi feszültség) a Θ (teta) a peremszög, illetve kontaktszög. A kontaktfelület határát, ahol a 3 fázis találkozik hármasonalnak nevezzük. A peremszög ezen hármasonal egyik pontjában a sík felület és a folyadék határfelületéhez húzott érintők által bezárt szög a folyadék fázison keresztül (Wolfram, 1971).

A Young-egyenlet minden nedvesítési jelenség alapja. Teljes szétterülés történik, ha nincs kontaktszög és kontakt nedvesítés, ha véges kontaktszöggel illeszkedik a folyadék a szilárd felszínhez. Minél jobban nedvesíti a folyadék a felületet, annál kisebb a kontaktszög értéke. A peremszög jellemzi a szilárd-folyadék fázis közötti adhézió mértékét, ezáltal a szétterülés mértékét is, és mérése alapján vizsgálható valamely szilárd felület folyadékkal szembeni viselkedése, azaz a szilárd felület nedvesíthetősége. Annál jobban nedvesíti egy adott folyadék

a szilárd felszín, minél nagyobb az adhéziós és minél kisebb a kohéziós energia (Wolfram, 1971).



3.ábra: Szilárd/folyadék fázis felületén lévő adhéziós és kohéziós erők
forrás: Internet 2

A növényvédelmi gyakorlatban a nedvesedési folyamatoknak kiemelt jelentősége van. Minél nagyobb a nedvesedés mértéke, annál jobban fedi a permetlé a növényi felületet (annál jobb az ún. „fedettség”), ezáltal a növényvédelmi hatás fokozódik. Ha a permetlé gömbszerűen helyezkedik el a viaszos növényi levél felületén, kisebb mozgásra (szél) az legördül, miáltal elmarad a növényvédelmi hatás, a környezetterhelés viszont nő. Formulálás, mint technológiai művelet során segédanyagokat tesznek a permetszerbe, melyek – többek között - a jobb nedvesedést szolgálják (Gimenes et. al., 2013).

A Young-egyetlenben foglaltak alapján a kontaktszög csökken ($\cos \Theta$ nő), azaz a nedvesedés fokozódik, ha γ_{LV} (nevező) csökken, illetve, ha a $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ nő. A felületaktív anyagok (tenzidek) az elsőnek leírt hatást idézi elő. Ha nevező elég kicsiny, a számláló pedig elég nagy, akkor a kontaktszög a nullához tart és teljes szétterülés következik be: $\gamma_{LV} \leq (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$. A szétterülési együttható (S) értéke jellemzi a szétterülést, melyet az alábbi egyenlet ír le.

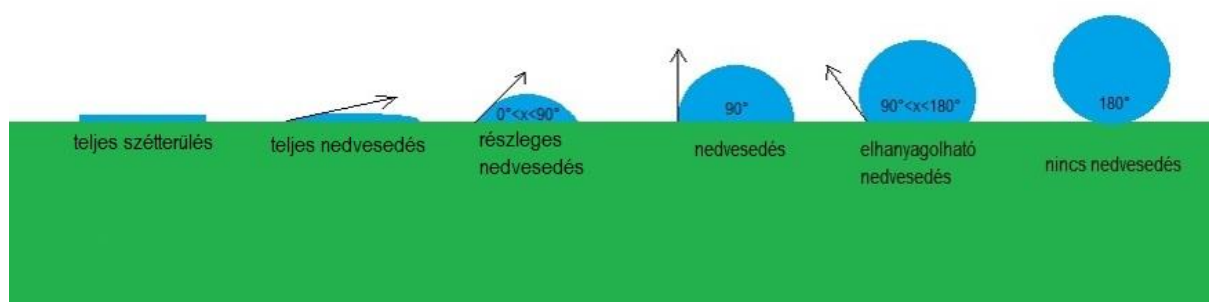
$$S_{LVS} = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

Az egyenletekből jól látszik, hogy a szétterülés akkor következik be, ha az S értéke nagyobb-egyenlő nulla (azaz nem negatív szám). A peremszög értéke elvileg elérheti a 180° - ot, ami az adhézió teljes hiányát jelentené. Ez a valóságban nem fordul elő, mivel a London-féle diszperziós vonzó kölcsönhatások mindig jelen vannak, apoláris molekulák között is fellépnek (Wolfram, 1971).

A fenti egyenletekből megfogalmazható, hogy a szétterülés szükséges (de nem elégséges) feltétele, hogy

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$$

, vagyis a szilárd felület nagyobb felületi energiatöbbséggel rendelkezzen, mint a folyadék. Az apoláros felületek – mint a növényi felületek – kis energiatöbbséggel rendelkeznek, ezért a nedvesítés, szétterülés fokozásának érdekében célszerű tenzideket alkalmazni (Wolfram, 1971).



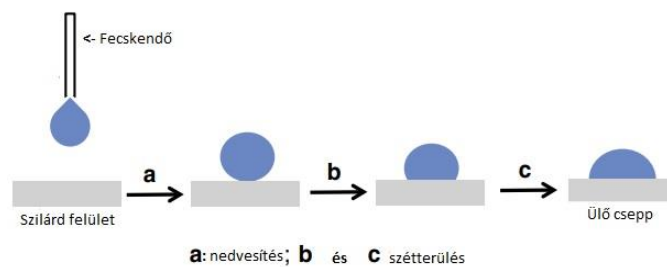
4.ábra: Nedvesedési típusok és a hozzájuk tartozó peremszögek

3.2. A nedvesedés tanulmányozása, mérés technikák

A nedvesedés vizsgálata nagyon fontos nemcsak a növényvédelem témakörében, de más tudományterület is használja ezeket a mérés technikákat. Talán ennek az interdiszciplináris megközelítésnek köszönhető az a tapasztalat, miszerint a téma fiziko-kémiai alapjai, a definíciók, a mérés technika és mérési eredmények nem egyöntetűek, sokszor ellentmondásosak. Sőt, ezt még tetőzi a növényvédelemben használatos helytelen nyelvezet, mely ezeket a kolloidikai kifejezéseket – mint tapadás, nedvesedés, felszívódás, kontaktus – más értelmezésben használja és a hétköznapi nyelvezet részeként terjesztette el. Májig nincs standardizált protokoll a felületi tudományban a kontakt-szög mérésén alapuló adatok helyes értelmezésére. A nedvesedési folyamatok vizsgálatára több módszer terjedt el az irodalomban (Law és Zhao, 2016).

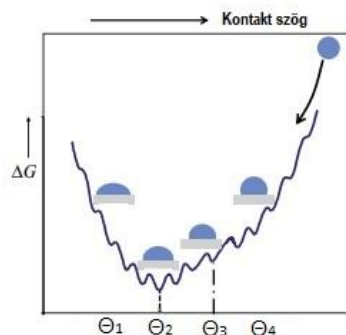
3.2.1. Statikus kontaktszög mérése

A statikus kontaktszög módszer a legegyszerűbb módja a kontaktszög mérésnek, ezáltal – a Young-egyenlet segítségével – a felületnedvesedés tanulmányozására. Legtöbbször a statikus kontaktszöget ülő csepp módszerrel határozzuk meg. A vizsgálandó folyadékból mikrofecskendőn keresztül, finoman adagolva egy szilárd, vízszintes felületre cseppentünk motorvezérelt adagolóegységgel. A technika hátránya, hogy nem alkalmazható, ha bárminemű torzítás van a szilárd felületen (Law és Hong, 2016). Az általános gyakorlat szerint mind a tesztfelületet, mind a mikrofecskendőt alaposan meg kell tisztítani, különösen a szilárd felületet a szennyeződésektől, portól és bármilyen olyan tényezőtől, amely megzavarhatja a mérést.



5.ábra: A statikus kontaktus alkalmával létrejövő ülőcsepp forrás: (Law és Hong, 2016).

A növényvédő szer levélre cseppentésével a valóságot reprezentálva a szemünk előtt zajlik a nedvesedés folyamata, ezáltal ez a méréstechnika a makroszkópikus tulajdonságokról nyújt információt. A folyadék és szilárd fázisok közötti kölcsönhatás azonban molekuláris szinten valósul meg, a heterogén felületen elterülő csepp alakját a mikroszkópikus szinten megvalósuló felületkémiai jelenségek irányítják. A „tapasztalati kontakt szög”, ahogy az irodalomban is nevezik, mindennek az eredőjét mutatja. Mára már kiderült, hogy a statikus állapot, melyet Young leírt, csupán metastabil állapot (Lander et. al. 1993).



6.ábra: Metastabil állapot bemutatása. A nedvesedés folyamata és a szabadenergia közötti kapcsolat négy, vagy több mérhető érintkezési szöget is eredményez. forrás: Papierowska et. al., 2018

A fentiek dacára publikációkban számos példát találunk, ahol a nedvesedési viszonyok feltérképezésére statikus ülőcsepp-modellt használnak (Lander et. al. 1993). A durva felületek esetében – mint a növényi levél – az alkalmazott cseppméretnek 2-3 nagyságrenddel nagyobbak kell lennie, mint a felület inhomogenitásai, de ugyanakkor kellően kicsinek ahhoz, hogy a gravitáció már ne befolyásolja. Bár a cseppméretnek csak kis módosító hatása van a kontaktszögre, általánosságban elmondható, hogy 5 μ l-es cseppméret javasolt. A csepp lehelyezését követően a készülék szoftvere matematikai függvényillesztéssel számolja a kontaktszöget. A tudományos társadalomban elfogadott konszenzus, hogy ha a vízzel mért kontaktszög nagyobb, mint 90°, akkor hidrofób a felület, ha kisebb, akkor hidrofil. A 90° körül mért kontaktszögek esetén még nincs egyetértés a felület definíciójára vonatkozólag (Law és Zhao, 2016).

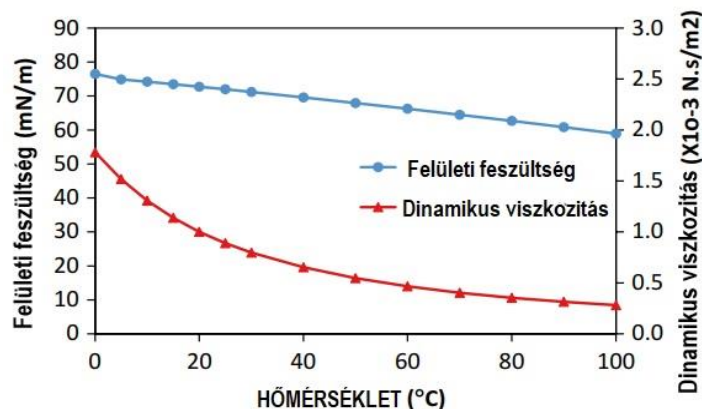
A felületkéimiai mérésben használt cseppalak elemző készüléket stabil asztalra kell helyezni, hogy a cseppképzést ne befolyásolja semmiféle rezgés. Miután a folyadékcsepp először érintkezik a felülettel, szétterül. Ökölszabályként a cseppnek engedni kell, hogy stabilizálódjon és érje el a végső statikus állapotát mielőtt bármilyen mérést végeznénk. A mérést és elemzést minden folyadék-szilárd rendszer esetén 5-10 alkalommal meg kell ismételni (Law és Zhao, 2016).

3.2.1.1.A hőmérséklet és a cseppméret hatása a kontaktszög mérésekre

A felületekkel foglalkozó tudomány fejlődése során a kutatók igyekeztek még megbízhatóbban meghatározni az érintkezési szögadatokat. Shuttleworth és Bailey 1948-ban arra a következtetésre jutottak, hogy az ülő csepp végső statikus pozíciójának elérése nem csak attól függ, hogy milyen a folyadék felületi feszültsége, hanem attól is, hogy milyen a csepp adagolási módja és a felület érdessége. A Young által leírt statikus állapot valójában a metastabil nedvesedési állapot (6. ábra).

Még akkor is, ha a laboratórium megfelelően van kondicionálva (szabályozott hőmérséklettel és relatív páratartalommal), az oldatunk párolog. Illékony folyadékok esetén ez még nagyobb probléma. Párolgás hatására a kontaktszöget vezető félegyenes gyakorlatilag elmozdul. Ez változékonyságot eredményezhet (Law és Zhao, 2016).

Egy másik gyakori kérdés, hogy mennyi idő kell ahhoz, hogy a lecseppentet folyadék elérje a statikus állapotot. Ezen kérdés megválaszolásának megközelítésében figyelembe vesszük a szilárd/folyékony rendszer felületi feszültségét, a viszkozitását és a léghőmérsékletet. A 7. ábra bemutatja a hőmérséklet hatását a felületi feszültségre és a víz viszkozitására (Law és Zhao, 2016).

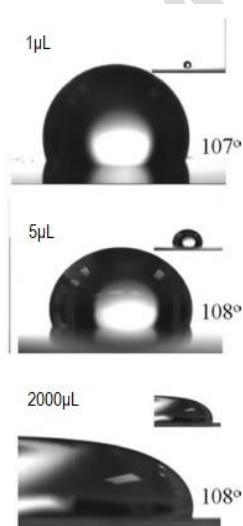


7.ábra: A hőmérséklet hatása a felületi feszültségre és a víz viszkozitására forrás: Law és Zhao, 2016

A hőmérséklet növekedésével a viszkozitás és a felületi feszültség egyaránt csökken. Ennek értelmében a hőmérséklet szabályozása nagyon fontos paramétere annak, hogy egységes adatokat kapjunk. A víznek ahhoz, hogy végső statikus állapotát elérje elegendő egy perc, viszont a viszkózusabb folyadékoknak ez eltarthat percekig, esetenként akár órákig is (Law és Zhao, 2016).

