

Mateusz Smorawski



Zastosowanie metod geometrycznych określania
kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej
do charakterystyki powierzchni liści

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem
dra hab. Henryka Ratajkiewicza

(akceptacja – podpis promotora)

Poznań 2024

*Składam serdeczne podziękowania
wszystkim osobom, których cenne wsparcie i wskazówki
umożliwiły stworzenie niniejszej rozprawy doktorskiej.*

Spis treści

1.	STRESZCZENIE.....	5
2.	SUMMARY	7
3.	WPROWADZENIE	9
4.	HIPOTEZA I CELE PRACY	14
5.	PRZEGLĄD LITERATURY	15
5.1.	Kierunek rozwoju rolnictwa.....	15
5.2.	Opryskiwanie w ochronie roślin	16
5.3.	Znaczenie budowy morfologicznej liścia dla zwilżalności.....	19
5.3.1.	Wytwory epidermy	19
5.3.2.	Patogeny zmieniające powierzchnie roślinne	22
5.3.3.	Powierzchnie roślinne a zwilżalność	23
5.4.	Kąt zwilżania.....	25
5.4.1.	Upadek kropli cieczy na powierzchnie stałe – złożoność zjawiska.....	25
5.4.2.	Wpływ fizycznych czynników na zachowanie kropli na powierzchni ciała stałego	27
5.4.3.	Wieloaspektowe pojęcie kąta zwilżania	28
5.4.4.	Pomiar kąta zwilżania.....	30
5.5.	Swobodna energia powierzchniowa i ciecze pomiarowe.....	33
6.	MATERIAŁ I METODY BADAŃ.....	35
6.1.	Podstawowe procedury i metody analityczne	35
6.2.	Zastosowanie metody Macka do charakteryzowania zwilżalności liści.....	41
6.2.1.	Gatunkowe i morfologiczne uwarunkowania zwilżalności liści	41
6.2.2.	Ocena zwilżalności liści wybranych gatunków zrzucających liście i zimozielonych w zależności od pory roku	43
6.2.3.	Ocena zwilżalności liści w zależności od nasłonecznienia stanowiska i pory roku	44
6.2.4.	Ocena zwilżalności liści porażonych mączniakiem prawdziwym.....	45
6.3.	Zastosowanie metody Bikermana do charakteryzowania zwilżalności liści	46
6.3.1.	Pomiar kąta zwilżania liści o powierzchni hydrofilowej z uwzględnieniem różnych sposobów wymiarowania kropli.....	46
6.3.2.	Pomiar kątów zwilżania liści kukurydzy przez ciecz użytkową adiuwantów zwiększających zwilżanie – metoda Bikermana	47
6.3.3.	Adaptacja metody Bikermana do obliczania kąta zwilżania liści o hydrofobowej powierzchni	48

7.	WYNIKI	49
7.1.	Zwilżalność liści w zależności od wybranych czynników botanicznych, fizjologicznych i siedliskowych	49
7.1.1.	Gatunkowe i morfologiczne uwarunkowania zwilżalności liści	49
7.1.2.	Fizjologiczne i siedliskowe uwarunkowania zwilżalności liści	51
7.1.2.1.	Zwilżalność liści wybranych gatunków zrzucających liście i zimozielonych w zależności od pory roku	51
7.1.2.2.	Zwilżalność liści w zależności od nasłonecznienia stanowiska i czynników fenologicznych	53
7.1.2.3.	Zwilżalność liści porażonych mączniakiem prawdziwym	58
7.1.3.	Kąty zwilżania liści o powierzchni hydrofilowej w zależności od metody wymiarowania kropli	62
7.1.3.1.	Wpływ wymiarowania oraz metody obliczania kąta zwilżania na wyniki kąta zwilżania powierzchni hydrofilowych	62
7.1.3.2.	Kąty zwilżania liści kukurydzy przez ciecz użytkową adiuwantów zwiększających zwilżanie obliczone metodą Bikermana	65
7.1.4.	Kąty zwilżania powierzchni liści o hydrofobowej powierzchni obliczone z zastosowaniem formuły Bikermana	68
7.2.	Swobodna energia powierzchniowa liści	75
8.	DYSKUSJA	87
9.	WNIOSKI	96
10.	SPIS LITERATURY	98
11.	ZAŁĄCZNIKI	112

1. STRESZCZENIE

Zastosowanie metod geometrycznych określania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni liści

Badanie kąta zwilżania jest kluczowe dla zrozumienia interakcji między cieczami a powierzchniami stałymi, co ma bezpośrednie znaczenie dla efektywności zabiegów ochrony roślin prowadzonych poprzez opryskiwanie. Precyzyjne określenie zwilżalności liści jest ważne z punktu widzenia optymalizowania stosowania pestycydów, zwiększania ich skuteczności i minimalizowania negatywnego wpływu na środowisko.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przyjęto hipotezę, że wymiarowanie kropli w ujęciu z boku jak i z góry do potrzeb obliczania kąta zwilżania w metodach bazujących na zależności geometrycznych kropli, umożliwia charakterystykę zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej liścia w pełnym zakresie kątów zwilżania, różnorodności właściwości powierzchni liści oraz cieczy pomiarowych. Weryfikację hipotezy przeprowadzono, realizując cele badawcze, które obejmowały ocenę wpływu struktur powierzchniowych liści, takich jak woskowe struktury krystaliczne i włoski, a także innych czynników, takich jak: insolacja, pora roku oraz choroby grzybowe na zwilżalność liści. Zbadano przydatność wymiarowania kropli w ujęciu z boku, a także z góry do obliczania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej, a do obliczeń kąta zwilżania na liściach w ujęciu z góry zastosowano nowatorskie rozwiązania matematyczne.

