


Received: 29.11.2023 / Accepted: 11.01.2024

ARTYKUŁ PRZEGLĄDOWY

Ocena użyteczności metody Bikermana do wyznaczania kątów zwilżania liści

Evaluation of the utility of the Bikerman method for determining leaf wetting angles

Mateusz Smorawski*, Henryk Ratajkiewicz 

Streszczenie

Właściwości fizykochemiczne cieczy do opryskiwania wpływają na efektywność i skuteczność zabiegów ochrony roślin. Miarą zwilżalności liści jest kąt zwilżania, którego badanie jest pomijane w rutynowo wykonywanych zabiegach ochrony roślin. Poszukując metody użytecznej do wyznaczania kąta zwilżania liści do potrzeb zabiegów ochrony roślin oceniono tę, którą Bikerman (1941) zastosował do powierzchni obiektu obserwowanego z góry. W pracy zostały przedstawione założenia metody i wynikające z nich możliwości i ograniczenia w jej zastosowaniu. Przedyskutowano wpływ właściwości liści, cieczy i kropli na kąt zwilżania. Stwierdzono, że metoda Bikermana jest odpowiednia do wyznaczania kątów zwilżania liści w szerokim zakresie właściwości fizycznych cieczy używanych w zabiegach ochrony roślin.

Słowa kluczowe: zwilżalność, adiuwant, rozlanie kropli, wielkość kropli, powierzchnia liścia

Abstract

The physico-chemical properties of the spray liquid affect the efficiency and effectiveness of crop protection treatments. A measure of leaf wettability is the wetting angle, the testing of which is neglected in routinely performed spraying. In the search for a method useful for determining leaf wetting angle for crop protection treatments, the method that Bikerman (1941) applied to the surface of the object observed from above was evaluated. The assumptions of the method and the resulting opportunities and constraints in its application are presented in this paper. The influence of leaf, liquid and droplet properties on the wetting angle was discussed. It was concluded that Bikerman's method is suitable for determining leaf wetting angles over a wide range of physical properties of liquids used in crop protection treatments.

Key words: wettability, adjuvant, droplet spreading, droplet size, leaf surface

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań
*corresponding author: mateusz.smorawski@up.poznan.pl

Wstęp / Introduction

Opryskiwanie jest od ponad stu pięćdziesięciu lat podstawowym sposobem stosowania środków ochrony roślin. Najbardziej dostrzegalny postęp dokonął się w zakresie konstrukcji opryskiwaczy, ich wyposażenia, w tym rozpylaczy i oprogramowania terminali obsługowych. Rozwój dokonał się również w sferze właściwości fizykochemicznych cieczy używanych do opryskiwania. Na tym polu badawczym powstały adiuwanty i różnorodne formy środków ochrony roślin (Woźnica i wsp. 2003; Castro i wsp. 2014). Właściwości cieczy mają istotne znaczenie, ponieważ w rezultacie opryskiwania krople cieczy mają zatrzymać się na powierzchni rośliny lub/i gleby i zwilżyć je (Zheng i wsp. 2018). Maksymalna retencja liści jest uwarunkowana wieloczynnikowo, jednak zwilżanie liści nie powinno być nadmierne, bo skutkuje wówczas ściekaniem i stratami cieczy (Zabkiewicz 2003; Nairn i wsp. 2013; Zhu i wsp. 2019). Miarą zwilżalności jest kąt zwilżania, który jest uniwersalnym parametrem wyrażającym ogół oddziaływań fizycznych pomiędzy cieczą, powierzchnią stałą oraz otaczającym gazem, najczęściej powietrzem (Young 1805; Drelich i wsp. 2020). Mimo postępu w konstrukcji aparatów do pomiaru kąta zwilżania ten parametr nie jest mierzony przez plantatorów oraz doradców. Z obserwacji własnych wynika, że ocena zwilżania traktowana jest przez praktyków pobieżnie i jest wynikiem wrażenia wizualnego obserwatora, który posługuje się bliżej niezdefiniowanymi rangami, np.: zwilża – nie zwilża, względnie umiarkowanie zwilża lub bardzo dobrze zwilża. Zmierzenie kąta daje wynik ilościowy w postaci liczby – miary stopniowej [°]. Pomiar kąta zwilżania na liściu nie jest łatwy z uwagi na jego morfologię, w tym struktury utrudniające uzyskanie odpowiednio dużej płaskiej powierzchni do naniesienia kropli (Koch i wsp. 2008). Mack (1936) zaproponował prostą metodę obliczania kąta zwilżania, która była używana również do pomiarów na roślinach. Zastosował on tradycyjną i najpowszechniejszą metodę obserwacji osadzonej kropli w ujęciu z boku – patrząc horyzontalnie. W metodzie Macka do obliczania kąta zwilżania wystarczą zaledwie dwie dane: promień podstawy styku kropli z powierzchnią (r) i wysokość czaszy (h). Mack (1936) przygotowując powyższy wzór przyjął założenie, że kąt zwilżania opisuje kroplę, której czasza jest kulista. Fogg (1947) wykorzystał tą metodę do pomiaru kąta zwilżania m.in. na pszenicy, a w Polsce, Alwin i Kubacki (1963) do pomiarów na cebuli. W praktyce pomiar kropli wykonuje się na skrawku liścia, tak aby znajdowała się ona przy jego brzegu i jej granice były dobrze widoczne. Obserwacja kropli z boku ma swoje wady, utrudniają ją: odchylenie płaszczyzny liścia od osi widzenia, wybrzuszenia, zagłębienia, trichomy i inne struktury na powierzchni liścia. Wraz ze zmniejszaniem kąta zwilżania zmniejsza się wysokość

oraz zwiększa się rozlanie oraz wzrasta trudność dostrzeżenia granic kropli, a to znacząco implikuje błąd pomiarowy (Fischer 1979).