A Young-egyenlet szerint a statikus kontaktszög meghatározása nem függ a cseppmérettől. Azonban intuitívan várható, hogy a gravitáció elkezd torzítani a csepp alakját, amennyiben annak térfogata megnő, ami befolyásolhatja a kontaktszöget. Ezt a kérdést tanulmányozta Extrand és Moon, akik a víz, az etilén-glikol és a dijód-metán kontakt szögét vizsgálták Teflon PFA (perfluoralkoxi kopolimer) felületen az ülő csepp térfogatának függvényében.

Feltételezték, hogy a csepp gömb alakú, az ülő csepp alapátmérője, magassága és érintkezése leírható (Θ) szöggel. Az eredmények azt mutatták, hogy kezdetben mind az alapátmérő, mind a cseppmagasság növekszik a csepptérfogat függvényében, azonban 1000 μL fölött már lassabb a növekedés. Ha az alapátmérőt a magasság függvényében ábrázoljuk megfigyelhető, hogy három térfogati struktúra uralkodik. Kis térfogatú rendszerben ($<10 \mu\text{L}$) a csepp gömbszerűen kitágul, nagyobb rendszerben (1000-2000 μL) a nagy esés következtében a csepp formáját a gravitáció erőteljesebben torzítja és irányítja. Extrand és Moon azon átmeneti pontokat is megmérte, ahol a gravitáció hatni kezd. Megtalálták a víz, az etilén-glikol és a diód-metán átmeneti térfogatát (víz=39 μL , etilén-glikol=25 μL , diód-metán=6,3 μL). Az elméleti modellezés szerint a felületi feszültség csökkenése és a sűrűség növekedése a döntő tényező az etilén-glikol és a diód-metán átmeneti térfogatának csökkenésében. Az ülő vízcseppek és azok kontaktszög adatait PFA-n (1, 50 és 2000 μL cseppmérettel) a 8. ábra mutatja be. A csepptérfogat megadása tehát döntő jelentőségű a vizsgálatok során, mivel azt várjuk, hogy jól reprodukálható mérési eredményeink legyenek.



8.ábra: Víz kontaktszög értékei a cseppméret függvényében PFA (perfluoralkoxi kopolimer) felületén forrás: Law és Zhao, 2016.

3.2.2. Dinamikus kontaktszög meghatározása

Annak ellenére, hogy a statikus módszer a legelterjedtebb mérés technika a nedvesedési viszonyok tanulmányozására, napjainkban jelentős kritika éri a fent említett hátrányai miatt. Ezeken túl elmondható, hogy a gyakorlatban ritkán adódik mozdulatlan, statikus állapot a nedvesedés folyamán. Permetezéskor a csepp nem vízszintes, mozdulatlan felületre esik, hanem sokszor a szél által okozott mozgás, ezáltal a levél dőlésszögének változása mozgásra készíti a határfelületet. A határfelület dőlésével a csepp egy bizonyos szögnél legördül, maga mögött hagyva a nedvesítendő felületet. E folyamat tanulmányozására hozták létre az ún. „dőnhető tálca” módszert, más néven a „dinamikus kontaktszög mérés” módszerét. A legördülési szög (Sliding Angel, SA, jelölése α) a felület ragadósságát, ezáltal a folyadékcsepp mozgékonyágát mutatja meg a szilárd felületen (Samuel et al. 2011).



9.ábra: Dinamikus kontaktszög meghatározása dönthető tálca módszerrel.

forrás: Internet 3

Az eljárás úgy zajlik, hogy miután az ülő csepp egy vízszintes felületen eléri a végleges statikus állapotát, a mintát a szilárd felülettel együtt fokozatosan megdöntik alacsony sebességgel (1 fok/s javasolt). Az α (alfa) szög nagyságát annál a pontnál határozzuk meg, ahol a csepp a ferde felületen megmozdul. Minél nagyobb a döntési szög, annál inkább tapadó a felület. A billentési sebességnek kellően alacsonynak kell lennie ahhoz, hogy kizárhassuk azt a tényezőt, hogy az elmozdulás nem a billentési mozgás miatt történt. Ennél a technikánál a cseppméret befolyása sokkal nagyobb, mert a gravitáció hatása a döntés miatt jobban érvényesül. Ezért a mérési adatokhoz minden esetben a felhasznált csepp térfogatát is meg kell adni (5-30 μL a javasolt cseppméret ehhez a kísérlethez) (Law és Zhao, 2016).

A fentiekben láthattuk, hogy a nedvesedés egy kinetikai folyamat, melyben a szétterülés az időben változik, azaz dinamikus. Valóságos felületeken ezáltal tetszőleges számú, egymástól különböző értékű peremszög mérhető attól függően, hogy a szilárd-folyadék kontaktus éppen

kialakul, vagy megszűnik. Ezért a kontaktszög kezdetben (a lecseppentés pillanatában) nagy (növekszik), később, ahogy a csepp „elül” a felületen, kisebb lesz. A kontaktszög két szélsőértékét nevezzük haladó (előbbi) és hátráló (utóbbi) kontaktszögnek, melyek a döntött-tálca módszerrel megállapíthatók. Azonban, az utóbbi időben számos kritika éri ezt a mérési módszert a haladó/hátráló kontaktszög meghatározására. Samuel és munkatársai szerint ezek a szögek a döntött-tálca technikával csak kvalitatíve mérhetők. Emiatt dolgozatomban eme szögek mérését és jellemzését mellőztem.

3.2.3. Fowkes modell a nedvesedés kvantitatív kifejezésére

A nedvesedési folyamatok XIX. században leírt – és Young által képviselt – termodinamikai megközelítését a XX. század közepére kiegészítette a Fowkes által képviselt ún. „intermolekuláris kölcsönhatásokon alapuló” megközelítés. Ezt a módszert eredetileg a szilárd felületek felületi szabadenergiájának (felületi feszültségének) meghatározására találták ki. Erre azért van készítés, mert ennek ismeretében a nedvesíthetőség előre megjósolható, ugyanis a nedvesíthetőség számolásához nem elégséges adat a folyadék felületi feszültsége, szükséges a szilárd anyag felületi feszültségének mérése is. A mérési metodikát Zisman dolgozta ki kísérleti úton, mely alapja az ún. kritikus felületi feszültség meghatározása volt szilárd anyagok esetében. Azok a folyadékok, melyek felületi feszültsége a szilárd anyag kritikus felületi feszültségénél alacsonyabb, teljesen nedvesítik a felszínt, melyeknek magasabb, azok peremszöget alkotnak a szilárd felületen. Fowkes folytatta ezt a munkát, aki a „felületi feszültség komponens megközelítést” alkalmazta és azt állította, hogy (1) a felületi feszültség felbontható individuális független komponensekre (azaz erősen függenek a folyadék-szilárd határfelületen kialakuló másodlagos kölcsönhatásoktól), és (2) az adhézió kifejezhető ezen komponensek geometriai közepelésével. Az eredeti Fowkes módszer csupán a diszperziós kölcsönhatásokkal számolt, azóta számos módszer kidolgozásra került, melyekbe többféle másodrendű kölcsönhatásokat is belefoglaltak (leggyakoribb az ún. OWRK modell). Jelen dolgozatban nincs lehetőség a Fowkes-megközelítés elméleti összefüggéseinek leírására, csupán az adhéziós munka és az ebből levezethető szétterülési együttható leírását tesszük közzé. Fowkes szerint az adhéziós munka a folyadék és a szilárd fázisok felületi feszültségének polár/diszperz hozzájárulásából számolható az alábbi egyenlet szerint:

$$W_{\text{adhézió}} = 2 * (\gamma_L^d * \gamma_S^d)^{1/2} + 2 * (\gamma_L^p * \gamma_S^p)^{1/2}$$

A szétterülési együttható (spreading coefficient, S) pedig az adhézióból számolható az alábbi összefüggéssel:

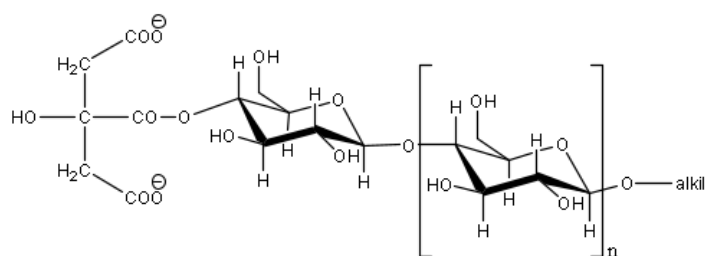
$$S = W_{\text{adhézió}} - 2 \cdot \gamma_L$$

A két megközelítés ezen a ponton találkozik, miszerint, ha az S pozitív szám, akkor teljes szétterülés, ha negatív, akkor kontakt helyzet alakul ki. Ezzel a módszerrel olyan felületek nedvesedési viszonyai is számolhatók, melyek érintkeztetése valamely okból nem valósítható meg (pl. csak elméletben létezik, vagy a gyakorlatban mérhetetlen kontaktszög alakul ki) (Patzkó, 2010).

3.3. A felületaktív anyagok hatása a kontakt nedvesedésre

A felületaktív anyagok amfipatikus molekulák, amelyek rendelkeznek poláris fejcsoporttal és apoláris ún. farok résszel (Salager, 2002). Amfipatikus tulajdonságuknak köszönhetően önszerveződésre képesek. Határfelületeken, mint például a növényi levél - növényvédő szer, a megfelelő polaritású fázisok irányába orientálódva adszorbeálódnak, ezáltal a határfelületen kialakított monoréteg hatására a szubfázisához képest csökkentik a felületi feszültséget.

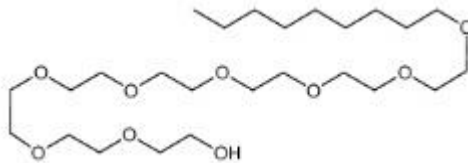
Csoportosításuk jellemzően a poláris fejcsoport természete szerint történik (Salager, 2002). Az anionos tenzidek poláris fejcsoportjának vízben való disszociációja során negatív töltésű ion jön létre. Anionos tenzid például a Microbio adjuváns készítmény alkil-poliglükózid-citrát molekulája, ami ún. cukortenzid.



10.ábra: Alkil-poliglükózid-citrát molekula

Nemionos, vagy semleges tenzidek nem ionizálódnak vízben való oldáskor, azaz a poláros fejcsoport nem disszociálható csoport. Ilyen tenzid például a Microbio tapadásfokozó készítmény másik hatóanyagai, a zsíralkohol etoxilátok (Internet 4.).

A kationos tenzidek ionizációja során a feji rész disszociáció következtében pozitív töltést kap. Az ikerionos tenzidek amfoterek, miszerint mind anionos, mind kationos disszociációs formában képesek létezni. A tenzidek felületaktivitásuk révén képesek a határfelületi rétegekben felhalmozódni, így csökkentik a folyadék felületi feszültségét.



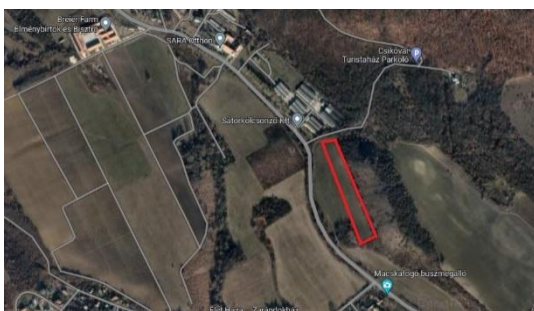
11.ábra: Zsíralkohol etoxilált nemionos

A kémiai növényvédelem során a viaszos növényi felület nedvesítése tenzidek segítségével valósítható meg. A víz ugyanis nem tapad meg apoláris rétegeken, nagy felületi feszültségének köszönhetően nagyobb cseppekké áll össze, amely tömegénél fogva könnyen legördül a növényi felületről. Az adjuvások egyik csoportja az ún. „tapadásfokozók”, melyek a permetcsepp szétterülését segítik elő. Az első adjuvans az állati zsíradékból készült szappan volt, amely az arzénvegyületek toxicitását hivatott növelni még a 19. században. Kétségtelen, manapság egyre nagyobb a tudományos érdeklődés a peszticid formulációkban segédkező adjuvansok fejlesztése irányában, ez leginkább a gyomirtó szerek tudományterületén tapasztalható, hiszen közvetlenül a gyomnövényfelület kezelési hatékonysága erős gazdasági érdek. A segédanyagok szerepe a növényvédő szerek hatékonyságában sokszor alábecsült, pedig az aktív hatóanyag hatékony penetrációjában, hatástartamának növekedésében, bomlásának késleltetésében is szerepet vállal (Sörös, 2019).