Badania potwierdziły, że kąt zwilżania nie jest stałą wartością dla powierzchni blaszek liściowych, lecz zmienia się w zależności od pory roku i wieku liścia. Większa obecność struktur woskowych oraz włosków na powierzchniach liści zmniejszała ich zwilżalność, co szczególnie zaobserwowano w trzech z czterech badanych sekcji rodzaju *Spirea*. Istotne różnice w zwilżalności stwierdzono między doosiową (górną) a odosiową (dolną) stroną liścia, gdzie strona doosiowa była zazwyczaj bardziej zwilżalna, co oznaczało mniejszy kąt zwilżania. Dodatkowo, nasłonecznienie wpływało na zwilżalność liści – na stanowiskach nasłonecznionych kąt zwilżania był większy, a zwilżalność mniejsza niż na stanowiskach zacienionych. Rozwój grzybni mączniaka prawdziwego generalnie ograniczał zwilżalność liści większości badanych roślin. Badania wykazały, że kąt zwilżania obliczany na podstawie zależności geometrycznych jest skuteczną miarą zwilżalności liści i może być użyty do charakteryzowania ich powierzchni. Potwierdzono również, że kąt zwilżania może być

obliczany na podstawie dwóch zestawów danych: rozlania kropli i jej wysokości (metoda Macka) lub rozlania kropli i jej objętości (metoda Bikermana).

Metoda Macka, mimo swojej powszechności, może być obarczona błędami obserwacyjnymi, szczególnie w przypadku kropli o eliptycznym rozlaniu i niskim kącie zwilżania. Z kolei metoda Bikermana okazała się bardziej niezawodna, zwłaszcza na powierzchniach dobrze zwilżalnych, ponieważ ograniczała błędy wynikające z obserwacji. W przypadku stosowania adiuwantów, które zmniejszają kąt zwilżania, metoda Bikermana była prostsza do zastosowania i mniej podatna na błędy niż metoda Macka. Wynik pomiaru rozlania kropli w ujęciu z boku podstawiony wraz z objętością kropli do wzoru Bikermana umożliwiły poprawne obliczanie kątów zwilżania w takim samym zakresie jak w przypadku metody Macka. Sposób obliczania kąta zwilżania nie miał wpływu na dokładność wyliczeń swobodnej energii powierzchniowej, co potwierdza, że obie metody, Macka i Bikermana, mogą być stosowane do osiągnięcia tego celu.

Podsumowując, wyniki badań potwierdzają, że wiele czynników wpływa na zwilżalność liści, a metody Macka i Bikermana mogą być skutecznie stosowane do określania kąta zwilżania i charakteryzowania swobodnej energii powierzchniowej liści w różnych warunkach.

2. SUMMARY

Application of geometric methods for the determination of contact angle and surface free energy to characterise leaf surfaces

The study of the contact angle is critical for understanding the interactions between liquids and solid surfaces, which directly influences the effectiveness of plant protection treatments conducted through spraying. Accurate determination of leaf wettability is essential for optimizing pesticide application, enhancing their efficacy, and minimizing the environmental impact.

In this doctoral dissertation, it was hypothesized that droplet dimensioning from both side and top views for the purpose of calculating the contact angle, based on geometric relationships, enables the characterization of leaf wettability and free surface energy across a full range of contact angles, as well as various leaf surface properties and measurement liquids. The hypothesis was tested by addressing research objectives that included evaluating the influence of leaf surface structures, such as waxy crystalline formations and trichomes, along with other factors like solar exposure, seasonality, and fungal infections, on leaf wettability. The suitability of droplet dimensioning from both side and top views for calculating the contact angle and free surface energy was investigated, with novel mathematical approaches applied for top-view contact angle calculations on leaves.

The findings confirmed that the contact angle is not a constant value for leaf surfaces but varies depending on the season and leaf age. A higher presence of wax structures and trichomes on leaf surfaces reduced wettability, a trend particularly observed in three of the four sections of the *Spiraea* genus studied. Significant differences in wettability were found between the adaxial (upper) and abaxial (lower) leaf surfaces, with the adaxial surface generally being more wettable, resulting in a lower contact angle. Additionally, sunlight exposure affected leaf wettability – contact angles were larger, and wettability was lower, in sunlit areas compared to shaded ones. The development of powdery mildew generally reduced leaf wettability in most of the plants studied. The research demonstrated that the contact angle, calculated based on geometric relationships, is an effective measure of leaf wettability and can be used for surface characterization. It was also confirmed that the contact angle can be calculated using two data sets: droplet spread and height (Mack's method) or droplet spread and volume (Bikerman's method).

Although widely used, Mack's method can be prone to observational errors, particularly for droplets with elliptical spreading and low contact angles. In contrast, Bikerman's method proved to be more reliable, especially on well-wettable surfaces, as it minimized observational errors. When adjuvants that reduce the contact angle were used, Bikerman's method was simpler to apply and less error-prone than Mack's method. The measurement of droplet spread in the side view, combined with droplet volume in Bikerman's formula, allowed accurate contact angle calculations over the same range as Mack's method. The method of contact angle calculation did not affect the accuracy of free surface energy calculations, confirming that both Mack's and Bikerman's methods can be applied for this purpose.

In conclusion, the study's findings confirm that various factors influence leaf wettability, and Mack's and Bikerman's methods can be effectively employed to determine the contact angle and characterize the free surface energy of leaves under different conditions.

3. WPROWADZENIE

Współczesne rolnictwo działa na większą skalę niż kiedykolwiek w historii ludzkości i stanowi sektor gospodarki o największym wpływie na środowisko naturalne (ROHILA i IN. 2017). Globalna tendencja do wzrostu demografii (wzrost liczby ludności o 70 milionów rocznie i przewidywane 9 miliardów ludności ok. 2050 roku) (GODFRAY i IN. 2010) determinuje rosnące zapotrzebowanie na żywność i wywiera presję, by dalej intensyfikować produkcję rolną (BOMMARCO i IN. 2013). Nie ulega wątpliwości, że ta dziedzina działalności człowieka mierzy się z kilkoma ważnymi problemami. Zmiany klimatyczne wymuszają prowadzenie produkcji roślinnej i zwierzęcej w nietypowych warunkach pogodowych, a nawet w czasie klęsk żywiołowych. Szybki rozwój technologiczny umożliwia stosowanie najnowszych osiągnięć do intensyfikowania produkcji roślinnej i zwierzęcej, jednak wciąż obserwuje się duże zapotrzebowanie na innowacyjne rozwiązania w tym zakresie.