Krople cieczy na liściach obserwuje się zazwyczaj patrząc na nie z góry. Z tej pozycji łatwo można zmierzyć średnicę rozlania kropli. Bikerman (1941) pracując nad zwilżalnością powierzchni płaskich zastosował właśnie taki sposób obserwacji kropli i przygotował równanie umożliwiające obliczenie kąta zwilżania. Sposób obserwacji i obliczenia kąta zwilżania nazywamy dalej metodą Bikermana. Przedmiotem zainteresowania jest powierzchnia liści, która z uwagi na swoje ukształtowanie i inne cechy morfologiczne może sprawiać problemy podczas obserwacji kropli z boku. Znajomość kąta zwilżania ma duże znaczenie w ochronie roślin w związku z potrzebą optymalizowania właściwości fizycznych cieczy opryskowej w stosunku do właściwości powierzchni liści roślin uprawnych i chwastów.

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania metody Bikermana (1941) do wyznaczania kąta zwilżania liści z myślą o wspomaganie decyzji o regulacji właściwości fizycznych cieczy przeznaczonych do zabiegów opryskiwania.

Metoda obliczania kąta zwilżania / Contact angle calculation method

Bikerman (1941) zaproponował równanie (1), które objaśnia zależność wiążącą kąt zwilżania ze średnicą i objętością kropli, którą postawiono na płaskiej poziomej powierzchni ciała stałego,

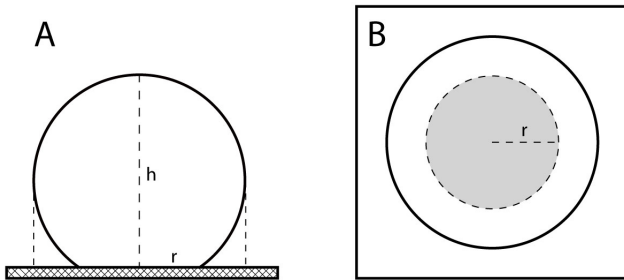
$$\frac{d^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3 \theta)} \quad (1)$$

gdzie: d jest średnicą podstawy kropli, V to objętość kropli, a θ to kąt zwilżania.

Średnicę należy rozumieć jako średnicę koła wyznaczonego granicami styku kropli z powierzchnią – tzw. linią styku kropli. Objętość kropli musi być znana, co z reguły zostaje ustalone przed jej postawieniem. Należy zwrócić uwagę na dwie inne ważne kwestie. Po pierwsze, równanie Bikermana oparte jest na założeniu, że czasza kropli jest kulista. Żeby ten warunek był spełniony badaniu można poddać tylko stosunkowo małe krople, które dzięki sile napięcia powierzchniowego zachowują kulisty kształt. Po drugie, obserwacja kropli z góry wprowadza pewne istotne ograniczenie pomiaru rozlania – poprawne wyniki uzyskuje się tylko dla kątów $\leq 90^\circ$. Wynika to z prostego faktu, iż w przypadku kąta $> 90^\circ$ średnica styku kropli z podłożem jest mniejsza niż średnica kropli obserwowana z góry (rys. 1), a zatem obserwator nie może poprawnie wykonać pomiaru. Średnica rozlania kropli o kącie zwilżania 90° zależy od jej objętości i jest obliczana na podstawie równania (2),

$$d_{90} = \sqrt[3]{12V/\pi} \quad (2)$$

gdzie: d_{90} jest średnicą podstawy kropli uzyskaną przy kącie zwilżania wynoszącym 90° , a V jest objętością kropli. W tabeli 1. podano średnice kropli przy kącie 90° obliczone dla objętości od 1 do 10 μl .



Rys. 1. Zarys kropli stykającej się z podłożem w widoku z boku (A) i z góry (B) z zaznaczonym promieniem styku z podłożem (r) i wysokością czaszy kropli (h)

Fig. 1. Outline of the droplet in contact with the surface in horizontal (A) and vertical (B) views, with the radius of contact with the surface (r) and the height of the droplet spherical cap (h) indicated

Tabela 1. Graniczne średnice rozlania kropli wody odpowiadające kątowni 90°

Table 1. Boundary spill diameters of the water droplets corresponding to a 90° angle

Objętość (V) Volume (V) [μl]	Średnica (d) Diameter (d) [mm]	Objętość (V) Volume (V) [μl]	Średnica (d) Diameter (d) [mm]
1	1,56	6	2,84
2	1,97	7	2,99
3	2,25	8	3,13
4	2,48	9	3,25
5	2,67	10	3,37