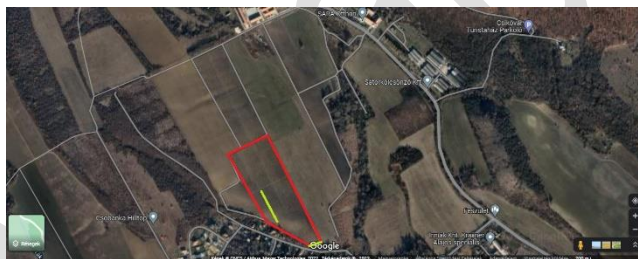
4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. Kísérleti helyszínek

A kísérletben felhasznált permetezett növényanyagokat két helyszínről gyűjtöttem be. Az első terület Pomázon a Breier Farm Kft. rozstáblája (12. ábra) és almaültetvénye (13. ábra), a másik Kiskunlacházán egy házikerti veteményes. Mivel a rozs és az alma esetében I. forgalmi kategóriába tartozó készítményekkel dolgoztam ezért fontos szempont volt az, hogy a 43/2010 FVM rendeletben foglalt jogszabálynak eleget téve lakott területen kívül használjam fel a növényvédő szereket. Borsó esetében, mivel III. forgalmi kategóriában tartozó készítményt használtam ez nem volt szempont.



12.ábra: Breier Farm Kft.
rozstáblája 2022 forrás: Internet 5



13.ábra: Breier Farm Kft.
almaültetvénye 2022 forrás: Internet 5

4.2. Kísérletben felhasznált növényvédő szerek

4.2.1. Granstar 50 SX

A Granstar 50 SX-et 2010 óta forgalmazza az FMC-Agro Hungary Kft. Ez a növényvédő szer tribenuron-metil hatóanyagtartamú készítmény és az I. forgalmi kategóriába tartozik. A HRAC (Herbicide Resistance Action Database) hatásmechanizmus táblázatán a hatóanyag az amino-laktát enzim gátlók (ALS v. AHAS), azon belül a szulfonil-ureák (SU) közé sorolandó. Hatásspektrumába magról kelő kétszikű és egyes évelő gyomok tartoznak. Engedélyokirata alapján 2022-ben őszi árpában, tavaszi árpában, őszi búzában, rozsban, tritikálében és zabban van engedélyezve. Kijuttatása a BBCH skála alapján 3 leveles állapottól a zászlós levelek megjelenéséig, zab esetében 2 nóduszos fejlettségig lehetséges. A hatásfokozás érdekében a permetléhez 0,1%-os koncentrációban Trend 90 nedvesítőszer hozzáadása szükséges (Internet 6.). A hatóanyagcsoport előnyös tulajdonsága, hogy bazipetális kinetikájuk miatt az évelő gyomok föld alatti szaporítóképleteibe is bejutnak, így nem csak a magról kelő kétszikű gyomok ellen alkalmazható, de esetünkben a Granstar 50 SX -et használhatjuk a mezei aszat

(*Cirsium arvense*) ellen. Előnyös környezet- és humántoxikológiai mutatókkal rendelkezik. Rezisztenciát 2015-ben Wei Deng és munkatársai *Descurainia sophia* növényben kimutatták.

4.2.2. Kocide 2000

A Kocide 2000 a Cosaco GmbH tulajdonában lévő, réz-hidroxid hatóanyagtartalmú gombaölő készítmény, melyet a zöldkönyv alapján a III. forgalmi kategóriába sorolunk. Engedélyokiratában számos kultúra van engedélyezve, zöldség-, gyümölcs-, szántóföldi- és dísnövények. Emellett tartalmazza azt a kijelentést, hogy a készítményt viaszos felületű növények esetén valamilyen tapadásfokozó jelenlétében javasolt kijuttatni. (Internet 7). A réz az ún. sokhatáshelyű komponensek közé tartozik. A rézion oldata az összes életformára nézve toxikus, ezáltal a rézvegyületek csak vízben oldott formában alkalmazhatóak a növényi felületen. Több hipotézis is létezik, ami a réz(II)-ion gombaszervezetben lévő „életével” foglalkozik. Annyi bizonyos, hogy ha a komplex elegendően stabil, akkor a rézion a gomba belsejébe transzportálja, az intracelluláris térben a komplex szétesik, elveszíti a fémet, amely egy másik, stabilabb komplexképzővel reagálva protoplazmaáramlással sodródik tovább. Ezzel magyarázható az a megfigyelés, miszerint a réz(II)-ion rendkívüli gyorsasággal a környezeti koncentráció százszorosára dúsul fel a gombaspórában. Ez nem feltétlenül azt mutatja, hogy az influx a koncentrációgrádiens ellenében történik, hanem inkább azt, hogy a vegyületformák a membrán két oldalán különböznek egymástól (Sörös, 2019).

4.2.3. Luna Experience

A Luna Experience a Bayer Hungária Kft. (1123 Budapest, Alkotás u. 50.) által képviselt Bayer CropScience S.A.S. tulajdonában lévő, I. forgalmi kategóriába tartozó, gombaölő készítmény, amely ergoszterol-bioszintézist gátló tebukonazol, és mitokondriális Komplex II. gátló fluopiramot tartalmaz. Engedélyokirata alapján szőlőben, almatermésűekben és csonthéjasokban használható. Minden esetben a készítményt előrejelzésre alapozva szabad csak kijuttatni. Almatermésűeknél a tárolási betegségek megelőzésére gyakran alkalmazzák, mint zárókezelés (Internet 8). A fluopiram a savamidok v. anilidek közé sorolt hatóanyag, amely a szukcinát-dehidrogenáz enzim (SDI) gátlása révén fejti ki hatását, a tebukonazol pedig a DMI-fungicidek közé tartozó triazolok egyike, amely a C₁₄-demetiláz gátlásával hat a célszervezetben.

4.3. Kísérletben felhasznált adjuvánsok

4.3.1. Trend 90

A Trend 90 egy nemionos folyékony (SL) permetezőszer segédanyag szulfonilurea típusú gyomirtó szerekhez. Hatóanyaga 90%-os etoxi-izodecil alkohol. Méhekre és vízi szervezetekre való veszélyessége nem jelölésköteles. Javítja a hatóanyag működését és/vagy módosítja a permetlé fizikai-kémiai tulajdonságait. Engedélyokirata szerint megnöveli a hatóanyag mennyiségét a hatás helyén, melyet nagyban befolyásol a célfelület, esetünkben a gyomnövények levélfelülete, ahol a permetlécseppnek először meg kell tapadnia. Az eredmény nagyobb hatékonyság és változatlan szelektivitás (FMC, 2022). Az engedélyokirat alapján 0,05-0,1% töménységben juttatható ki.

4.3.2. Silwet Star

A Silwet Star egy 80%-ban polialkilén-oxiddal módosított heptametil-trisziloxánt és 20%-ban alliloxi-polietilénlikolt tartalmazó tapadásfokozó segédanyag. Kertészeti és szántóföldi kultúrák védelme során a tapadásfokozó segédanyagot a kijuttatandó növényvédő szer, növekedésszabályozó (regulátor), lombtrágya, illetve növénykondicionáló szer engedélyokiratában előírt dózisát tartalmazó permetléhez kell adagolni. Gyomirtó szerekkel történő kijuttatásakor, erős egyszikű fertőzés esetén a tapadásfokozó készítményt az engedélyezett nagyobb koncentrációban kell a permetlébe keverni. A Silwet Star felhasználása az adott készítmény dózisának csökkentését nem indokolja (Internet 9). A Silwet Star az ún. „szuperszétterítők” („superspreader”) csoportjába tartozik amiatt, hogy szilícium-oxid polimert tartalmaz a nagyobb hányadú összetevő apoláris molekuláreszeként. Irodalmi adatok alapján ez a polimer – sztérikus tulajdonságai alapján – a felületen szélesebben terül el, mint társai, ennek köszönhető a szupernedvesítő hatása (Foy és Pritchard, 1996). Az engedélyokirat alapján 0,025-0,1% töménységben juttatható ki gombaölőszerek mellett.

4.3.3. Microbio

A Microbio zsírsavak, növényi olajok metil észterét, etoxilált alkoholok keverékét és alkil-poliglükózid citrátot tartalmazó permetezési segédanyag (10. és 11. ábra). Virágzó kultúrák esetében méhkímélő technológiában szabad csak kijuttatni. Kertészeti és szántóföldi kultúrák védelme során a hatásfokozó készítményt az alkalmazott rovar-, gombaölő, vagy gyomirtó szer engedélyokiratban előírt dózisát tartalmazó permetléhez kell hozzákeverni. A Microbio használata a hatóanyag dóziscsökkentését nem indokolja. A kijuttatáshoz szükséges vízmennyiséget az alkalmazott növényvédő szer technológiai ajánlásának megfelelően, a kultúrától, a kezelendő felület nagyságától és az alkalmazott növényvédelmi gép típusától függően kell megválasztani (Internet 10). Az engedélyokirat alapján 0,1-0,2% töménységben juttatható ki.

4.4. Kísérletben felhasznált növények

4.4.1. Mezei aszat (*Cirsium arvense*)

A mezei aszat (*Cirsium arvense*) az Újvárosi-féle életformarendszer szerint G3 életformájú évelő növény. Zavartalan körülmények között kétéves fejlődésű, az első évben tölevélrózsás állapotban áttelel, majd következő év tavaszán kihajt és az Asteraceae családra jellemző fészekvirágzatot hoz, termése kaszat. Talajtípusok között nem válogat, de legjobban a magas agyagásvány-tartalmú talajokon fejlődik. Problémává válásának okai közé tartozik az, hogy a gabonafélék túlsúlyban vannak a vetésforgókban és a pillangós növények aránya kisebb. Mechanikai gyomírtásnak ellenáll, vagy csak nagy erőfeszítések árán lehet eltávolítani gyökerestül. Amennyiben ez nem sikerül, úgy a gyökerében lévő tartaléktápanyagok segítségével gyorsan regenerálódik (Internet 11). Virágzata a levendulától a halvány rózsaszínig terjed. A fellevelek laposak, tüskék nincsenek rajtuk és jellemzően lilásak. Egy növénynek fürtökbe rendeződve számos virágzata lehet. A levelek ülnek a száron, hosszúságuk maximum 12-15 centiméter, a hullámos levélszéleken sárga tüskék helyezkednek el szórطان. Az alsó levelek legfeljebb 5-6 centiméter átmérőjűek, erősen karéjosak, a felsők inkább fogazottak. A levelek színi oldala szőrökkel borított. A szár enyhén bordázott, elszórtan szőrös, általában tüskéket nem találunk rajta. A szőröknek köszönhetően nedvesítése nehezebb. Termése barna kaszat repítőszőrökkel (Internet 12).

4.4.2. Zöldborsó (*Pisum sativum*)

A zöldborsó (*Pisum sativum*) a pillangósvirágúak családjába tartozó növényfaj. Mélyre hatoló gyökérzete főgyökérből és mellégyökerekből áll. Ezeken *Rhizobium spp.* baktériumok alakítanak ki gyökérgümőket, amelyek a légkör szabad nitrogénjének megkötésével dúsítják a talajt. A hajtásrendszer tengelye kapaszkodó, elheveredő dudvaszár. Felülete sima, teljesen kopasz és a viaszlerakódástól hamvas lehet. A levéllemezek elhelyezkedése és száma alapján vannak gyéreb- és sűrűbb lombozatú fajták. Lomblevelei párosan szárnyasan összetettek és viaszos felületűek. A levélkék tojás alakúak, ép szélűek, a levélgerinchez hasonlóan hamvasak. A lomblevelek mellett a száron kacsok is találhatóak. Virágai zigomorfak, egyesével, kettesével vagy hármasával állhatnak a levélhónaljból eredő fürtvirágzatban. Öntermékenyülő növény. Termése hüvelytermés (Nagy, 2000).

4.4.3. Alma (*Malus domestica*)

A nemes alma (*Malus domestica*) a rózsafélék családjába tartozó faj. Fájának mérete fajtától, alanytól és termesztéstechnológiától függően változik. Levelei 5-10 centiméteresek, tojásdad alakúak, hegyes csúccsal és lekerekített vagy enyhén szív alakú alappal. A virágzat 1-2 vagy 4-5 cm átmérőjű, fehér vagy rózsaszínű. A gyümölcsök alakja, mérete (általában több mint 3 cm átmérőjű), a héj színe és szerkezete, az érettség és a tárolás módja eltérő. A gyümölcs átlagos tömege 150-160 g, de néha eléri a 600 g-ot vagy még a 900 g-ot is. Virágzás áprilistól júniusig tart, gyümölcserés augusztus és október közötti időszakban jellemző (Internet 13). A gyümölcs héja lehet sima, de boríthatja a felületet különböző mértékű és kiterjedésű parásodás, hamvasság, vagy paraszemölcsök sokasága. Az áruértékét nagyban befolyásolja a viaszosodásra való hajlama (Tóth, 2001). Néhány fajtánál a szedést követően a héj erősen zsírossá válik, erre kis mértékben hajlamos a 'Jonagold' fajtakör (Tóth, 1995).

4.5. Permetszerek előkészítése, kijuttatása és a növényi minták begyűjtése

A permetlevelek bekeverésének paramétereit a 1. táblázat mutatja be. Az adjuvánsok hozzáadása egy-egy permetlére vonatkozik.