Współczesne rolnictwo powinno poszukiwać coraz skuteczniejszych metod uprawy, w tym metod ochrony roślin, biorąc pod uwagę zmieniające się warunki prowadzenia gospodarki rolnej – w tym pojawianie się nowych patogenów oraz uodparnianie się dotychczasowych agrofagów na niektóre stosowane środki ochrony roślin (WOŹNICA 2012). Naukowcy i praktycy muszą również uwzględniać w swoich działaniach takie aspekty, jak ograniczone zasoby wody i ziemi, postępującą degradację gleby, zaburzenie równowagi ekosystemów, zmniejszanie się różnorodności biologicznej, zanieczyszczenia czy zmiany klimatyczne. Istotnym elementem dopełniającym obraz wyzwań, przed którymi stoi współczesne rolnictwo, jest opinia publiczna, coraz bardziej świadoma problemów i zagrożeń ze strony nieumiejętnie lub zbyt intensywnie prowadzonej produkcji rolnej. Równocześnie konieczne jest zwrócenie większej uwagi na stan środowiska naturalnego i dopasowanie istniejących praktyk rolniczych do naturalnych ekosystemów, aby produkcja roślinna mogła pozostać wydajna w następnych latach (TILMAN 2001).

W tej sytuacji zasadne jest poszukiwanie zarówno nowych metod produkcji rolnej i ochrony upraw, jak również szukanie sposobów bardziej efektywnego wykorzystania tych istniejących. Konieczne wydaje się wypracowanie działań, które umożliwią elastyczne dopasowanie prowadzonej produkcji do aktualnych potrzeb i zmiennych warunków. Prowadzenie badań nad maksymalizacją produkcji roślinnej i równoczesną ochroną środowiska jest wyzwaniem dla współczesnych badaczy, a osiągnięcia na polu naukowym mają stanowić wsparcie dla praktyków, którzy następnie stosują je w gospodarstwach rolnych.

Działania ochrony roślin są najważniejszymi praktykami podczas produkcji roślinnej (OERKE i DEHNE 2004). Jednym z podstawowych sposobów ochrony upraw jest opryskiwanie, stosowane już od ponad 150 lat jako skuteczny zabieg, który zwiększa plony i pomaga kontrolować choroby oraz szkodniki, zmniejszając ich występowanie. W skali światowej roczne zużycie pestycydów to ok. 3 miliony ton preparatów różnego typu, o szacunkowej wartości ok. 40 miliardów dolarów (POPP 2011). Od czasu wynalezienia techniki opryskiwania największy rozwój można było zaobserwować w konstrukcji opryskiwaczy oraz ich wyposażenia, a także we właściwościach fizykochemicznych cieczy używanych do przeprowadzania oprysków – powstały adiuwanty i różnorodne formy środków ochrony roślin (WOŹNICA i IN. 2003, CASTRO i IN. 2014). Cały czas rośnie liczba wspomagających związków stosowanych w rolnictwie, a substancje już istniejące są nieustannie udoskonalane (RABARON i IN. 1993, PARADOWSKI 2020). Te dwa zagadnienia składające się na ochronę roślin poprzez opryskiwanie: technika opryskiwania oraz właściwości cieczy roboczej – skupiają uwagę badaczy. Stosunkowo niewiele miejsca poświęca się charakterystyce powierzchni liści poprzez określanie zwilżalności ich powierzchni oraz skutecznym metodom badania zwilżalności, tymczasem te dwa aspekty mają kluczowy wpływ na skuteczność zabiegów opryskiwania, ich wydajność oraz wpływ na środowisko naturalne.

W powszechnych zaleceniach ochrony roślin (np. etykiety adiuwantów, kodeksy dobrej praktyki ochrony roślin) obserwuje się brak uwzględnienia zmienności zwilżalności liści, a wśród praktyków – brak zrozumienia tego tematu oraz jego wpływu na skuteczność przeprowadzanych zabiegów. Przykładowo, w praktyce produkcji roślinnej stosuje się niższe dawki herbicydów na siewki chwastów oraz młode rośliny (do 2 liści właściwych), z kolei w przypadku starszych chwastów (od 4-6 liści właściwych) oraz zimujących zwyczajowo stosuje się wyższe dawki (takie zalecenia czasem znajdują się na etykietach środków ochrony roślin). Ostateczna dawka środka ochrony roślin jest określana subiektywnie, metodą własnego doświadczenia i empirycznego wrażenia osoby wykonującej zabieg opryskiwania. Innym przykładem mogą być zalecane stężenia nawozów dolistnych np. mocznika lub siarczanu magnezu, przy czym drugi z nich często jest stosowany wraz z zabiegami fungicydowymi w pszenicy ozimej. W fazie BBCH 27 za bezpieczne stężenie nawozów przyjmuje się 4-5% (CZUBA 1996), a w fazie BBCH 47 zaleca się obniżenie stężenia, aby uniknąć objawów fitotoksyczności po zabiegu.

Stosowanie zbyt dużych ilości środków ochrony roślin jest niekorzystne zarówno z ekonomicznego, jak i ekologicznego punktu widzenia: szkodzi zarówno człowiekowi, jak i środowisku. Nadmierne dawki środków ochrony roślin mogą prowadzić do pojawienia się

objawów fitotoksyczności, co zmniejsza zysk z produkcji roślinnej. Z kolei zbyt mała ilość cieczy do opryskiwania lub dobór cieczy o właściwościach niedostosowanych do panujących warunków i rodzaju upraw znacznie obniżają skuteczność przeprowadzanych zabiegów. Niska skuteczność zabiegów ochrony roślin prowadzi do selekcji negatywnej i stwarza ryzyko wytworzenia odporności u chwastów oraz innych szkodników (WOŹNICA 2012).