Obliczanie kąta zwilżania na podstawie wzoru Bikermana można przeprowadzić w arkuszu kalkulacyjnym, albo skorzystać z tabeli 2. W sąsiadujących komórkach kolumn tabeli umieszczono kolejne kąty zwilżania (θ) z zakresu $11-90^\circ$ i obliczone wartości wyrażenia d^3/V , które znajduje się po lewej stronie równania Bikermana (1). Żeby otrzymać kąt zwilżania z rozdzielczością do 1° wystarczy obliczyć d^3/V na podstawie własnych danych i zaokrąglić do najbliższej wartości d^3/V znajdującej się w tabeli 2., a następnie odczytać wartość kąta zwilżania (θ). Biorąc pod uwagę różne rodzaje niepewności związane z wykonaniem i warunkami pomiaru kropli obserwowanej z góry, na które wskazuje Williams (2011) podanie wyniku z rozdzielczością do 1° jest w zupełności wystarczające.

Tabela 2. Kąty zwilżania kropli od 11° do 90° i odpowiadające im wartości d^3/V

Table 2. Contact angles of droplets from 11° to 90° and corresponding values d^3/V

θ	d^3/V	θ	d^3/V	θ	d^3/V	θ	d^3/V
11°	52,73	31°	17,91	51°	9,925	71°	6,105
12°	48,28	32°	17,29	52°	9,675	72°	5,961
13°	44,51	33°	16,70	53°	9,433	73°	5,820
14°	41,27	34°	16,15	54°	9,199	74°	5,683
15°	38,46	35°	15,63	55°	8,973	75°	5,548
16°	36,00	36°	15,14	56°	8,754	76°	5,417
17°	33,83	37°	14,67	57°	8,541	77°	5,288
18°	31,89	38°	14,23	58°	8,334	78°	5,161
19°	30,15	39°	13,81	59°	8,134	79°	5,037
20°	28,59	40°	13,40	60°	7,939	80°	4,916
21°	27,17	41°	13,02	61°	7,750	81°	4,797
22°	25,88	42°	12,65	62°	7,566	82°	4,680
23°	24,69	43°	12,29	63°	7,386	83°	4,565
24°	23,60	44°	11,96	64°	7,212	84°	4,453
25°	22,60	45°	11,63	65°	7,042	85°	4,343
26°	21,67	46°	11,32	66°	6,876	86°	4,234
27°	20,81	47°	11,02	67°	6,714	87°	4,128
28°	20,01	48°	10,73	68°	6,556	88°	4,023
29°	19,26	49°	10,45	69°	6,402	89°	3,921
30°	18,56	50°	10,18	70°	6,252	90°	3,820

Aspekty wyznaczania kąta zwilżania na liściach / Aspects of determining the contact angle on leaves

Powierzchnia liścia / Leaf surface

Zwilżalność liści ma ogromne znaczenie dla funkcjonowania roślin, począwszy od poszczególnych tkanek roślinnych, a na ekosystemie skończywszy. Powierzchnie roślinne mogą być hydrofilowe i hydrofobowe, odpowiednio, gdy kąt zwilżania kropli wody jest mniejszy lub większy od 90° (Koch i wsp. 2008). Zależy to od wielu czynników, choć często związane jest z różnego rodzaju woskami i włoskami, które znajdują się w kutykuli (Barthlott i wsp. 1998; Koch i wsp. 2009; Barthlott i wsp. 2017). Struktura i skład chemiczny epidermy zmieniają się w ciągu sezonu wegetacyjnego, jej powierzchnia ulega zanieczyszczeniu, dlatego zmienia się również zwilżalność liści (Neinhuis i Barthlott 1998; Fernández i wsp. 2016; Papierowska i wsp. 2018; Klamerus-Iwan i wsp. 2020). Wiadomo też o dobowych zmianach zwilżalności (Fogg 1947). Mogą one zależeć od typu powierzchni liścia i wilgotności względnej powietrza (Yu i wsp. 2009a, 2009b).

Makrostruktura powierzchni liścia kształtowana w znacznej mierze przez użyłkowanie i obecność włosków wpływa na możliwość postrzegania krawędzi kropli. Wraz ze zmniejszającym się kątem zwilżania rośnie trudność obserwacji kropli z boku. Obserwacja kropli na liściu z góry po-

zwala lepiej ocenić jej położenie oraz wykluczyć z pomiarów krople, które nie spełniają warunku kolistego rozlania. Krople nierzadko rozlewają się na liściu eliptycznie (Chachalis i wsp. 2001), uzyskanie kolistej czaszy kropli jest niezależnym warunkiem obliczania kąta zwilżania metodami Bikermana i Macka. Ten problem można technicznie rozwiązać np. wyznaczając przekątną mniejszą i większą eliptycznie rozlanej kropli, a następnie je uśredniając, co pozwoli sprowadzić wynik do hipotetycznej średnicy koła. Obie przekątne można zmierzyć jednocześnie tylko podczas obserwacji z góry, zatem posługując się metodą Bikermana. Nie jest to możliwe podczas obserwacji kropli z boku.