1.táblázat: A kezelt növények permetléreceptjei és a hozzáadott adjuvánsok mértéke

Kultúra	Terület nagysága [m ²]	Hatóanyagmennyiség [g; ml]	Vízmennyiség [L]	Trend 90 [%]	Silwet Star [%]	Microbio [%]	Kontroll [%]
Rozs	5 000	20	100	0,1	0,05	0,2	0
Zöldborsó	50	5	1	0,1	0,1	0,2	0
Alma	385	28,9	30,8	0,1	0,1	0,2	0

4.5.1. Rozs növényvédelmi kezelése

A kezelt területet a 12. ábra mutatja be. A kijuttatott permetlevet tartalmazó növényvédő szert, ami a tribenuron-metil hatóanyagtartalmú Granstar 50 SX herbicid, valamint az adjuvánsokat, amelyek a Trend 90, a Silwet Star és a Microbio, még beltéren kimértem kis téglékbe és alkoholos filccel megjelöltem azokat. A koncentrációt az engedélyokiratok alapján (dózis: 25-40 g/ha) adható maximális dózisban határoztam meg, amit a 14. ábra mutat be. Ennek értelmében a 0,5 hektáros táblán 100 liter vízhez 20 gramm Granstar 50 SX-et adtam (1. táblázat), ebből 4 párhuzamos permetlevet készítettem. A permetszereknél a következő kombinációkat alkalmaztam. Granstar 50 SX + Trend 90 (0,1%), Granstar 50 SX + Silwet Star (0,05%), Granstar 50 SX + Microbio (0,2%) és Granstar 50 SX adjuváns hozzáadása nélkül. Az elkészült permetlevekből egy 50 ml-s PTFE (teflon) mintatartó edénybe mintát vettem a felületkémi mérés céljára.



14.ábra: Rozs kezelésére kimért 4x20g Granstar 50 SX



15.ábra: Rozs kezelése függesztett hidas permetezővel

A permetlevelek kijuttatását Massey Ferguson 4709-es traktorra függesztett hidas permetezővel, egy traktoros segítségével 2022.04.26.-án végeztük el (15. ábra). A léghőmérséklet 17,7°C, a Nap besugárzása 755 watt/m², a talajhőmérséklet 15 centiméteren 5,5°C volt, a szél DNY-i irányban fújt 12 km/órával. A terület feletti felhőborítottság 5% körüli volt. A növényi mintákat beszáradás után előre felcímkézett, zárható műanyag zacskókba gyűjtöttem be. A gyűjtésnél odafigyeltem, hogy a kezelt területről elszórtan szedjem a mintákat.

4.5.2. Zöldborsó növényvédelmi kezelése

A permetlevelek elkészítéséhez réz-hidroxid tartalmú Kocide 2000-et kevertem különböző adjuvászokkal. Az engedélyokiratban foglaltak alapján (dózis: 1,75-2,0 kg/ha) a megengedett legmagasabb dózist vettem számításba. A szermennyiség kimérését a 16.-17. ábra mutatja be. A kezelést 2022.06.07.-én végeztem el. A léghőmérséklet 22,2°C, a Nap besugárzása 264 watt/m², a talajhőmérséklet 5 centiméteren 22,2°C volt, a szél NY-i irányban fújt 3 km/órával. A terület feletti felhőborítottság 40% körüli volt.



16.ábra: A borsó kezeléséhez felhasznált dózis



17.ábra: Növényvédőszer és adjuvászok előkészítése bekeverésre

A 1. táblázat alapján a négy alkalommal kijuttatott permetlevelek 5 gramm Kocide-t tartalmaztak. Az adjuvászok esetében is az engedélyokiratban megadott dózisokat használtam. Az elsőbe Trend 90-et 0,1%-ban, a másodikba Silwet Star-t 0,1%-ban, a harmadikba Microbio-t 0,2%-ban adtam hozzá, a negyedik esetében adjuvánst nem adtam hozzá. A jobb feloldódás érdekében törzsoldatokat készítettem, a tégelyekből a szert és az adjuvászokat alaposan belemostam a permetezőbe. Az elkészült permetlevelekből egy 50 ml-s PTFE mintatartó edénybe mintát vettem a felületkémiai mérések miatt. A permetlé kijuttatását háti permetező segítségével juttattam ki. Beszáradás után a növénymintákat randomizáltan gyűjtöttem be előre feliratozott, zárható műanyag zacskókba.

4.5.3. Alma növényvédelmi kezelése

A kezelt területet a 13. ábra mutatja be. Az almában használt permetlevelek tebukonazol és fluopiram hatóanyagtartalmú Luna Experience gombaölő szert tartalmaztak. A permetszerek mennyiségét az engedélyokirat (dózis: 0,5-0,75 l/ha) és a fák lombzatának mérete alapján határoztam meg. A permetezést 2022.09.13.-án végeztem el. A permetszer adatait a 1. táblázat mutatja be. A léghőmérséklet 15,3°C, a Nap besugárzása 192 watt/m², a talajhőmérséklet 5 centiméteren 17,2°C volt, a szél DNY-i irányban fújt 3 km/órával. A terület feletti felhőborítottságot 40% körülre becsültem.

A permetezés előtt a fákat különböző színű krepp-papírokkal jelöltem meg úgy, hogy a színek egy-egy hatóanyag-adjuváns kombinációt jelöljenek. Kombinációim a Luna Experience + Trend 90 (0,1%), Luna Experience + Silwet Star (0,1%), Luna Experience + Microbio (0,2%) és adjuváns nélküli Luna Experience. Az elkészült permetlevekből egy 50 ml-s PTFE mintatartó edénybe mintát vettem a felületkéimiai mérések miatt.



18.ábra: Almafák megjelölése krepp-papírral

Betartva a biztonságos felhasználásra vonatkozó előírásokat a munkát védőfelszerelésben hajtottam végre. A permetlé kijuttatását háti permetezővel végeztem el. Minden permetlékombinációt 4-4 fára juttattam ki. Annak érdekében, hogy a bekevert permetlé a négy fa között egyenlő mennyiségben legyen kifújva, megmértem, hogy a fánként felhasznált 1,5 liternyi permetlevet mennyi idő alatt tudom kipermetezni, ez 66 másodpercet vett igénybe. A fákat mindkét oldalról permeteztem, oldalanként 33 másodpercig. Minden permetlé után alaposan, háromszor átmostam tiszta vízzel a permetezőgépet. A kezelések befejezése után

megvártam, amíg a fák megszáradnak, ezek után előre feliratozott kukás zsákokba a kombinációnak megfelelően minden fáról 10-10 darab almát szedtem le randomizáltan, kesztyűben. Tehát az egy permetlékombinációhoz tartozó almákat egy zsákba raktam, azaz 40 darabot.



19.ábra: Almafák permetezése



20.ábra: Kezelt növényminták begyűjtése

4.6. Permetlevek felületkémi mérése

A felületkémi méréseket a MATE, Budai Campusának 'G' épületében, az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék földszinti laboratóriumában végeztem el. A mérésekben Marczika Andrásné dr. Sörös Csilla egyetemi docens és Dohy Dénes biomérnök segítettek. A vizsgálatokat Krüss DSA 25 cseppalak elemző készülékkel végeztem (21. ábra). Segítségével különböző folyadékok gáz-folyadék határfelületi felületi feszültsége függő csepp módszerrel, illetve szilárd-folyadék határfelületek peremszöge ülő csepp módszerrel meghatározható. A mérésekhez Krüss Advance szoftvert használtam.



21.ábra: Krüss DSA cseppalak elemző készülék az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék laboratóriumában

A mérést végző személynek rendelkeznie kell némi tapasztalattal a gép használata előtt, mivel a paraméterek pontos beállítása nem automatikusan történik (például a csepptérfogat). A mérőműszer számos mérési modullal rendelkezik, a kísérletek során a függőcseppes és az ülőcseppes módszereket alkalmaztam.

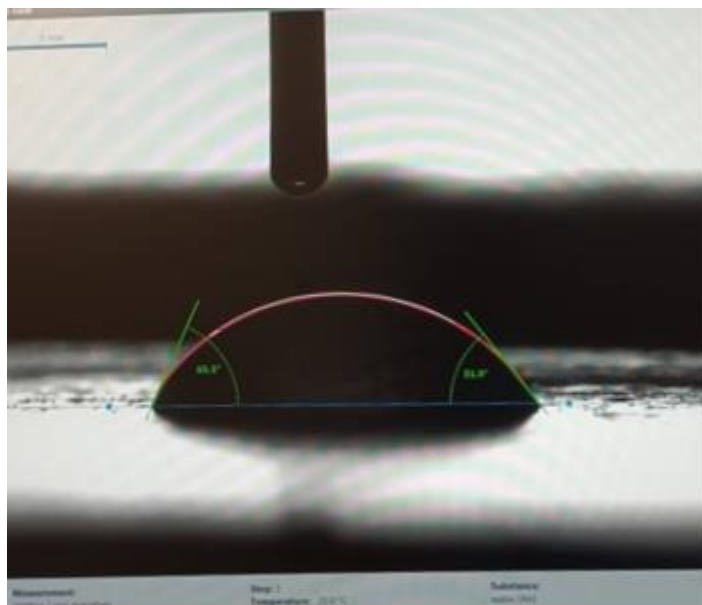
A függő csepp (pendant drop) modul folyadékok felületi feszültség értékeinek meghatározására szolgál. Ebben az üzemmódban a tű végén, a levegőben létrehozunk egy folyadékcseppet. A lehető legnagyobb csepptérfogaton kell végezni a mérést. A hosszúságmérést a tű átmérője alapján kalibráljuk, melyet előzetesen mikrométer pontossággal meg kellett mérni, majd a monitoron manuálisan bejelölni a tű kontúrját, így ezen adat, valamint a csepp alakjának ismeretében megkapjuk a - készülék Laplace-egyenlet alapján számolt - folyadék felületi feszültség értékét. A hőmérséklet minden mérésnél 20°C volt, melyet laboratóriumi légkondicionáló berendezés biztosított.

Az statikus ülő csepp (sessile drop) modul esetében a vizsgálandó folyadék egy cseppjét szilárd felületre juttatjuk. A csepp 5 μL volt minden mérésnél. A Fowkes-féle módszer esetében a mérések során polidimetil-sziloxán gyantát (PDMS) használtam szilárd felületként, ahol a szilárd-folyadék felületek érintkezésénél kialakul egy jellegzetes peremszög (kontaktszög), ami optikailag mérhető, és segítségével jellemezhető a folyadék felületkémiai tulajdonsága (22. ábra). A statikus méréseknél minden esetben igyekeztem kivárni a statikus állapotot, a méréseket csak ezt követően indítottam.

Az ülő csepp modult alkalmaztam a folyadékok dinamikus kontaktszögeinek meghatározásához is. A csepptérfogat 30 μL volt, a döntés sebességét kellően alacsonyra állítottam be (1°/másodperc), hogy a döntés által létrejövő lendület ne befolyásolja az eredményeimet. A folyamat lényege, hogy a permetlécseppet szilárd felületre cseppentjük, megvárjuk, amíg beáll a stabil ülő csepp állapot, és motor segítségével megdöntjük a tálcát addig, amíg a csepp megfolyik. A megfolyás pillanatában mért döntési szöget lejegyezzük. Minél kisebb ez a szög, annál könnyebben folyik le a csepp a szilárd felületről. Dolgozatomban szilárd felületként kezeletlen mezei aszat- és zöldborsó levelet, valamint alma termésének exokarpiumát használtam.

A Fowkes-módszer esetén a szilárd fázisok felületkémiai jellemzésére ismert tulajdonságú dijód-metánt és ioncserélt vizet cseppentettem. Több párhuzamos mérést végeztem. A készülék szoftvere ezen értékek ismeretében meghatározta a szilárd fázisok SFE (Surface Free Energy) értékét és a polár/diszperz hozzájárulását.

A permetlevekhez 'SY3601' Krüss azonosítójú, műanyag precíziós fecskendőket, míg az ioncserélt víz és dijód-metán folyadékok mérésére 'SY20' azonosítószerű, üveg fecskendőket használtam.



22.ábra: Krüss DSA cseppalak elemző készülék segítségével, PDMS-re cseppentett adjuvátlan Luna Experience kontaktszögének mérése

4.7. A növényminták szermaradék mérése

A mezei aszat levelek és az almatermések esetén a szabványos QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) mintaelőkészítési módszert (MSZ EN 15662) használtam és az Élelmiszertudományi Intézetben fejlesztett UHPLC-MS/MS validált analitikai módszerrel végeztem el a szermaradék koncentrációk meghatározását. Ez utóbbi esetben a kromatográfiás időt a feladathoz mérten rövidítettük.