Właściwości cieczy mają istotne znaczenie, ponieważ w rezultacie opryskiwania krople cieczy mają zatrzymać się na powierzchni rośliny i/lub gleby i zwilżyć je (ZHENG i IN. 2018). Choć mamy dostęp do coraz doskonalszych technik opryskiwania (TELLAECHE i IN. 2008, ABBAS i IN. 2020), w badaniach nad skuteczną ochroną roślin przy wykorzystaniu adiuwantów wciąż obserwuje się konieczność poświęcenia większej uwagi szczegółowej charakterystyce powierzchni liści, w tym określaniu zwilżalności powierzchni roślinnej w zmiennych warunkach. Obserwuje się potrzebę wyznaczenia zunifikowanej jednostki jaką jest kąt zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej – jako pochodnej kątów zwilżania cieczy pomiarowych o określonych właściwościach.

Kąt zwilżania stanowi miarę zwilżalności i jest to kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (G). Obserwuje się go eksperymentalnie po stronie cieczy (gęstszej stronie cieczy w przypadku, gdy istnieją dwie ciecze) pomiędzy styczną do powierzchni ciała stałego a styczną do granicy faz ciecz-ciecz na linii styku trzech faz (MARMUR i IN. 2017). Stanowi uniwersalny parametr wyrażający ogół oddziaływań pomiędzy cieczą, powierzchnią stałą oraz otaczającym gazem, najczęściej powietrzem (YOUNG 1805, DRELICH i IN. 2020). Zmierzenie kąta zwilżania daje wynik ilościowy w postaci liczby – miary stopniowej [°], co umożliwia gromadzenie, analizowanie i wykorzystywanie danych z różnych miejsc, dotyczących zmiennych aspektów właściwości powierzchni roślinnych (takich jak gatunek rośliny, etap wzrostu, warunki atmosferyczne, ewentualne zmiany chorobowe) oraz dokładny dobór cieczy do opryskiwania do uprawy i panujących warunków.

Takie możliwości stanowią element rolnictwa precyzyjnego i stwarzają perspektywę do wdrożenia rozwiązań technologicznych rolnictwa 4.0. Choć konstrukcje aparatów do pomiaru kąta zwilżania są zmieniane i udoskonalane, wciąż ten parametr nie jest mierzony przez plantatorów, doradców czy rolników. Z obserwacji własnych wynika, że ocena zwilżania traktowana jest przez praktyków pobieżnie – jest efektem wizualnej obserwacji i subiektywnego wrażenia, a zamiast mierzalnych danych obserwator uzyskuje tylko informację o bliżej niezidentyfikowanej randze: zwilża / nie zwilża. Taka klasyfikacja jest nieprzydatna

naukowo, ponieważ stanowi niejasną daną o niskiej przydatności do oceny bieżącej sytuacji, uniemożliwia przy tym zbieranie danych lub tworzenie szczegółowych analiz.

Zjawiskiem, które dopełnia obraz zwilżalności liścia, jest swobodna energia powierzchniowa (SEP). Ten parametr, charakteryzujący właściwości powierzchni, można obliczyć, znając wartości kątów zwilżania dobranych odpowiednio cieczy pomiarowych (CHIBOWSKI i PEREA-CARPIO 2002). Swobodna energia powierzchniowa jest jedną z funkcji termodynamicznych, która opisuje stan równowagi atomów na warstwie wierzchniej dowolnego ciała stałego. Odzwierciedla specyficzny stan niezerównoważenia oddziaływań międzycząsteczkowych występujący na granicy faz dwóch ośrodków (SAMUJŁO i RUDAWSKA 2010). Poznanie wartości SEP dla powierzchni roślinnej bezpośrednio przekłada się na badanie stopnia zwilżalności liści przez ciecz do opryskiwania i umożliwia inteligentne dopasowanie jej rodzaju, ilości i właściwości do określonej powierzchni roślinnej w danym momencie wegetacji.

Badania nad zwilżalnością powierzchni liści nie są łatwe z uwagi na morfologię powierzchni roślinnych, w tym struktury utrudniające uzyskanie odpowiednio płaskiej powierzchni do naniesienia kropli, a dodatkowo powierzchnie roślinne mogą być zarówno hydrofobowe, jak i hydrofilowe (KOCH i IN. 2008). Nie ulega wątpliwości, że powierzchnia roślinna jest wyjątkowo niestabilnym obiektem badań. Jej struktura i właściwości zmieniają się w zależności od gatunku i wieku rośliny, ewentualnych chorób (np. mączniak atakujący powierzchnię liści), typu powierzchni liścia i wytworów epidermy (woski, włoski), wilgotności względnej powietrza (YU i IN. 2009a, b), a nawet momentu w ciągu sezonu wegetacyjnego i zanieczyszczeń powierzchni (NEINHUIS i BARTHLOTT 1998, FERNÁNDEZ i IN. 2016, PAPIEROWSKA i IN. 2018, KLAMERUS-IWAN i IN. 2020) lub wahań dobowych (FOGG 1947). Już dawno temu zauważono, że uszkodzenia powierzchniowych warstw wosku na powierzchni liścia spowodowane wiatrem (HALL i DONALDSON 1963), otarciami (HALL 1966) i niektórymi zabiegami herbicydowymi (JUNIPER 1959, WORTMANN 1965, GENTNER 1966) w skrajnych przypadkach prowadzącymi do fitotoksyczności (MANTHEY i IN. 1992) mają wyraźny wpływ na kąt zwilżania. Te zmienne należy uwzględniać przy stosowaniu cieczy do opryskiwania, by zwiększać skuteczność przeprowadzanych zabiegów. Do obiektywnej obserwacji zmian służy kąt zwilżania oraz swobodna energia powierzchniowa. Aby jednak możliwe było określanie zwilżalności różnych upraw w różnych warunkach, niezbędne są odpowiednie narzędzia – metody badawcze, które pozwolą na uzyskanie mierzalnych danych.