Wielkość i prędkość opadania kropli / The size and falling speed of the drop

Kąt zwilżania bada się zwykle po upadku kropli z ustalonej wysokości, co sprawia, że kropla osiąga pewną prędkość przy zderzeniu, ale można też zetknąć kroplę z powierzchnią bez nadawania jej prędkości (Li i wsp. 2010; Drelich 2013). Maksymalna średnica rozlania i jednocześnie najniższy kąt zwilżania są ściśle powiązane z właściwościami fizycznymi cieczy i warunkami zderzenia przebiegającego na powierzchni ciała stałego i w ośrodku gazowym o określonych właściwościach (Gao i Li 2014; Jossierand i Thoroddsen 2016). Przykładowo, większa prędkość kropli prowadzi do szybszego rozprzestrzeniania się i osiągnięcia większej średnicy maksymalnej, natomiast wyższe napięcie powierzchniowe cieczy i lepkość obniżają je.

Drugą podstawową cechą kropli jest wielkość mierzona objętością, masą lub średnicą. Wykazano, że istnieje zależność pomiędzy wielkością kropli, a kątem zwilżania (Drelich 1997; Taylor i wsp. 2007). To zjawisko ma związek z ciśnieniem Laplace'a (1805) i oddziaływaniem siły grawitacji, w rezultacie, po przekroczeniu granicznej średnicy wraz ze wzrostem wielkości kropli wzrasta jej spłaszczenie (Kranias 2004). Metody wyznaczania kąta zwilżania bazujące na sferyczności kropli pomijają spłaszczenie kropli. Posługując się metodą Bikermana należy więc prowadzić pomiary na kroplach nie większych niż te, które mają jeszcze sferyczny kształt. Graniczną wielkość takiej kropli określa liczba kapilarna (Kranias 2004; Chen i Bonaccorso 2014; Liu i Kim 2017). W przypadku wody średnica opadającej kulistej kropli nie może być większa niż 2,73 mm, co oznacza, że jej objętość wynosi 10,7 μl (Lubarda i Talke 2011; Liu i Kim 2017). Większe krople będą ulegały nadmiernemu spłaszczeniu pod wpływem grawitacji, zatem pomiar byłby obarczony błędem. Do wyznaczania kąta zwilżania liści powinny być używane krople, które stosunkowo łatwo można postawić z użyciem pipety automatycznej, zatem o wielkości mierzonej w mikrolitrach. Do przygotowywania cieczy opryskowej często wykorzystuje się substancje powierzchniowo czynne zmniejszające napięcie powierzchniowe. Małe krople takich cieczy stawia się łatwo. Z uwagi na zmniejszone napięcie powierzchniowe krople ulegają jednak łatwiej spłaszczeniu pod wpływem

grawitacji. Zaleca się zatem objętość wynoszącą 2 μl , która wystarcza do otrzymania sferycznej czaszy kropli o napięciu powierzchniowym cieczy wynoszącym $\geq 25 \text{ mN/m}$, co upoważnia do podstawiania wyniku do wzoru Bikermana, jak i również Macka. Surfaktanty organosilikonowe mogą obniżyć napięcie powierzchniowe roztworu wodnego do 20 mN/m , bywają jednak takie, które zmniejszają je do 16 mN/m (Goddard i Padmanabhan 1992; Dario i wsp. 2023), wówczas stawiana kropla nie powinna mieć objętości większej niż 1,1 μl . Na uwagę zasługuje fakt, że istnieje też możliwość skorygowania kąta zwilżania obliczonego dla kropli o czaszy niesferycznej do wyniku poprawnego (Yang i Lin 2003).

W badaniach prowadzonych na liściach posługiwano się roztworami lub emulsjami wodnymi i generowano krople o objętości wytwarzanej przez rozpylacze w opryskiwaczach (Xu i wsp. 2010a, 2010b; Gimenes i wsp. 2013; Zhu i Lin 2016). Badania te koncentrowały się na obserwacji rozlania (przede wszystkim maksymalnego rozlania) w funkcji czasu, wielkości wygenerowanej kropli, właściwości cieczy modyfikowanych przez adiuwanty oraz gatunku rośliny. Ustalono, że wielkość maksymalnego rozlania zależała od ewaporacji i wchłaniania cieczy w tkankę liścia (Xu i wsp. 2010a; Zhu i Lin 2016). Odwrotnie proporcjonalnie do maksymalnego rozlania kształtował się czas istnienia kropli. Czas ten był szczególnie krótki, gdy krople pod wpływem adiuwanta ulegały silnemu rozlaniu (Zhu i Lin 2016). Badacze prowadzący badania na kroplach o wielkości typowej dla wytwarzanych w rozpylaczach opryskiwaczy tylko z rzadka podawali kąty zwilżania liści, albo nie podawali ich wcale. Zmniejszanie średnicy opadającej kropli cieczy opryskowej przekłada się na uzyskanie małych wysokości kropli osadzonych na powierzchni roślin. Sprawia to, że pomiar optyczny z boku się utrudnia. Patrząc z góry (metoda Bikermana), istotne jest zwymiarowanie jedynie średnicy rozlania kropli. Ponadto pomiar można przeprowadzić później, bo ewaporacja początkowo zmniejsza jedynie wysokość kropli. Metoda Bikermana może być więc użyteczna do wyznaczania kąta zwilżania liści przez bardzo małe krople.