A mintaelőkészítés előtt minden tételhez kimértem magnézium-szulfátból 4 g-ot csónakba és 900 mg-ot 15 ml-s PTFE mintatartó edénybe, PSA-ból (primary-secondary amine) 150 mg-ot csónakba és 2,5 gramm nátrium sókeveréket (összetétele: 1 g NaCl, 1 g trinátrium-citrát és 0,5 g dinátrium-hidrogén-citrát). A növénymintákat homogenizáltam és feliratozott

zárható műanyag zacskóba raktam. Ezután feliratoztam a zacskókhoz tartozó 50 ml-s és 15 ml-s PTFE mintatartó edényeket. Minden homogenizált darálékból 10,0 grammot kimértem az 50 ml-s PTFE mintatartó edényekbe. Hozzáadtam 100 µL, 50 µg/ml koncentrációjú TPP-t (trifenil-foszfát) és 10 ml ACN-t (acetonitril). Egyperces intenzív rázás után hozzáadtam a 4 g MgSO₂-t és a 2,5 g nátrium sókeveréket. Eredményként az exoterm reakció miatt hő szabadult fel. Újabb egyperces rázás után 5 percig 6000 RPM fordulattal lecentrifugáltam. Utána 6 ml felülúszót átpipettáztam a 15 ml PTFE mintatartó edényekbe, ami előre fel volt címkézve és amiben benne volt az előre kimért 900 mg MgSO₂. Hozzáadtam a 150 mg PSA-t. Fél perc intenzív rázás után lecentrifugáltam ugyanazon fordulatszámon és ugyan annyi ideig, mint az előzőekben. 4 ml felülúszót átpipettáztam címkézett viálokba, majd egy éjszakára -80°C-os fagyasztóba helyeztem. Másnap szobahőmérsékletűre felmelegítettem a mintákat, vortexeltem és kisebb, 2 ml-s viálokba 200 µL-t kipipettáztam, adtam hozzá 300 µL ACN-t és 500 µL ioncserélt vizet. Ismét homogenizáltam a mintákat és fecskendőre helyezhető mikroszűrővel leszűrtem őket.

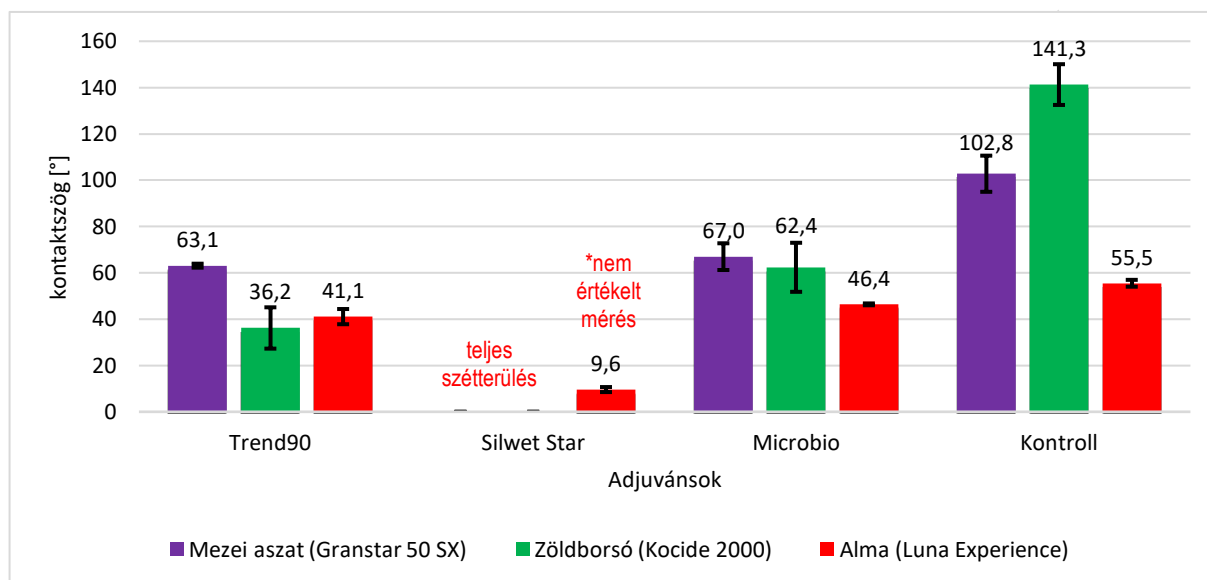
Zöldborsóban a szermaradék analitikai mérésekhez szintén az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszéken validált, multielemanalitikai mérés technikát használtam. A célkomponens a réz volt, melyet nedves roncsolást követő ICP-OES módszerrel határoztam meg. A kezelt növényekből feliratozott zacskókba mintát gyűjtöttem (4 párhuzamos). Még aznap számozott petricsészékbe raktam és lemértem őket friss, nedves állapotukban. Szárítógépben 105°C-on 3 és fél órán keresztül szárítottam, majd lemértem ismételten a tömegüket. A mintákat kávédarálóval homogenizáltam és zárható műanyag zacskókba helyeztem. A mintákból 0,5 g-ot kimértünk és 3 ml desztillált vízzel 30 percig nedvesítettük, ezután hozzáadtunk 5 ml nagy tisztaságú cc. HNO₃-t és egy éjszakát állni hagytuk. Másnap reggel 3 ml H₂O₂-t adtunk a mintákat tartalmazó teflon csövekhez. A minták feltárása Milestone Ethos Up mikrohullámú roncsolórendszerben nyomásálló teflonbombákban történt. A roncsolóprogram különböző fázisokat tartalmaz. A hőmérsékletet 6 perces időközönként emeltük, először 75°C-ra, utána 125°C-ra, majd 200°C-ra, végül 15 percre 200°C-on tartottuk. Miután a minták 40°C alá hűltek 25 ml desztillált vizet adtunk hozzá és 50 ml-s PTFE mintatartó edénybe átöntöttük a folyadékokat. A teflonbombákat 2x átmostuk desztillált vízzel és a mintatartó edényeket jelre töltöttük.

5. EREDMÉNYEK

5.1. Nedvesedés vizsgálatok módszerei

5.1.1. Statikus ülőcsepp módszer

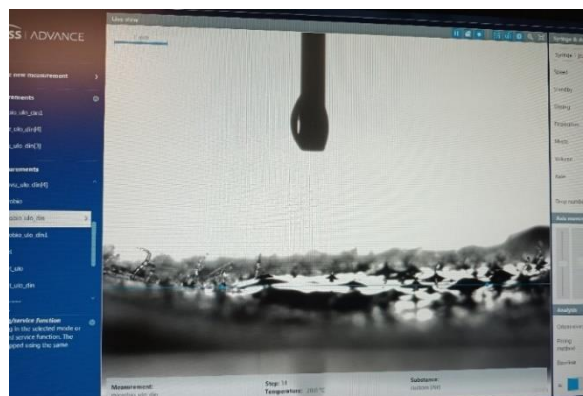
A statikus ülőcsepp módszer a legegyszerűbb mérés technika a nedvesedés makroszkópikus jellemzésére. A vizsgálathoz a növényi felületeket közvetlenül csöppentettük az elkészített permetlevekkel, majd kontaktszöget mértünk.



23.ábra: Statikus kontaktszög értékek a különböző növényvédő szerrel kezelt növényi felületeken

A mérés alapján elmondható, hogy a kontrollhoz képest mindhárom adjuváns csökkentette a folyadék-szilárd peremszöget: legkevésbé a Microbio ($46,4^{\circ}$ - $67,0^{\circ}$ között), közepes mértékben a Trend 90 (ahol $36,5^{\circ}$ - $63,1^{\circ}$ között adódott), legalacsonyabb kontaktszög a Silwet Star esetén alakult ki. A 23. ábra bemutatja, hogy a Silwet Star-ral adjuvált növényvédő szerek mezei aszat és zöldborsó levél esetén teljes szétterülést mutattak, ezáltal kontaktszög nem alakult ki. Az alma terméshéján bár nagyon kicsiny kontaktszög adódott, a párhuzamos mérések eredményeit kevésbé tartjuk megbízhatónak, mivel a szofver nem tudta ráilleszteni a határfelületre az érintő szárat megfelelően, ezért azok értékelését nem tekintjük validnak.

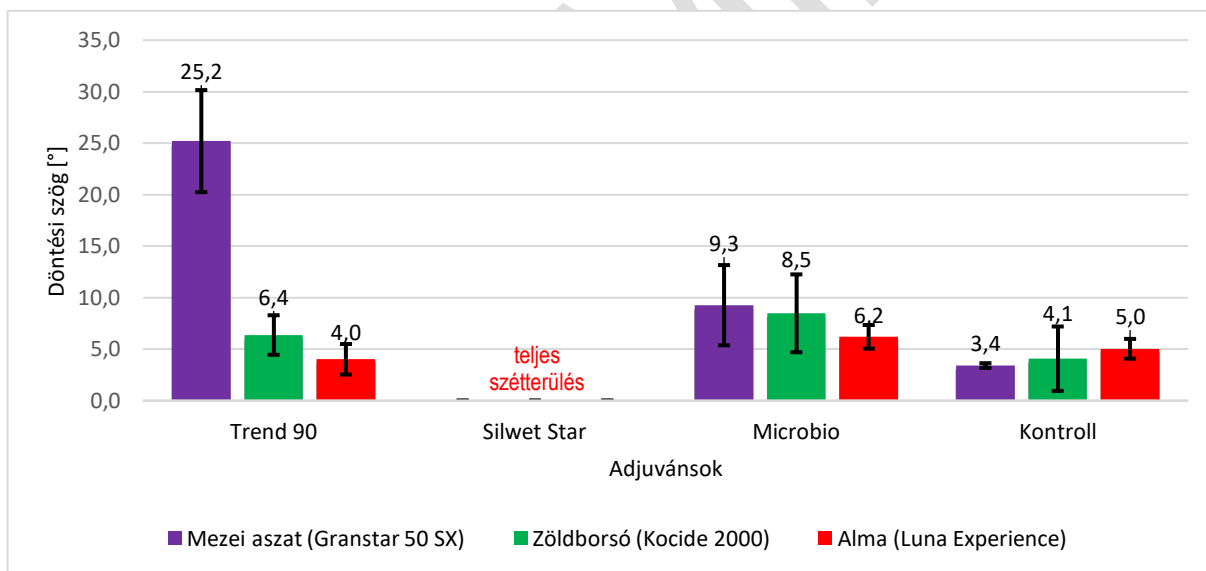
Ezzel a mérés technikával a növényi felületek különbözősége nem fejezhető ki, leginkább azért sem, mert a Silwet Star esetén nincs mérési adat. A módszerrel bár vizualizálható a nedvesedési folyamat, látható az adjuvások szétterülést fokozó hatása, de a módszer fontos hiányossága, hogy szupernedvesítő tenzidek esetén nem alkalmazható (24. ábra).



24.ábra: Mezei aszat levelére cseppentett Silwet Star-ral adjuvált Granstar 50 SX teljesen szétterült

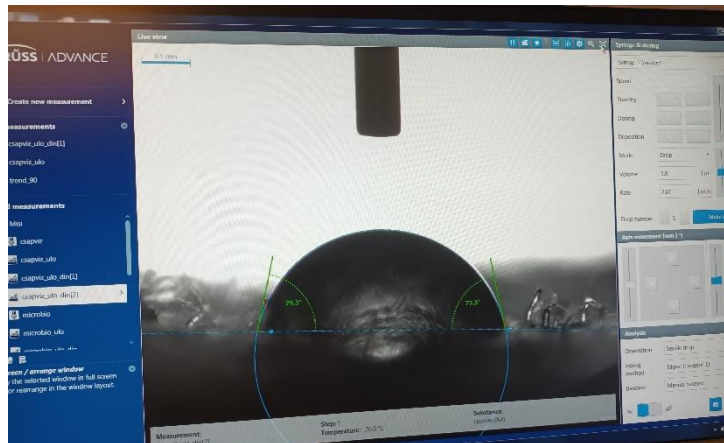
5.1.2. Döntési szög meghatározása

A permetszerek felületen való megtapadása jól reprezentálható a dinamikus kontaktszögmérési módszerrel meghatározott döntési szögekkel (SA) (25. ábra). Számos irodalmi adat utal arra, hogy ez a paraméter a felületek fizikai egyenetlenségeiről ad információt, amit néhány szerző cáfol (Law és Zhao, 2016).



25.ábra: Döntési szög értékek változása adjuvások hozzáadásával

Kétségtelenül a mérési adatainkból is látszik, hogy annak ellenére, hogy a mezei aszat felülete a leginkább hidrofíl (5.1.3.1. fejezet eredményei), valamint felületi energiája is magasabb (SFE) a társainál (5.1.3.1. fejezet eredményei), mégis a döntési szög az adjuvált permetlé esetén a legmagasabbnak adódott. Kiemelkedő tapadást mutat a Trend 90-nel adjuvált készítmény a mezei aszaton.



26.ábra: A mezei aszat levelén található szőrök befolyása a döntési szögekre

A legnagyobb döntési szög azt jelenti, hogy még a meredeken tartott (jelen esetben 25°) levélfelületről sem gördül le az adjuvált csepp. Ez a megfigyelés összefüggésben lehet az aszatlevél szőrös felületével, azaz alátámasztja azt a megállapítást, miszerint a döntési szög összefüggésbe hozható a felület fizikai egyenetlenségével.

A tapadás feltehetően a tenzidek – ezen belül is leginkább a Trend 90 típusú - jelenlétének köszönhető, hiszen a kontroll esetén (adjuváns nélkül) a döntési szög sokkal kisebb. Fontos hangsúlyozni azonban, hogy - hasonlóan a statikus mérés technikához - ennél a módszernél is hátránnyként jelentkezik a szupernedvesítő adalékanyagok vizsgálatának lehetetlensége. Ez esetben az almán sem sikerült kontaktszöget kialakítanunk. Emiatt véleményünk szerint ez a technika sem alkalmas a növényvédelmi gyakorlat nedvesedési folyamatainak jellemzésére.