Warto zauważyć, że zjawisko zwilżalności i charakterystyki kropli cieczy na powierzchni ciała stałego to zagadnienie interdyscyplinarne, które może odpowiadać nie tylko

na problematykę związaną z rolnictwem, ale również z innymi obszarami działalności człowieka (lotnictwo, budownictwo, przemysł). Badania nad modelowaniem procesów pokrywania ciał stałych kroplami cieczy są prowadzone na użytek rozwiązań inżyniersko-technicznych. Znajdują zastosowanie m.in. w druku atramentowym (ASAI i IN. 1993, SAMYN 2013), w przemyśle farmaceutycznym – pokrywanie tabletek powłokami ochronnymi (BOLLEDDULA i IN. 2010), w malowaniu różnych powierzchni ciał stałych (HAKBERG i IN. 1983), w systemach chłodzących (GRISSOM i WIERUM 1981), układach paliwowych silników spalinowych (SHIPINSKI i IN. 1969, CARAENI i IN. 2000).

Tak szeroki zakres dziedzin, w których bada się i wykorzystuje wiedzę o zjawisku upadku kropli na powierzchnie stałe, wynika z jego powszechności w świecie przyrody, jak i popularności w rozwiązaniach inżyniersko-technicznych (YARIN 2006). Należy jednak mieć na uwadze, że badania dotyczące pozornie jednego zjawiska: upadku kropli na powierzchnię, mogą zasadniczo różnić się materiałami (rodzaj powierzchni i rodzaj cieczy), warunkami, w których jest przeprowadzane badanie, a w efekcie – także stosowanymi metodami.

Stosunkowo niewielu badaczy podejmuje temat zwilżalności powierzchni liści, kluczowy dla rolnictwa, leśnictwa czy ogrodnictwa. Badanie zwilżalności powierzchni roślinnych jest przez swoją specyfikę zadaniem trudnym i złożonym – wymaga uwzględnienia licznych zmiennych, które wpływają na zmiany kąta i muszą być każdorazowo brane pod uwagę przez badacza. Należy zaznaczyć, że niewielka liczba badaczy zwraca uwagę na czynniki wpływające na zmienność kąta zwilżania zależną od wieku i stanowiska rośliny, morfologii liści, która wynika z cech biologicznych danego gatunku oraz z ewentualnych zmian chorobowych.

Wciąż stosunkowo niewiele wiadomo na temat tego, jak zmienia się zwilżalność liści w zależności od warunków, co przecież determinuje skuteczność zabiegów ochrony roślin. Równocześnie niniejsza praca stanowi próbę zwiększenia świadomości wśród badaczy i praktyków o istnieniu brakującego ogniwa w łańcuchu skutecznej ochrony roślin oraz przypomina o konieczności odpowiedzialnego i maksymalnie efektywnego stosowania adiuwantów. Większa znajomość tematu zwilżalności liści stanowiłaby ważne dopełnienie zarówno badań naukowych w tym zakresie, jak i miałyby wpływ na upowszechnianie dobrej praktyki stosowania cieczy do opryskiwania w produkcji roślinnej.

4. HIPOTEZA I CELE PRACY

W niniejszej pracy przyjęto następującą hipotezę badawczą:

1. Wymiarowanie kropli w ujęciu z boku i z góry w metodach obliczania kąta zwilżania bazujących na sferyczności czaszy kropli umożliwia charakterystykę zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej liścia w pełnym zakresie kątów zwilżania, różnorodności właściwości powierzchni liści i cieczy pomiarowych.

Weryfikację hipotez dokonano poprzez realizację następujących celów pracy:

1. Ocena wpływu struktur powierzchniowych liścia, insolacji, pory roku i wybranych biotrofów na zwilżalność powierzchni liści.
2. Ocena przydatności wymiarowania kropli w ujęciu z boku i z góry do obliczania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej.

5. PRZEGLĄD LITERATURY

5.1. Kierunek rozwoju rolnictwa

Współczesne rolnictwo mierzy się z problemem wyżywienia rosnącej liczby ludności, która ma przekroczyć 9 miliardów do 2050 roku (GODFRAY i IN. 2010). Aby zaspokoić potrzeby takiej liczby ludności, produkcja rolna powinna wzrosnąć o 60-70% (GONTAREVA 2022). Z jednej strony pojawia się potrzeba prowadzenia produkcji roślinnej i zwierzęcej na ogromną skalę, a z drugiej – coraz pilniejsza konieczność zwrócenia uwagi na stan środowiska naturalnego. Dostępność dodatkowych gruntów rolnych jest ograniczona, a jakakolwiek ekspansja człowieka i przekształcanie kolejnych obszarów w tereny rolnicze będzie miała miejsce głównie kosztem lasów i siedlisk przyrodniczych, w których żyją dzikie zwierzęta, różne gatunki roślin (w tym krewni roślin uprawnych) oraz naturalni wrogowie szkodników upraw (POPP i IN. 2013). Inwestycje w badania technologiczne są niezbędne, aby stymulować rozwój zrównoważonych rozwiązań dla sektora rolnego, a postępy wykorzystaniu możliwości, jakie daje internet, robotyka, sztuczna inteligencja, duże zbiory danych, przetwarzanie w chmurze, dwukierunkowa wymiana danych w czasie rzeczywistym itp. sprzyjają przejściu do ery rolnictwa 4.0 (ARAÚJO i IN. 2021).

Zastosowanie tych technologii może znacząco poprawić efektywność działalności rolniczej. LIAKOS i IN. (2018) ocenił, że do uprawy roślin można stosować współcześnie sztuczną inteligencję, która analizuje dane i generuje rekomendacje, ułatwiając rolnikom podejmowanie decyzji (LIAKOS i IN. 2018). LOPEZ-RIQUELME i IN. (2017) opracowali aplikację dla rolnictwa precyzyjnego w oparciu o chmurę FIWARE, której stosowanie zmniejsza ilość wody potrzebnej do nawadniania upraw (LOPEZ-RIQUELME 2017). Rośnie również zastosowanie dronów w rolnictwie, co zwiększa wydajność operacyjną i poprawia rentowność produkcji (REJEB i IN. 2022). Precyzyjne wykorzystanie nowoczesnych narzędzi staje się możliwe dzięki zbieraniu dokładnych danych. Jedną z istotnych wartości – zwłaszcza z punktu widzenia chemicznej ochrony roślin – jest zwilżalność liści, określana przez kąt zwilżania oraz swobodną energię powierzchniową.