Właściwości fizykochemiczne cieczy / Physicochemical properties of liquids

Napięcie powierzchniowe cieczy jest najważniejszą właściwością fizyczną wpływającą na zwilżalność (Kirkwood i Buff 1949; Popinet 2018). Najczęstszym nośnikiem preparatów i nawozów używanych do opryskiwania w rolnictwie i ogrodnictwie jest woda, której napięcie powierzchniowe wynosi około 72 mN/m (Ebeling 1939). W praktyce agronomicznej, niektóre z surfaktantów organosilikonowych zmniejszają napięcie powierzchniowe cieczy poniżej 20 mN/m (Dario i wsp. 2023). W przypadku tak niskiej wartości, w zależności od właściwości powierzchni liścia, kąt zwilżania może wynosić poniżej 10° (Manthey i wsp. 1992). Bardzo niskie kąty zwilżania powodują często po-

wstawanie nieregularnego, wielokształtnego rozlania kropli. Wystąpienie tego zjawiska wyklucza obliczenie prawidłowego kąta zwilżania.

Lepkość cieczy, choć oddziałuje na dynamikę zwilżania i w rezultacie może znacząco zmieniać wielkość ostatecznego rozlania się kropli (Chen i Bonaccorso 2014; Seo i wsp. 2015), to jednak w ochronie roślin używane są najczęściej cieczy z takiego zakresu lepkości, który ma mały wpływ na kąt zwilżania. Podobnie jest w przypadku gęstości cieczy (Neumann 1974). Niemniej, roztwory niektórych nawozów azotowych np. mocznika używane w dużym stężeniu zwiększają znacznie gęstość cieczy i mogą spowodować obniżenie napięcia powierzchniowego i w konsekwencji kąta zwilżania liści (Rogalski i Marozas 1999).

Wpływ właściwości chemicznych cieczy na kąt zwilżania sprowadza się do składowych polarnych i dyspersyjnych napięcia powierzchniowego cieczy i równowagi hydrofilowo-lipidowej (Rabaron i wsp. 1993; Bieliński i wsp. 2006; Firlik i wsp. 2010; Nairn i Forster 2017).

Inne aspekty wyznaczania kąta zwilżania / Other aspects of determining the contact angle

Kąt zwilżania uzależniony jest jeszcze od innych czynników, do najważniejszych należą właściwości fizyczne ośrodka gazowego: temperatura i ciśnienie (Neumann 1974). Pomiaru na liściach prowadzone są w warunkach umiarkowanej temperatury i ciśnienia, odpowiednich dla wzrostu roślin, dlatego ich wpływ na wynik jest uznawany za nieznaczący.

Wyznaczenie kąta zwilżania zależy od poprawności wymiarowania kropli. To zagadnienie było już częściowo poruszone. Zwrócono uwagę na możliwość postrzegania granic zarysu kropli w zależności od sposobu obserwacji. W metodzie Macka niezbędne jest zmierzenie wysokości kropli oraz promienia podstawy czaszy cieczy osadzonej na powierzchni. W metodzie Bikermana należy pozyskać średnicę rozlania oraz objętość kropli. Fischer (1979) doszedł do wniosku, że metoda Bikermana jest lepsza dla kątów $< 30^\circ$ oraz daje dobre wyniki w zakresie $30\text{--}60^\circ$. Fischer (1979) pracował na płaskiej regularnej powierzchni parafilmu. Powierzchnia liścia jest o wiele bardziej zróżnicowana. Na podstawie obserwacji własnych potwierdzono spostrzeżenia Fishera (1979). Pomiaru mocno rozlanych kropli na liściach obserwowanych z boku (metoda Macka) były znacznie utrudnione z powodu charakterystycznego dla gatunku ukształtowania powierzchni w porównaniu do prowadzonych z góry (metoda Bikermana). Skłania to autorów niniejszej pracy do uznania metody Bikermana za szczególnie przydatną do wyznaczania kąta zwilżania powierzchni liści przez cieczy używane w zabiegach opryskiwania.

Literatura / References

Alwin S., Kubacki S. 1963. Badania nad wpływem przyczepności cieczy grzybobójczych na ich praktyczną skuteczność w walce z chorobami roślin. [Studies on the effect of adhesion of fungicides upon their effectiveness in control of diseases]. Biuletyn Instytutu Ochrony Roślin 24: 29–54.

Pozostała jeszcze kwestia wyboru momentu pomiaru, który ma niewątpliwie istotne znaczenie i nie powinien być odwlekany. Na podstawie doświadczeń własnych wskazano na czas nie dłuższy niż 2 minuty od osadzenia kropli wody o objętości 2 μl . W przypadku cieczy zawierającej surfaktant pomiar powinien odbyć się po osiągnięciu maksymalnego rozlania, zazwyczaj nie później niż po 1 minucie. Wraz z rosnącym rozlaniem, pod wpływem ewaporacji i wchłaniania w tkanki liścia krople istnieją proporcjonalnie krócej (Zhu i Lin 2016). Z drugiej strony wielkość rozlania kropli może ulec spontanicznej zmianie, najczęściej wzrostowi na skutek oddziaływań kapilarnych (Pasandideh-Fard i wsp. 1996; Fedorchenko 2000; Tredenick i wsp. 2017). Powyższe czynniki mogą utrudniać wyznaczenie momentu pomiaru, jak i sam odczyt wymiarów kropli.