5.1.3. Fowkes módszer: a nedvesedés számítása felületkémiai mérések alapján

Az előző két technika hátrányait hivatott nélkülözni a nedvesedés számításán alapuló ún. Fowkes-módszer. Ez esetben a nedvesedést, azaz a szétterülési együtthatót (S) a (i) szilárd, valamint a (ii) folyadék határfelületek mérései alapján számoljuk. Ezek az előzetes mérési adatok azt is szolgálják, hogy külön-külön a két fázis (mint szilárd és folyadék) felületkémiaiailag jellemezhető.

5.1.3.1.A növényi minták felületkémi vizsgálat

A vizsgálatomba vont növényi minták (mezei aszat levél, zöldborsó levél, alma gyümölcshéja) felületkémi tulajdonságai eltérőek, hiszen az őket borító viaszréteg vastagsága és összetétele is különbözik. Ezt mutathatjuk ki az alábbi paraméterek segítségével.

- Felületi energia (SFE): ez a paraméter a szilárd felület felületi feszültsége.
- Hidrofil/hidrofób tulajdonság: általánosan elfogadott konszenzus, hogy ha a felületen a víz kontaktszöge 90° -nál nagyobb, akkor hidrofóbnak, ha 90° -nál kisebb akkor hidrofilnek tekintendő.
- Poláris/apoláris karakter: ezzel a megjelöléssel a legkülső monomolekuláris réteget jellemezzük, mely a másodlagos kölcsönhatási lehetőségekre – mint dipól-dipól kölcsönhatás és diszperziós kölcsönhatás – hivatott utalni.

A méréseket víz és dijód-metán oldószerek növényi felületekre történő cseppentésével, és a kialakult statikus kontaktszögek mérési eredményekből szoftveresen számoltattuk (2. táblázat).

2.táblázat: A szilárd felületek felületkémi tulajdonságai

Növényi felület	Víz kontaktszöge [°] + (szórás)	Dijód-metán kontaktszöge [°] + (szórás)	Polár tényező [mN/m] (polár%)	Diszperz tényező [mN/m]	SFE érték [mN/m]
Mezei aszat levél	72,4 (8,2)	46,0 (7,2)	7,3 (16,58)	36,5	43,7
Zöldborsó levél	145,7 (7,8)	85,4 (22,7)	2,7 (15,25)	14,8	17,5
Alma terméshéj	99,5 (7,3)	68,4 (6,2)	1,1 (4,58)	23,8	24,9

SFE=felület szabad energiája

Méréseink alapján elmondható, hogy a mezei aszat hidrofil, az alma terméshéja kissé hidrofób, a zöldborsó levele nagyon erősen hidrofób felületek. Mindhárom esetben a szilárd felületek feszültségének diszperz hozzájárulása magasabb a polárhoz képest, tehát a felületeink apolárisnak mondhatók. Az eddigiek és az SFE érték alapján elmondható, hogy a három felület közül a legkisebb energiájú felület a borsóé.

5.1.3.2.A permetlevek felületkémiai jellemzése

A felületnedvesedést tapadásfokozó adjuvánsokkal elő lehet segíteni. Ezek az adjuvánsok tenzideket tartalmaznak, kémiaiilag többfélék, ezáltal a felületi feszültség csökkentő képességeik különböznek. Méréseink során függőcsepp módszerrel meghatároztuk a permetlevek felületi feszültségét és gyantára csepegtetve ülőcsepp módszerrel a polár/diszperz hozzájárulásuk mértékét. Eredményeinket az 3. táblázatban mutatjuk be.

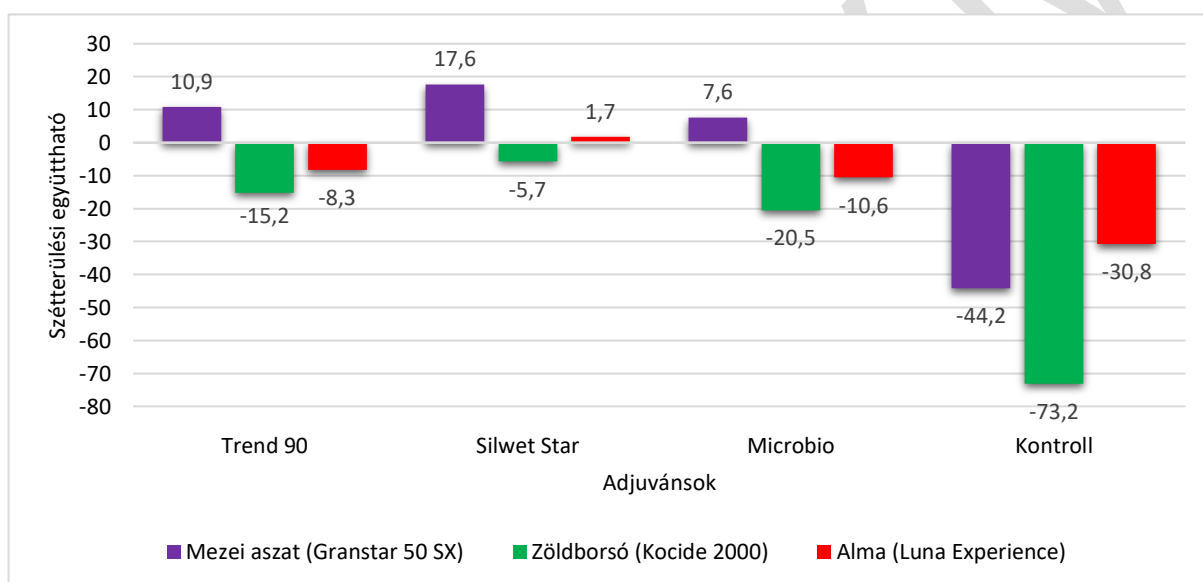
Ez alapján elmondható, hogy felületaktív adjuváns nélkül a Luna Experience permetlé felületi feszültsége alacsonyabb, a Kocide 2000 és Granstar 50 SX készítményeké pedig a vízhez hasonló, azaz magas. Ez feltehetően a Luna Experience készítmény részeként alkalmazott formulálási segédanyagoknak köszönhető. Az adjuvánsok közül mindhárom csökkentette a permetlevek felületi feszültségét, méghozzá egy jellemző értékig, függetlenül a növényvédő szertől. A legalacsonyabb értéket (23mN/m) a Silwet Star adjuváns segítségével lehetett elérni. Az adjuvánsok minden esetben erősen a diszperz tényező irányába mozdították el a felületi feszültséget, ennek mértéke szintén a Silwet Star esetében volt a legnagyobb.

3.táblázat: Permetlevek felületi feszültsége és polár/diszperz hozzájárulásuk

Növényvédő szer	Adjuváns nélküli (kontroll) permetlé γ_L [mN/m]	Trend 90-nel adjuvált permetlé γ_L [mN/m]	Silwet Star-ral adjuvált permetlé γ_L [mN/m]	Microbio-val adjuvált permetlé γ_L [mN/m]	Adjuváns nélküli (kontroll) permetlé polár/diszperz hozzájárulása (polár%)	Trend 90-nel adjuvált permetlé polár/diszperz hozzájárulása (polár%)	Silwet Star-ral adjuvált permetlé polár/diszperz hozzájárulása (polár%)	Microbio-val adjuvált permetlé polár/diszperz hozzájárulása (polár%)
Granstar 50 SX	72,3	31,4	22,5	33,3	43,4/29,0 (59,94)	7,8/23,7 (24,76)	2,7/19,7 (12,05)	12,4/20,9 (37,24)
Kocide 2000	67,5	30,7	22,5	34,7	38,5/29,0 (57,04)	7,0/23,6 (22,88)	1,5/21,0 (6,67)	8,8/25,9 (25,36)
Luna Experience	44,9	29,7	23,1	32,4	18,8/26,1 (41,87)	8,5/21,1 (28,72)	1,2/21,9 (5,19)	8,0/24,4 (24,69)

5.1.3.3. Nedvesedés számolása

A fenti adatok felhasználásával a szétterülési koefficiens az $S = W_{\text{adhézió}} - 2 \cdot \gamma_L$ egyenlet segítségével számolható. Ez az adat a felület permetlé-borítottságát mutatja meg, azaz a nedvesedés mértékét. Ha az S érték pozitív, akkor – irodalmi ismereteink alapján – teljes szétterülés valósul meg, azaz a permetcsepp a felületen egy vékony film formájában szétterül. A növényi levél esetén felmerülhet az a kérdés, hogy vajon a szétterüléssel együtt lefolyik a permetlé a levélről, vagy valóban „tapadásfokozás” történik. Az S értékek alakulását az 27. ábrán mutatjuk be.



27.ábra: Adjuvált permetszerek szétterülési együtthatóinak kiszámolása Fowkes-módszerrel

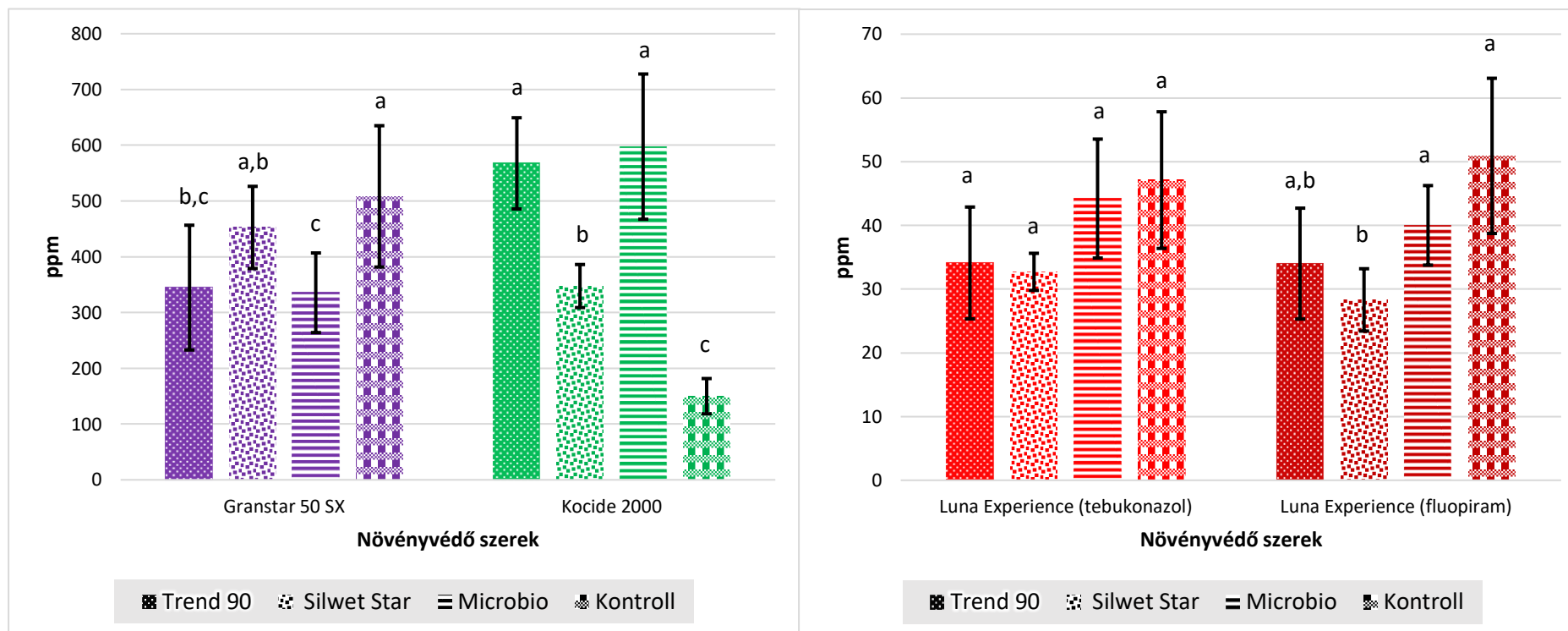
Az ábra alapján megállapítható, hogy adjuválás nélkül a teljes szétterülés nem valósul meg, azaz kontaktszöggel jellemezhető a nedvesedés. Érdekes jelenség, hogy mindhárom típusú adjuváns a mezei aszat esetében teljes szétterülés eredményét mutatta. Erre talán az lehet a magyarázat, hogy az aszatlevél hidrofíl, a tenzidek által okozott felületi feszültség csökkentés túlságosan nedvesítővé tette a folyadékfázisokat, ezáltal azok – függetlenül, hogy „szuperszétterítők” vagy sem - teljes szétterülést eredményeztek. Borsó esetében ellentétes jelenséget látnunk. A borsó apoláris, hidrofób felülete nehezen nedvesíthető, bár a tenzidek sokat segítettek ebben. Leginkább a Silwet Star növelte a csepp szétterülésének kalkulált mértékét, mely „szuperszétterítő” képessége ezúton is bizonyítást nyert. Azonban fontos látnunk, hogy még ez utóbbi adjuváns sem eredményezett teljes szétterülést a számítások alapján.

Alma esetében a teljes szétterülést csupán a Silwet Star adjuválása tudta előrejelezni, a többi adjuváns jelentősen szétterülő, de még kontakt cseppalakot vetít előre. További kérdésként fogalmazódott meg bennünk, hogy vajon ez a szétterülés növényvédelmi szempontból előnyös-e, vagyis tényleg „tapadásfokozást” jelent-e. Erre a beszáradást követő szermaradék koncentráció mérésével tudunk objektíven válaszolni.