5.2. Opryskiwanie w ochronie roślin

Historii rolnictwa towarzyszą próby zwiększania plonów i minimalizowania strat (PAVELA 2016). Presja skutecznej i wydajnej produkcji roślinnej będzie coraz silniejsza ze względu na rosnącą liczbę ludności oraz inne potrzeby (np. produkcję biopaliw), dlatego należy zwiększać produktywność rolnictwa przy równoczesnym zmniejszeniu wpływu na środowisko (POPP i IN. 2011; GODFRAY i IN. 2010, FOLEY i IN. 2005, ROHILA i IN. 2017). Przekształcenie naturalnych obszarów w pola uprawne zapewniło optymalne warunki dla rozwoju gatunków uprawianych przez człowieka, ale również stworzyło lepsze warunki dla agrofagów które konkurują z roślinami uprawnymi (MATYJASZCZYK 2015).

Ochrona roślin to dział produkcji roślinnej, który zajmuje się zapobieganiem stratom w produkcji roślinnej wywołanym przez agrofagi – patogeny, szkodniki i chwasty (EBELING 1939, BOCZEK 1998). Przez tysiące lat opracowano różne metody ochrony upraw, wśród nich metody: agrotechniczne, biologiczne, fizyczne, mechaniczne i chemiczne (GOOS 1956). Każda z tych metod obejmuje kilka różnych działań – np. metoda biologiczna wykorzystuje m.in. międzygatunkowe oddziaływania antagonistyczne, stosuje mikroorganizmy, pasożyty i gatunki drapieżne do zwalczania szkodników, wykorzystuje organizmy przejawiające skrajny monofagizm, stosuje grzyby produkujące antybiotyczne substancje (LIPA 1963). Metody mechaniczne to z kolei wykonywanie przeszkód w postaci ogrodzeń, stosowanie odstraszaczy (GOOS 1956), usuwanie szkodników z drzew i krzewów, stosowanie pułapek świetlnych, tablic i pierścieni lepowych oraz odpowiednie cięcie zagrożonych roślin (RZAŃSKA 2015). Coraz większą uwagę zwraca się na ekologiczne rozwiązania związane z ochroną upraw (BOMMARCO i IN. 2013), jednak równoczesna presja związana ze zwiększeniem wydajności produkcji roślinnej sprawia, że metody chemiczne, a w tym opryskiwanie roślin, wciąż są najczęstszym wyborem.

Mimo tak dużej różnorodności metod oraz rosnącej świadomości praktyków podstawowym sposobem ochrony roślin w Polsce i na świecie pozostaje metoda chemiczna (GACEK i IN. 2016). Ze względu na szkodliwość nadmiernego stosowania pestycydów badacze wskazują na bezwzględną konieczność dobrej znajomości tej metody ochrony. Tylko w taki sposób zabiegi mogą być wysoce skuteczne, a negatywny wpływ na środowisko – zmniejszony.

Już w czasach starożytnych człowiek wykorzystywał na niewielką skalę związki chemiczne, do których miał dostęp, takie jak sól kuchenna czy popiół zmieszany z wapnem (WOŹNICA 2012). Jedno z najwcześniejszych udokumentowanych selektywnych zastosowań nieorganicznych związków chemicznych odbyło się we Francji w 1896 roku, gdzie

wykorzystano siarczan miedziowy do walki z gorczycą Kabera zachwaszczającą pszenicę. Od tego czasu rozwój metody chemicznej jest nieporównanie szybszy niż innych metod, a rezultaty badań są stosowane na skalę światową. Metoda chemiczna obejmuje profilaktyczne lub interwencyjne zabiegi przy wykorzystaniu chemicznych substancji, najczęściej w postaci cieczy do opryskiwania (GOOS 1956). Ich skuteczność jest warunkowana właściwościami wykorzystywanych substancji, przy czym należy uwzględnić cechy chemiczne i fizyczne wybranych środków, właściwości danego organizmu (szkodnika), warunki zewnętrzne (atmosferyczne), czas zastosowania i oddziaływania środka.

Wśród korzyści stosowania metod chemicznych dostrzega się wysoką skuteczność, możliwość szybkiego eliminowania szkodników na wybranym etapie produkcji roślinnej, maksymalizację plonowania i bardziej precyzyjnego zbioru roślin, niższe koszty walki ze szkodnikami, zwiększoną wydajność pracy, możliwość zredukowania innych zabiegów uprawy roli, możliwość szybkiego przywrócenia do użyteczności rolniczej terenów nieuprawianych (WOŹNICA 2012). Jednocześnie wskazuje się liczne zagrożenia, takie jak możliwość zniszczenia uprawy, zatrucia cieczami do opryskiwania, zniszczenia pożytecznej fauny (np. pszczoł) i flory, możliwość skażenia produktów rolniczych pozostałościami środków chemicznych, możliwość wykształcenia się gatunków odpornych.

Proces opryskiwania jest złożony i zależy od wielu zmiennych czynników, które mają znaczenie na każdym etapie, a tym samym wpływają na skuteczność zabiegu (ZABKIEWICZ 2003). Ich wpływ obserwujemy już w momencie przygotowania cieczy opryskowej i jej dozowania do zbiornika (wówczas wpływ na jakość cieczy opryskowej ma m.in. czystość wody, pozostałość innych środków ochrony roślin lub nawozów, a w efekcie: możliwe niepożądane reakcje chemiczne lub niecałkowite rozpuszczenie środka ochrony roślin). Ważnym aspektem jest również dodatek adiuwantów, które poprawiają właściwości cieczy opryskowej, a także budowa opryskiwacza, od której zależy m.in. wielkość kropeł (AKESSON i IN. 1994). Następnie atomizacja (proces wytwarzania kropeł) zależy od parametrów technicznych opryskiwacza, a niekorzystne warunki atmosferyczne mogą spowodować znoszenie cieczy lub jej nadmierne parowanie (GIMENES i IN. 2013, ALTIERI i IN. 2014). Kiedy następuje kontakt cieczy do opryskiwania z powierzchnią rośliny, na efektywność zabiegu wpływają właściwości cieczy, jej prędkość i wielkość kropeł oraz właściwości powierzchni roślinnej, które niekiedy prowadzą do odbijania, rozpryskiwania i ściekania kropeł (XU i IN. 2021). Krople zatrzymują się na powierzchni roślinnej i formują osad. W efekcie następuje absorpcja i transport środka ochrony roślin w miejsce działania.