Podsumowanie / Summary

Skuteczność zabiegów opryskiwania roślin można wyrazić jako funkcję osadzania, retencji, wchłaniania, translokacji oraz właściwości substancji czynnej (Zabkiewicz 2007). Dwa pierwsze zjawiska zależą bezpośrednio od zwilżalności powierzchni liścia i są kluczowe z punktu widzenia ilościowego przemieszczania substancji w kolejnych ogniwach łańcucha zdarzeń. Mimo to badanie kątów zwilżania liści roślin uprawnych i chwastów jest pomijane w praktyce rolniczej. Ponad 80 lat temu Bikerman opracował równanie, które jest podstawą obliczenia kąta zwilżania. Metoda ta bazuje na założeniu o sferyczności kropli osadzonej na powierzchni. O użyteczności metody świadczy łatwość wykonania pomiaru rozlania kropli podczas obserwacji z góry oraz obliczenia kąta zwilżania. W widoku z góry nie wyznacza się jednak kątów $> 90^\circ$. Ażeby uniknąć tego błędu w pracy zostały podane graniczne średnice rozlania kropli. Uzyskanie zwilżania liści jest jednym z celów zabiegów opryskiwania, dlatego metodę Bikermana należy uznać jako odpowiednią do wyznaczenia kątów zwilżania i w rezultacie pomocną w procesie optymalizowania właściwości fizycznych cieczy.

Podziękowanie / Acknowledgements

Pracę dedykujemy prof. mgr. inż. Stefanowi Alwinowi i zespołowi Katedry Techniki Ochrony Roślin Wyższej Szkoły Rolniczej w Poznaniu, który ponad 60 lat temu zapoczątkował w Polsce badania nad zwilżalnością powierzchni roślin uprawnych i zastosowaniem adiuwantów w ochronie roślin.