A számolós módszer eredményei számos ponton eltérést mutattak a statikus ülőcsepp módszerével kapott eredményekhez képest. A statikus módszer a szupernedvesítő tulajdonságú Silwet Star esetén nem volt használható, míg a számolós módszer igen. A számolás alapján a Silwet Star-ral adjuvált permetlevelek – annak ellenére, hogy ezek felületi feszültsége egységesen 22-23 mN/m értéket mutattak – a növényi felületről függően nedvesíteni tudtak. Például az apoláris, hidrofób borsólevél esetén definiált nagyságú, számított kontaktszög alakul ki, míg almánál és a mezei aszatnál teljes szétterülést mutatott a számított adat. Ami az adjuvánsok nedvesítést elősegítő tulajdonságát illeti elmondható, hogy a statikus ülőcsepp módszernél tapasztalt sorrend – miszerint a Trend 90 jobban nedvesít, mint a Microbio, és a Silwet Star a leginkább nedvesítő – összhangban volt a számítós módszernél tapasztalt eredménnyel. A 27. ábrán ugyanis látható, hogy a Trend 90 esetén számítással kapott „S” értékek magasabbak lettek mindhárom kultúra-növényvédő szer párosításnál, mint a Microbio értékei, a legmagasabbak a Silwet Star adjuválásával voltak. A szupernedvesítő adjuváns esetén tapasztalt hiányosság miatt összességében elmondható, hogy a Fowkes-féle számításon alapuló módszer lehet a választandó technika egy permetlé növényi felületet nedvesítő tulajdonságának vizsgálatára.

További kérdésként fogalmazódott meg bennünk, hogy vajon a teljes szétterülés, melyet bizonyos adjuvánsok okoznak, növényvédelmi szempontból előnyös-e, vagyis tényleg „tapadásfokozást” jelent-e a gyakorlatban. Erre a beszáradást követő szermaradék koncentráció mérésével tudunk objektíven válaszolni.

5.1.4. Szermaradékvizsgálatok eredménye



28.ábra: Szermaradéértékek a használt adjuvánsok függvényében és szignifikancia különbségek

A szermaradék koncentrációk számadatai rendkívül érdekes és meglepő eredményt hoztak. Fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy a szermaradékmérések minden kezelt minta esetén legalább 4 párhuzamos mérés eredményei és a mérések szabványos, validált analitikai módszerrel történtek. Az adjuvánsok igazán „tapadásfokozó” hatását a borsónál tapasztaltuk. A réztartalmú gombaölő szer adjuválás nélkül szignifikánsan alacsonyabb rézkoncentrációt eredményezett a levélen beszáradás után. Bármely felületaktív adjuváns javított a permetlé-borítottságon, hiszen növelte a szermaradék koncentrációt. Ezek az eredmények összhangban vannak a számítási módszerrel, miszerint az „S” értékek borsó esetén mindhárom adjuvánssal nőttek, bár negatív tartományban maradtak, amely azt jelenti, hogy kontaktszög alakult ki a folyadék és a szilárd fázisok között. Az adjuvánsok közül leghatásosabb e tekintetben a Microbio és a Trend 90 volt. Érdekes, hogy a „szuperszétterítő” tulajdonságú Silwet Star-ral adjuvált kezelés ezektől szignifikánsan kisebb koncentrációt hagyott a levélen. Az adjuvánsok hatását a levél erős apoláris és hidrofób karakterével tudjuk magyarázni, mely a korábbi méréseink alapján kiderült. A vízta-szító réteg vizes eleggyel alig nedvesíthető, a magas cseppek nagyobb eséllyel gurulnak le a felületről. Ez az oka az alacsony szermaradék értéknek a kontroll kezelésnél. A tenzidek mindannyian javítottak a nedvesítésen. A cseppalakot szétterítették, ezáltal növelték a nedvesített felületet. A Silwet Star kisebb hatásának véleményünk szerint az lehet az oka, hogy már-már olyan mértékben szétterítette a cseppeket, hogy azok egy része lefolyt a levélről. Feltételezésünk szerint a „szuperszétterítő” tulajdonság miatt a cseppek olyannyira kiszélesednek a borsó levelén, hogy vékonyságuk okán beszáradás után kevesebb szermaradékot eredményeztek a felületen, mint a hagyományos tenzid társaik. A statikus módszerrel tapasztaltuk is a valódi cseppalakot: mérhetetlennek adódott. Azonban az a meglátásunk, hogy teljes szétterülésről – azaz a filmszerű bevonat kialakulása a levélen – még a Silwet Star esetén sem beszélünk a zöldborsónál, hiszen az „S” érték továbbra is negatív, melyet a szermaradék koncentrációban bekövetkező növekedés (kontrollhoz képest) is alátámaszt. Összességében elmondható, hogy a nagyon apoláris és hidrofób felületű zöldborsólevélen az adjuvánsok használata pozitív hatással bír a szermaradék koncentrációra. A zöldborsóval ellentétben a hidrofíl felületű, de szőrös aszatlevélen a szermaradék eredmények másként alakultak. A tenzidek közül egyik sem segítette a „tapadást”, azaz a tenzidek hatására csökkent a szermaradék koncentráció. Ez a megá-lapítás szintén összhangban van a számítási módszernél kapott eredménnyel, miszerint az adjuválás a mezei aszat esetében mindig pozitív „S” értéket eredményezett. Ezáltal feltételezésünk szerint a teljes szétterülés állapota következett be mindhárom adjuváns esetén, azaz vékony, filmszerű bevonat keletkezett a levélen. Bár az adjuvánsok hatásainak összehasonlításánál ez az összhang már nem mondható el. A szermaradék adatok alapján a Microbio és a Trend 90

esetén volt szignifikáns a csökkenés, a Silwet Star-nál a csökkenés mértéke nem volt szignifikáns. A számításos módszer alapján azonban a legnagyobb szétterülés a Silwet Star-ral lett volna várható. Bizonyára az erősen szőrös levélfelület befolyásolta a csepp gördülését, valamint a szisztemizáció is beleszólhatott ebbe a folyamatba (a tribenuron-metil felszívódó hatóanyag).

Alma esetében a fenti, aszalnál tapasztalt jelenség látható: adjuválással a szermaradék koncentráció csökkent. A különbség bár szemmel látható, de a szignifikancia-vizsgálat csak fluopiram hatóanyagnál a Silwet Star és a Trend 90 esetén mutatott eltérést. Ezek a mért adatok nincsenek összhangban a Fowkes-féle számításos módszer eredményeivel, miszerint alma esetén az adjuvánsok közül csak a Silwet Star mutatott pozitív „S” értéket, ezáltal ott várható teljes szétterülés. A többi esetben kontaktust vártunk. Ennek ellenére egyik adjuválás sem okozott igazi „tapadást”. Alma gyümölcs permetezési gyakorlat során extrém helyzetű felületet kell borítanunk, amely sokszor teljesen függőleges. Ez lehet az oka annak, hogy még kontaktus esetén is bekövetkezett a permetlé megfolyása a kiszélesedő cseppek okán.

5.2. Mezei aszat gyomirtásának morfológiai megnyilvánulása

Biológiai hatástani vizsgálatot a rozs növényvédelmére használt Granstar 50 SX esetében tudtam elvégezni. Ebben a kísérletben a felületkémi és a szermaradékmérések mellett 3 héten keresztül azt is néztem, hogy a gyomirtásra kijelölt mezei aszat (*C. arvense*) növényeken milyen külső változások tapasztalhatók a kezeléseket után. A változásokat a 29.-32. ábra mutatja. Megállapíthatjuk, hogy a rozstáblánkon a mezei aszat gyomirtása sikeres volt.



29.ábra: Granstar 50 SX kezelés hatása *Cirsium arvense* növényen



30.ábra: Granstar 50 SX + Trend 90 kezelés hatása *Cirsium arvense* növényen



31.ábra: Granstar 50 SX + Silwet Star kezelés hatása *Cirsium arvense* növényen



32.ábra: Granstar 50 SX + Microbio kezelés hatása *Cirsium arvense* növényen

A mezei aszat külső változásáról kijelenthető, hogy a permetlevelek egyik keveréke sem pusztította el a célszervezeteket, viszont a hajtáscsúcsnál klorofilhiánytüneteket okozott. Ez megakadályozta a növényeket a további növekedésben és végül a rozs növekedésével beárnyékolta a gyomokat. Ezzel megszűnt a két faj között a kompetíció. Az ábrák alapján elmondható, hogy a Granstar 50 SX -el kombinált adjuvánsok által kifejtett hatások között megjelenésbeli különbség nem jelentkezett.

6. KÖVETKEZTETÉSEK

A kontakt nedvesedés tanulmányozására diplomamunkám során háromféle mérés technikát használtam: (i) a statikus kontaktszög mérést, a (ii) gördülő szög meghatározást és a (iii) Fowkes-féle számításos módszert, mely utóbbi az intermolekuláris kölcsönhatások alapján írja le a nedvesedési folyamatokat. A három módszer közül legalkalmasabbnak a legutóbbit tartjuk a nedvesedési folyamatok számszerűsítésére, mert sem a statikus, sem a dinamikus módszerrel nem alakult ki kontaktszög a „szupernedvesítő” Silwet Star adjuváns használatakor. A Fowkes-féle számításos módszer eredményei többé-kevésbé egyezést mutattak a permetezést követő beszáradáskor mért szermaradék koncentrációkkal.

A felületaktív hatóanyagot tartalmazó adjuvánsok jelentősen lecsökkentették a permetlevek felületi feszültségét, legnagyobb csökkentést a „szupernedvesítő” Silwet Star eredményezte. A felületi feszültség értékek egységesen alakultak, függetlenül a permetszertől, melyhez kevertük őket. Az adjuvánsok minden esetben jelentősen növelték a permetlé felületi feszültségének diszperz tagját, tehát hozzájárultak a kontaktus során kialakuló diszperziós kölcsönhatások számának növekedéséhez.

A kísérletben alkalmazott háromféle növényi felszín felületkémiailag jelentősen különbözik: leginkább apoláris és hidrofób a borsólevél felszíne, az alma terméshéja gyengén hidrofób, míg az aszat levele hidrofilnek adódott a méréseink során. Az aszat felületén azonban szőrök vannak, melyek befolyásolják a permetlé tapadását.

Az adjuválás a legtöbb esetben szignifikáns változást idézett elő a permetezési kezelés utáni szermaradék koncentrációkban. Az apoláris és erősen hidrofób borsólevél esetében az adjuválás segített a permetszer megtapadásában, ezáltal igazi „tapadásfokozás” történt. A másik két felület esetében ugyanez nem mondható el, mind a hidrofil aszatnál, mind a gyengén hidrofób almatermésnél kevesebb szermaradékot eredményezett az adjuvánsok használata. A csökkenés minden esetben látható volt, három alkalommal sikerült szignifikáns csökkenést mérnünk.

A szermaradék koncentráció a legfontosabb objektív adat a növényvédelmi kezelés hatásosságát illetően. Amennyiben a hatóanyag koncentrációja a növényben vagy a növényen nagyobb, biztosan hatásosabb lesz a kezelés, mint ha kevesebb volna. A dózis betartása a rezisztencia lassítása érdekében nagyon fontos, miáltal a szubletális dózisban végzett kezelés mindenképpen kerülendő. Kísérleteim eredményei alapján az látszik, hogy bizonyos helyzetben (feltételezésünk szerint, amikor a növényi felület hidrofóbicitása nem kifejezett) a

„tapadásfokozó” adjuvánsok épp ellenkező hatást érnek el, mint szeretnénk. Az alacsonyabb szermaradék koncentráció pedig azt is jelenti, hogy a hiányzó anyagmennyiség a célfelület helyett a környezetbe kerül, feleslegesen szennyezve azt.

Témavezetőim és az én részemről is sürgető igényként fogalmaz meg a dolgozatomban tapasztalt eredmények szakmai megvitatása, a felmerült kérdések mielőbbi pontos és precíz ismételt kivizsgálása, ezáltal a felületaktív adjuvánsok szerepének tisztázása a növényvédelmi gyakorlatban.

Varga Mihály

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban elsőként foglalkoztam széleskörűen a MATE-n olyan felületkémiai módszerekkel, melyek a növényvédelemben fontos nedvesedés jelenségét vizsgálják. Szintén elsőként alkalmaztam összekapcsoltan a szermaradék méréstechnikát a felületkémiai vizsgálatokkal, és ezzel igyekeztem közelebbről megismerni a nedvesedési folyamatok hátterét.