Skuteczność osadzania kropeł po opryskiwaniu powierzchni roślinnych zależy w dużej mierze od właściwości kropli cieczy (objętości, napięcia powierzchniowego, prędkości opadania), podczas gdy wydajność zatrzymywania (retencji) zależy od charakteru powierzchni liści rośliny, ich budowy i położenia, a także od warunków atmosferycznych (ZABKIEWICZ 2007). Jest to więc zjawisko z pogranicza kilku nauk: chemii, fizyki, rolnictwa, biologii oraz reologii (XU i IN. 2021).

Na wchłanianie cieczy do opryskiwania przez liście roślin wpływa wosk i struktury woskowe lub włoski na powierzchni liści, wiek oraz zmienność gatunkowa. Wchłanianie można poprawić poprzez zastosowanie odpowiedniego preparatu, zapewniającego infiltrację przez szparki lub znacznie większą i szybszą absorpcję składnika aktywnego przez epidermę. Potrzeba poprawy właściwości stosowanych cieczy tak stara jak chemiczna ochrona roślin – przykładowo, dawniej do tego celu stosowano mydło, glukozę, melasę lub mąkę, ulepszając w ten sposób pierwsze chemiczne opryski (PARADOWSKI 2020). Współcześnie podstawowym nośnikiem stosowanych środków ochrony roślin jest woda, a dodatek adiuwantów zwiększa efektywność wykonywanych zabiegów poprzez poprawę parametrów cieczy roboczej (WOŹNICA 2012). Przykładowo, surfaktanty organosilikonowe mogą obniżać napięcie powierzchniowe roztworu wodnego do 20 mN/m, bywają jednak takie, które zmniejszają je do 16 mN/m (GODDARD i PADMANABHAN 1992, DARIO i IN. 2023). W ten sposób można osiągnąć znacznie lepsze pokrycie cieczą powierzchni liści, uniknąć strat spowodowanych znoszeniem kropli lub spływaniem, a także poprawić skuteczność wykonywanego zabiegu poprzez zwiększenie przyczepności cieczy, zwiększenie zwilżalności powierzchni liści, uzyskanie stabilności cieczy roboczej czy poprawę szybkości przenikania substancji aktywnej do wnętrza rośliny (GASKIN i IN. 2005).

Na przestrzeni lat w Polsce i na świecie dużą uwagę poświęcono ulepszaniu technologii rozpraszania cieczy do opryskiwania, czego przykładem mogą być badania CZACZYKA i IN. (2012) na temat wielkości kropeł generowanych przez indukcyjne dysze płaskostrumieniowe. Naukowcy badają nie tylko nowoczesne technologie, ale również sam proces zwilżania powierzchni roślinnych cieczą do opryskiwania, np. prowadząc doświadczenia związane z retencją liści zarówno przez krople, które spadają bezpośrednio na liście, jak i przez krople powstające w wyniku odbicia się pierwotnych cząsteczek cieczy od powierzchni roślinnej i ulegające rozproszeniu, co wpływa bezpośrednio na wyniki badań retencji liści (HUET i IN. 2020). Szczegółowe badania nad poprawą wysokiej retencji liści, które umożliwią bardziej efektywne i dokładne stosowanie oprysków i uwzględniają efekt rozbijania się kropli o trudniej i łatwiej zwilżalne liście, zostały przeprowadzone przez zespół DORRA (2016).

5.3. Znaczenie budowy morfologicznej liścia dla zwilżalności

Powierzchnię rośliny stanowi epiderma, czyli skórka – pojedyncza warstwa żywych komórek o celulozowych ściankach, które przylegają do siebie ściśle i są pozbawione typowo wykształconych chloroplastów (SZWEYKOWSKA i SZWEYKOWSKI 2003). Epiderma stanowi warstwę graniczną, która oddziela roślinę od świata zewnętrznego i definiuje interakcje organizmu z otoczeniem (BARTHLOTT i IN. 2016), a budowa epidermy i jej ewentualne wytwory stanowią odpowiedź rośliny na warunki środowiska. Zewnętrzną ścianę epidermy w częściach powietrznych roślin stanowi kutikula, której rozwój był jedną z najistotniejszych innowacji związanych z przeniesieniem się roślin ze środowiska wodnego do lądowego (RIEDERER i MÜLLER 2006). Jedną z podstawowych funkcji kutikuli jest zapobieganie utracie wody w wyniku transpiracji (parowania).

Powierzchnie roślinne poszczególnych gatunków roślin lądowych charakteryzują się różnorodną strukturą powierzchniową, która podlegała i podlega szczegółowym badaniom m.in. przy użyciu elektronowych mikroskopów skaningowych (BAKER i PARSONS 1971, JEFFREE i IN. 1975). Na różnorodność powierzchni liści składają się liczne cechy epidermy: mikromorfologiczna budowa, wytwory kutikuli (woski epikutykularne oraz intrakutykularne, włoski), struktura i skład chemiczny epidermy, który zmienia się w ciągu sezonu wegetacyjnego. Istotne są nie tylko cechy biologiczne, ale również nabyte i wynikające z bezpośredniego otoczenia rośliny, np. zanieczyszczenia powierzchni liścia zarówno pochodzenia naturalnego, jak i sztucznego (NEINHUIS i BARTHLOTT 1998, FERNÁNDEZ i IN. 2016, PAPIEROWSKA i IN. 2018, KLAMERUS-IWAN i IN. 2020). Wiadomym jest, że zanieczyszczenia mogą wyraźnie wpływać na strukturę powierzchni i zmieniać jej właściwości (FARMER 1993).