- Barthlott W., Mail M., Bhushan B., Koch K. 2017. Plant surfaces: structures and functions for biomimetic innovations. *Nano-Micro Letters* 9: 23. DOI: 10.1007/s40820-016-0125-1
- Barthlott W., Neinhuis C., Cutler D., Ditsch F., Meusel I., Theisen I., Wilhelm H. 1998. Classification and terminology of plant epicuticular waxes. *Botanical Journal of the Linnean Society* 126 (3): 237–260. DOI: 10.1111/j.1095-8339.1998.tb02529.x
- Bieliński D., Lipiński P., Wolska B., Jagielski J. 2006. Porównanie metod oznaczania statycznego kąta zwilżania powierzchni cieżką małowzrasteczkową. [Comparison between values of sessile drop contact angle depending on method of determination]. *Problemy Eksploatacji* 1: 131–144.
- Bikerman J.J. 1941. A method of measuring contact angles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13 (6): 443–444. DOI: 10.1021/i560094a026
- Castro M.J.L., Ojeda C., Cirelli A.F. 2014. Advances in surfactants for agrochemicals. *Environmental Chemistry Letters* 12: 85–95. DOI: 10.1007/s10311-013-0432-4
- Chachalis D., Reddy K.N., Elmore C.D., Steele M.L. 2001. Herbicide efficacy, leaf structure, and spray droplet contact angle among *Ipomoea* species and smallflower morningglory. *Weed Science* 49 (5): 628–634. DOI: 10.1614/0043-1745(2001)049[0628:HELSSAS]2.0.CO;2
- Chen L., Bonaccorso E. 2014. Effects of surface wettability and liquid viscosity on the dynamic wetting of individual drops. *Physical Review E* 90 (2): 022401. DOI: 10.1103/PhysRevE.90.022401
- Dario G., Del Bem Junior L., Ferrari J.L., da Silva F.N., Raetano C.G. 2023. Surface tension, spray deposition and volunteer RR[®] corn control by clethodim and quizalofop associated with adjuvants. *Revista Ceres* 70 (3): 12–20. DOI: 10.1590/0034-737X202370030002
- Drelich J. 1997. The effect of drop (bubble) size on contact angle at solid surfaces. *The Journal of Adhesion* 63 (1–3): 31–51. DOI: 10.1080/00218469708015212
- Drelich J. 2013. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique. *Surface Innovations* 1 (4): 248–254. DOI: 10.1680/si.13.00010
- Drelich J.W., Boinovich L., Chibowski E., Della Volpe C., Hołysz L., Marmur A., Siboni S. 2020. Contact angles: history of over 200 years of open questions. *Surface Innovations* 8 (1–2): 3–27. DOI: 10.1680/jsuin.19.00007
- Ebeling W. 1939. The rôle of surface tension and contact angle in the performance of spray liquids. *Hilgardia* 12 (11): 665–698.
- Fedorchenko A.I. 2000. Effect of capillary perturbations on the dynamics of a droplet spreading over a surface. *Journal of Engineering Thermophysics* 10 (1): 1–11.
- Fernández V., Guzmán-Delgado P., Graça J., Santos S., Gil L. 2016. Cuticle structure in relation to chemical composition: re-assessing the prevailing model. *Frontiers in Plant Science* 7: 427. DOI: 10.3389/fpls.2016.00427
- Firlik S., Molenda J., Borycki J. 2010. Porównanie metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej polimerowych powłok orientujących ciekłe kryształy. *Chemik* 64 (4): 238–245.
- Fisher L.R. 1979. Measurement of small contact angles for sessile drops. *Journal of Colloid and Interface Science* 72 (2): 200–205. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90101-2
- Fogg G.E. 1947. Quantitative studies on the wetting of leaves by water. *Proceedings of the Royal Society B, Biological Sciences* 134 (877): 503–522. DOI: 10.1098/rspb.1947.0028
- Gao X., Li R. 2014. Spread and recoiling of liquid droplets impacting solid surfaces. *AIChE Journal* 60 (7): 2683–2691. DOI: 10.1002/aic.14440
- Gimenes M.J., Zhu H., Raetano C.G., Oliveira R.B. 2013. Dispersion and evaporation of droplets amended with adjuvants on soybeans. *Crop Protection* 44: 84–90. DOI: 10.1016/j.cropro.2012.10.022
- Goddard E.D., Padmanabhan K.P.A. 1992. A mechanistic study of the wetting, spreading, and solution properties of organosilicone surfactants. s. 373–383. W: *Adjuvants for Agrichemicals* (C.L. Foy, red.). Wyd. I. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 735 ss.
- Josserand C., Thoroddsen S.T. 2016. Drop impact on a solid surface. *Annual Review of Fluid Mechanics* 48 (1): 365–391. DOI: 10.1146/annurev-fluid-122414-034401
- Kirkwood J.G., Buff F.P. 1949. The statistical mechanical theory of surface tension. *The Journal of Chemical Physics* 17 (3): 338–343. DOI: 10.1063/1.1747248
- Klamerus-Iwan A., Łagan S., Zarek M., Słowik-Opoka E., Wojtan B. 2020. Variability of leaf wetting and water storage capacity of branches of 12 deciduous tree species. *Forests* 11 (11): 1158. DOI: 10.3390/f11111158
- Koch K., Bhushan B., Barthlott W. 2008. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter* 4 (10): 1943–1963. DOI: 10.1039/B804854A
- Koch K., Bhushan B., Barthlott W. 2009. Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics. *Progress in Materials Science* 54 (2): 137–178. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.07.003
- Kranias S. 2004. Effect of drop volume on static contact angles. Technical Note 310e by Spyridon Kranias, KRÜSS GmbH, France, 2 ss.
- Laplace P.S. 1805. Sur l’action capillaire. s. 349–417. W: *Traité de mécanique céleste*. T. IV. J. B. M. Duprat, Paryż.
- Li R., Ashgriz N., Chandra S. 2010. Maximum spread of droplet on solid surface: low reynolds and weber numbers. *Journal of Fluids Engineering* 132 (6): 061302. DOI: 10.1115/1.4001695
- Liu T., Kim C.-J. 2017. Contact angle measurement of small capillary length liquid in super-repelled state. *Scientific Reports* 7: 740. DOI: 10.1038/s41598-017-00607-9
- Lubarda V.A., Talke K.A. 2011. Analysis of the equilibrium droplet shape based on an ellipsoidal droplet model. *Langmuir* 27 (17): 10705–10713. DOI: 10.1021/la202077w
- Mack G.L. 1936. The determination of contact angles from measurements of the dimensions of small bubbles and drops. I. The spheroidal segment method for acute angles. *The Journal of Physical Chemistry* 40 (2): 159–167. DOI: 10.1021/j150371a001
- Manthey F.A., Szelezniak E.F., Nalewaja J.D. 1992. Phytotoxicity of bentazon with oils, surfactants, and fertilizer salts. s. 473–483. W: *Adjuvants for Agrichemicals* (C.L. Foy, red.). Wyd. I. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 735 ss.
- Nairn J.J., Forster W.A. 2017. Methods for evaluating leaf surface free energy and polarity having accounted for surface roughness. *Pest Management Science* 73 (9): 1854–1865. DOI: 10.1002/ps.4551
- Nairn J.J., Forster W.A., van Leeuwen R.M. 2013. ‘Universal’ spray droplet adhesion model – accounting for hairy leaves. *Weed Research* 53 (6): 407–417. DOI: 10.1111/wre.12039