A felületkémiai módszerek közül a Fowkes-féle intermolekuláris megközelítésen alapuló számításos módszert javaslom a jövőben a gyakorlati növényvédelem nedvesedéssel összefüggő kérdéseinek vizsgálatára alkalmazni. Szermaradék adatok tekintetében eredményeim alapján az a megállapítás tehető, hogy a felületaktív adjuvánsok csupán az erősen hidrofób és apoláris – azaz nagyon nehezen nedvesíthető – borsólevél esetén bizonyultak valóban hatásfokozónak. Amennyiben ezek a segédanyagok – kiemelten a „szupernedvesítő” Silwet Star adjuvánst - hidrofilebb növényi felületre kerülnek, feltételezésünk szerint olyannyira lecsökkentik a permetszer felületi feszültségét, hogy az már vékony filmréteggént bevonja a levelet és ezáltal a felesleges permetlé (a hatóanyaggal együtt) lefolyik a felületről. Ez a folyamat „tapadásfokozás” helyett alacsonyabb növényvédelmi hatékonyságot eredményezhet. A kísérletemben tapasztalt következtetések mielőbbi ismételt vizsgálatát és szakmai megvitatását javaslom.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom két konzulensemnek, **Marczika Andrásné dr. Sörös Csillának**, aki lelkiismeretes munkájával, szakértelmével, ösztönzésével és belém vett hitével segítette munkámat, valamint **Dr. Szabó Árpádnak**, aki segítséget nyújtott a permetezések megtervezésében és helyet biztosított azok megvalósítására. Szeretném megköszönni **Jókainé dr. Szatura Zsuzsának** a réz mérésében nyújtott segítségét, valamint **dr. Kónya Évának** a roncsolásos mintaelőkészítést. Továbbá szeretném megköszönni **Dohy Dénes**, biomérnöknek, a felületkémi vizsgálatok során nyújtott segítségét, **Kovács Lilla** növényorvos hallgatónak a zöldborsó nedves roncsolásakor nyújtott segítségét, valamint **Nyitrai Rékának** a permetezésekben, mintavételekben és a képek elkészítésében való közreműködését, és mindazoknak, akik dolgozatom írásában segítségemre voltak. Mindannyiuknak hálásan köszönöm az odaadó munkát és azt, hogy időt és energiát fektettek dolgozatom sikeréért.

9. IRODALOMJEGYZÉK

1. C.L. FOY, D.W. PRITCHARD. 1996. Pesticides formulation and adjuvant technology. CRC Press LLC. p. 258.-269.
2. DR. G. TÓTH M. 2001. Gyümölcsészet (második bővített kiadás). Nyíregyháza. Primom Vállalkozásélénkítő Alapítvány p. 52.
3. DR. NAGY J. 2000. A zöldborsó. Budapest. Dinasztia Kiadó. p. 13.-20.
4. EXTRAND CW. MOON SI. 2010. When sessile drop are no longer small: transitions from spherical to fully flattened. Langmuir. 25: 11815.–11822.
5. FMC-Agro Hungary Kft. 2022. Növényvédelmi termékkatalógus. p. 87.
6. J.-L. SALAGER. 2002. Surfactants types and uses, Laboratory of formulation, interfaces rheology and processes, University of Los Andes, version 2, elektronikus jegyzet, <http://www.nanoparticles.org/pdf/Salager-E300A.pdf>
7. L. M. LANDER, L. M. SIEWIERSKI, W. J. BRITTAIN, E. A. VOGLER. 1993. A systematic comparison of contact angle methods. Langmuir. 8 (9): 2237.-2239.
8. LAW KY., ZHAO H. 2016. Surface wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals. Springer. p. 11.-13.
9. M.J. GIMENES, H. ZHU, C.G. RAETANO, R.B. OLIVEIRA. 2013. Dispersion and evaporation of droplets amended with adjuvants on soybeans. Crop Protection p. 84.-90.
10. PATZKÓ Á. 2010. A kolloidika alapjai. Szeged. Szegedi Egyetemi Kiadó. p. 11.
11. SAMUEL B, ZHAO H, LAW KY. 2011. Study of wetting and adhesion interactions between water and various polymer and superhydrophobic surfaces. The Journal of Physical Chemistry. C 115: 14852.–14861.
12. SHUTTLEWORTH R., BAILEY GJ. (1948) The spreading of a liquid over a rough surface. Discuss Faraday Soc 3: 16.–22.
13. SÖRÖS CS. 2019. Növényvédelmi kémia és toxikológia. Typotex eKiadó. p. 79.
14. SZEKRÉNYESY T. 2002. Kolloidika I. Budapest. Műegyetem Kiadó. p. 8.
15. TÓTH M. 1995. Fajtahasználat p. 37-78. in: GONDA I. (szerk.): Intenzív almatermesztés. Nyíregyháza. Primom Kiadó.
16. W. DENG, Q. YANG, H. JIAO, Y. ZHANG, X. LI, M. ZHENG. 2016. Cross-resistance pattern to four AHAS-inhibiting herbicides of tribenuron-methyl-resistant flaxweed (*Descurainia sophia*) conferred by Asp-376-Glu mutation in AHAS. Journal of Integrative Agriculture 2016, 15(11) p. 2563.-2570.
17. WOLFRAM E. 1971. Kontakt nedvesedés. Akadémiai Kiadó. Budapest.

18. ZISMAN WA. 1964. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: Fowkes F. (ed) Contact angle, wettability, and adhesion, advances in chemistry. American Chemical Society, Washington, DC, p. 1.–51.
19. E. PAPIEROWSKA, S. SZPORAK-WASILEWSKA, J. SZEWIŃSKA, J. SZATYŁOWICZ, G. DEBAENE, M. UTRATNA. 2018. Contact angle measurements and water drop behavior on leaf surface for several deciduous shrub and tree species from a temperate zone. SpringerLink. <https://link.springer.com/>

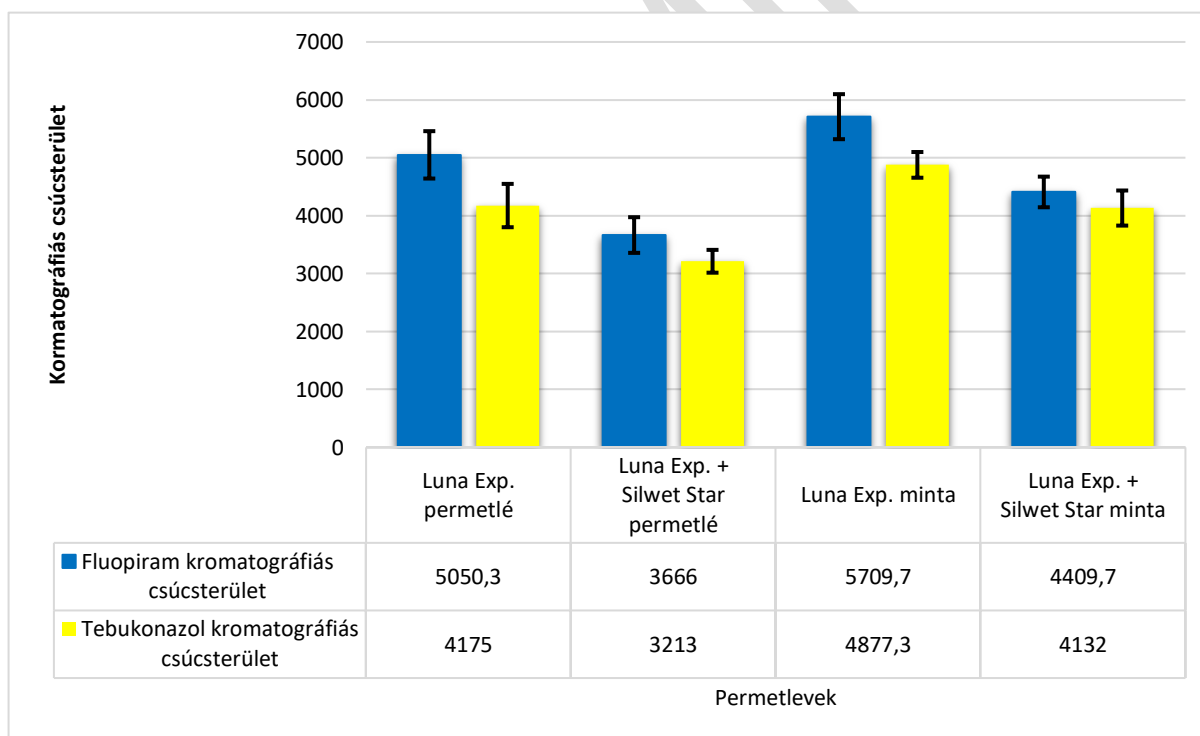
9.1. Internetes hivatkozások

1. <https://tudasbazis.sulinet.hu/hu/szakkepzes/gepeszet/gepeszeti-szakismeretek-1/muanyagok-ragasztasa/a-muanyagragasztas-technologiaja>
2. http://biofiz.semmelweis.hu/run/dl_t.php?id=1948&tid=79
3. <https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/>
4. <https://www.adama.com/magyarorszag/hu/products/others/microbio>
5. <https://www.google.com/maps/place/Breier+%22Szedd+magad!%22+ter%C3%BClet/@47.6595931,18.9678393,1203m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x476a7903aa3f9789:0x46993667d0d6f49b!8m2!3d47.6514566!4d18.9942903>
6. https://novenyvedoszer.nebih.gov.hu/Engedelykereso/DocumentHandler.ashx?documentId=323551828es323488224&documentName=Granstar+50+SX_eng_20100311.pdf
7. https://novenyvedoszer.nebih.gov.hu/Engedelykereso/DocumentHandler.ashx?documentId=327284346es327350803&documentName=Kocide+101+%c3%a9s+Kocide+2000_ENG_000307_R.pdf
8. https://novenyvedoszer.nebih.gov.hu/Engedelykereso/DocumentHandler.ashx?documentId=315456163es315380698&documentName=LunaExperience_eng_20141120.pdf
9. https://novenyvedoszer.nebih.gov.hu/Engedelykereso/DocumentHandler.ashx?documentId=315398465es315380675&documentName=SilwetStar_eng_20210624_pub.pdf
10. https://novenyvedoszer.nebih.gov.hu/Engedelykereso/DocumentHandler.ashx?documentId=322561756es322543910&documentName=Microbio_eng_20211206_publikus.pdf
11. https://orgprints.org/id/eprint/30989/46/mezei-aszat_hun.pdf
12. <https://www.minnesotawildflowers.info/flower/canada-thistle>
13. <https://www.macrofarm.net/novenyek/alma>

10. MELLÉKLETEK

10.1. Tenzidek hatásának vizsgálata a QuEChERS mintaelőkészítésre - utókísérlet

Érdeklődéssel tapasztaltuk, hogy borsónál és a másik két növény esetében a szermaradék adatok éppen ellenkezőleg alakultak. Ennek oka magyarázatunk szerint a hidrofób és apoláris borsólevél felszínében keresendő, azonban furcsállottuk, hogy a két feladathoz használt mérés technika éppen a mintaelőkészítésben nagyon különbözik. A QuEChERS egy ún. „lágy” mintaelőkészítési technika, egy oldószeres kivonás, melynél nem alkalmazhatunk drasztikus kezeléseket, hiszen a molekulák minőségét meg kell őriznünk. Másfelől a réz meghatározására használt elemanalitikai módszerünk teljes roncsolás végez, melyben a tenzidek is eloxidálódnak a szerves anyagokkal együtt. Fontosnak tartottuk kizárni, hogy a különbségek a mintaelőkészítésben vannak: QuEChERS során a tenzidek – felületaktivitásuk okán - esetleg csökkentik a peszticidek kinyerhetőségét. Ehhez egy utókísérletet állítottunk be, melyet a dolgozat terjedelme miatt a mellékletben teszünk közzé. Az utókísérlet során kizártuk feltételezésünket, azaz bebizonyítottuk, hogy a tenzidek nem befolyásolják egy szerves peszticid molekula kinyerhetőségét a szabványos QuEChERS mintaelőkészítés során.



33.ábra: Tenzidek hatása a QuEChERS-re: Permetlevelek UHPLC MS/MS mérése mintaelőkészítés előtt (permetlevelek) és után (minták)

Előírás szerint készítettünk permetlevelet Luna Experience növényvédő szerből 500 ml-es analitikai lombikban: 300 mg szert mértünk be a lombikba és csapvízzel jelre töltöttük. Homogenizálás után kb. 40 ml-t kivettünk az elegyből, és 5 percig rázógéppel homogenizáltuk tovább. Ez idő alatt előkészítettünk két 15 ml térfogatú centrifugacsövet, melybe pontosan 10,0 g tömegű permetlevelet

töltöttünk a fenti oldatból két párhuzamosban. Ezt követően az egyikhez 10 μL vizet, a másikhoz 10 μL Silwet Star adjuvánst adagoltunk pipettával. A két elegyet 5 percen keresztül ismét rázógéppel homogenizáltuk. Ezt követően mindkét eleggyel kezeletlen almamintát addicionáltunk, elegyenként 3-3 párhuzamos mérésben. Ezen kívül hatóanyagtartalom-meghatározást is végeztünk a két elegyből. Mindkét méréstípusnál ugyanazt a hígítási lépést alkalmaztuk: azaz 10 μL permetlevet hígítottunk 50,0 ml-re ACN:víz = 50:50 elegyében hatóanyag-meghatározás céljából, valamint 10 μL -nyi mennyiséggel addicionáltunk 10,0 g mintát (QuEChERS – 10 ml végtérfogat) és az extrakciót követően 200 μL extraktumot hígítottunk 1000 μL végtérfogatra szintén ACN:víz = 50:50 elegyében. A hatóanyagtartalom és a szermaradékmérés kromatográfiás csúcsterületeit hasonlítottuk egymáshoz (33. ábra).