- Neinhuis C., Barthlott W. 1998. Seasonal changes of leaf surface contamination in beech, oak, and ginkgo in relation to leaf micromorphology and wettability. *The New Phytologist* 138 (1): 91–98. DOI: 10.1046/j.1469-8137.1998.00882.x
- Neumann A.W. 1974. Contact angles and their temperature dependence: thermodynamic status, measurement, interpretation and application. *Advances in Colloid and Interface Science* 4 (2–3): 105–191. DOI: 10.1016/0001-8686(74)85001-3
- Papierowska E., Szporak-Wasilewska S., Szewińska J., Szatyłowicz J., Debaene G., Utratna M. 2018. Contact angle measurements and water drop behavior on leaf surface for several deciduous shrub and tree species from a temperate zone. *Trees* 32 (5): 1253–1266. DOI: 10.1007/s00468-018-1707-y
- Pasandideh-Fard M., Qiao Y.M., Chandra S., Mostaghimi J. 1996. Capillary effects during droplet impact on a solid surface. *Physics of Fluids* 8 (3): 650–659. DOI: 10.1063/1.868850
- Popinet S. 2018. Numerical models of surface tension. *Annual Review of Fluid Mechanics* 50 (1): 49–75. DOI: 10.1146/annurev-fluid-122316-045034
- Rabaron A., Cavé G., Puisieux F., Seiller M. 1993. Physical methods for measurement of the HLB of ether and ester non-ionic surface-active agents: H-NMR and dielectric constant. *International Journal of Pharmaceutics* 99 (1): 29–36. DOI: 10.1016/0378-5173(93)90319-B
- Rogalski L., Marozas J. 1999. Niektóre właściwości fizyczne cieczy łączonych ochronno-nawozowych w zależności od koncentracji mocznika. [Some physical properties of combined fertilizer-pesticide solutions in relation to their urea concentration]. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 39 (2): 651–654.
- Seo J., Lee J.S., Kim H.Y., Yoon S.S. 2015. Empirical model for the maximum spreading diameter of low-viscosity droplets on a dry wall. *Experimental Thermal and Fluid Science* 61: 121–129. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2014.10.019
- Taylor M., Urquhart A.J., Zelzer M., Davies M.C., Alexander M.R. 2007. Picoliter water contact angle measurement on polymers. *Langmuir* 23 (13): 6875–6878. DOI: 10.1021/la070100j
- Tredenick E.C., Farrell T.W., Forster W.A., Psaltis S.T.P. 2017. Nonlinear porous diffusion modeling of hydrophilic ionic agrochemicals in stomatous plant cuticle aqueous pores: a mechanistic approach. *Frontiers in Plant Science* 8: 746. DOI: 10.3389/fpls.2017.00746
- Williams D., Kuhn A., O'Bryon T., Konarik M., Huskey J. 2011. Contact angle measurements using cellphone cameras to implement the Bikerman method. *Galvanotechnik* 102 (8): 1718–1725.
- Woznica Z., Nalewaja J.D., Messersmith C.G., Milkowski P. 2003. Quinclorac efficacy as affected by adjuvants and spray carrier water. *Weed Technology* 17 (3): 582–588. DOI: 10.1614/0890-037X(2003)017[0582:QEAABA]2.0.CO;2
- Xu L., Zhu H., Ozkan H.E., Bagley W.E., Derksen R.C., Krause C.R. 2010a. Adjuvant effects on evaporation time and wetted area of droplets on waxy leaves. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 53 (1): 13–20. DOI: 10.13031/2013.29495
- Xu L., Zhu H., Ozkan H.E., Thistle H.W. 2010b. Evaporation rate and development of wetted area of water droplets with and without surfactant at different locations on waxy leaf surfaces. *Biosystems Engineering* 106 (1): 58–67. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2010.02.004
- Yang M.-W., Lin S.-Y. 2003. A method for correcting the contact angle from the $\theta/2$ method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 220 (1–3): 199–210. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00064-5
- Young T. 1805. An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (3): 65–87. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005
- Yu Y., Zhu H., Frantz J.M., Reding M.E., Chan K.C., Ozkan H.E. 2009a. Evaporation and coverage area of pesticide droplets on hairy and waxy leaves. *Biosystems Engineering* 104 (3): 324–334. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2009.08.006
- Yu Y., Zhu H., Ozkan H.E., Derksen R.C., Krause C.R. 2009b. Evaporation and deposition coverage area of droplets containing insecticides and spray additives on hydrophilic, hydrophobic, and crabapple leaf surfaces. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 52 (1): 39–49. DOI: 10.13031/2013.25939
- Zabkiewicz J.A. 2003. Foliar interactions and uptake of agrichemical formulations – present limits and future potential. s. 237–251. W: *Chemistry of Crop Protection: Progress and Prospects in Science and Regulation* (G. Voss, G. Ramos, red.). Wyd. I. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 395 ss.
- Zabkiewicz J.A. 2007. Spray formulation efficacy – holistic and futuristic perspectives. *Crop Protection* 26 (3): 312–319. DOI: 10.1016/j.cropro.2005.08.019
- Zheng L., Cao C., Cao L., Chen Z., Huang Q., Song B. 2018. Bounce behavior and regulation of pesticide solution droplets on rice leaf surfaces. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 66 (44): 11560–11568. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b02619
- Zhu F., Cao C., Cao L., Li F., Du F., Huang Q. 2019. Wetting behavior and maximum retention of aqueous surfactant solutions on tea leaves. *Molecules* 24 (11): 2094. DOI: 10.3390/molecules24112094
- Zhu H., Lin J.-L. 2016. Coverage area and fading time of surfactant-amended herbicidal droplets on cucurbitaceous leaves. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 59 (3): 829–838. DOI: 10.13031/trans.59.11427