Każdy z tych aspektów ma znaczenie dla zagadnienia zwilżalności liści oraz zachowania się kropli cieczy w zetknięciu z rośliną. Przykładowo, woski pokrywające powierzchnię liścia często powodują efekt hydrofobowy (HOLLOWAY 1969) podobnie jak włoski (trichomy), przy czym duże zagęszczenie włosków na powierzchni liścia ma większe znaczenie niż ich długość (BREWER i IN. 1991). Zwilżalność liści może zależeć również od wilgotności względnej powietrza (YU i IN. 2009a, b).

5.3.1. Wytwory epidermy

Epiderma to warstwa żywych komórek otoczonych celulozową ścianką, które ściśle do siebie przylegają i są pozbawione typowo wykształconych chloroplastów (SZWEYKOWSKA

i SZWEYKOWSKI 2003). Zwykle występuje na powierzchni młodych organów lub młodych części organów roślinnych. Epiderma stanowi warstwę graniczną pomiędzy rośliną a środowiskiem zewnętrznym i odgrywa dużą rolę w jej dostosowaniu do otaczających warunków. Kutikula, inaczej nabłonek, to ciągła błona na zewnętrznej stronie komórek epidermy, która obejmuje nadziemne organy u większości gatunków roślin lądowych. Stanowi kluczową innowację umożliwiającą roślinom zajęcie środowiska poza zbiornikami wodnymi i odgrywa istotną rolę w gospodarce wodnej roślin lądowych (KOCH i IN. 2008, 2009). Warstwa ochronna jest na tyle ważna, że mogą z niej zrezygnować tylko korzenie roślin, niektóre mchy i wtórne tkanki roślinne, takie jak drewno i kora.

U roślin lądowych możemy zauważyć ogromną różnorodność struktur powierzchniowych, która po raz pierwszy została zbadana za pomocą mikroskopów skaningowych w latach 70. XX wieku (BARTHLOTT i IN. 2016). Różnorodność struktur powierzchni roślin wynika z warunków życia poszczególnych gatunków roślin, które wymuszają istnienie rozmaitych rodzajów mikro- i nanostruktur powierzchni komórek (głównie woski) oraz tworzenie struktur wielokomórkowych, co skutkuje niemal nieograniczoną kombinacją struktur i funkcjonowania powierzchni roślinnych u około 450 000 różnych gatunków roślin lądowych (KOCH i IN. 2010).

Kutikula wraz z woskami stanowi element stabilizujący, jest barierą i odpowiada za różne rodzaje powierzchni roślinnych czy struktury zewnętrzne (np. trójwymiarowe kryształki wosku), które w efekcie wpływają na właściwości powierzchni, takie jak superhydrofobowość, samooczyszczanie, redukcja przyczepności do powierzchni rośliny, absorpcja szkodliwego promieniowania UV (KOCH i IN. 2009, ENSIKAT i IN. 2006). Struktura kutikuli, a także jej skład chemiczny, mają duży wpływ na zwilżalność powierzchni roślinnej oraz przyczepność cząstek, patogenów i owadów (KOCH i IN. 2010), jednak to fizyczne struktury powierzchniowe mają większy wpływ na zwilżalność powierzchni liści niż ich skład chemiczny (WANG i DAIN 2016). Podstawowe wytwory kutikuli to woski i włoski.

Woski roślinne są czasami widoczne jako białe lub niebieskawe zabarwienie liści i owoców, takich jak winogrona i śliwki (KOCH i IN. 2010). Odznaczają się dużym zróżnicowaniem ultrastrukturalnym oraz chemicznym (BARTHLOTT i IN. 1998, BARTHLOTT i IN. 2017) oraz licznymi funkcjami przystosowawczymi. Warstwa woskowa, jako element kutikuli, odgrywa istotną rolę w ochronie roślin przed patogenami i promieniowaniem UV oraz wpływa na interakcje między roślinami i owadami, a przy tym jest główną barierą zapobiegającą pozasparkowej utracie wody. Akumulacja wosku kutykularnego stanowi jedno z przystosowań roślin do stresu suszy (LASKOŚ i CZYCYŁO-MYSZA 2023). Pierwsze

kompleksowe badanie wosków epikutylarnych wykonał DE BARY (1871), sklasyfikowano w nich woski według czterech kategorii, stosowanych aż do momentu badań JUNIPERA i BRADLEY'A (1958), w wyniku których przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego opracowano technikę repliki węglowej. Od tamtego czasu woski były przedmiotem licznych badań, np. LEE i PRIESTLEY (1924), HOLLOWAY (1970), WILKINSONA (1987). Współcześnie prowadzone badania zwracają uwagę na możliwość technologicznego wykorzystania struktur woskowych na powierzchniach roślinnych (JACOBS i IN. 2007). Woski powinny być również brane pod uwagę jako jedna z istotnych zmiennych wpływająca na cechę zwilżalności powierzchni liści (KOCH i IN. 2009).

Drugim typowym wytworem kutikuli są jedno- lub wielokomórkowe włoski (SZWEYKOWSKA i SZWEYKOWSKI 2004). Włoski (trichomy) mogą być żywe – zwiększają wówczas powierzchnię parowania rośliny. Częściej jednak stanowią martwe struktury wypełnione powietrzem. Włoski mogą wydzielać różne substancje lub w formie stwardniałej – jako kolce – stanowić mechanizm obronny rośliny. Strukturalnie trichomy mogą być jednokomórkowe lub wielokomórkowe i pełnią różne funkcje na powierzchniach roślinnych, od ochrony przed promieniowaniem UV, aż po efekt hydrofobowy, który ma zapobiegać gromadzeniu się wody na powierzchni liści, ponieważ to może powodować zatykanie aparatów szparkowych, ograniczać wymianę gazową oraz sprzyjać wzrostowi i rozprzestrzenianiu się patogenów na liściach (BICKFORD 2016). Inne funkcje trichomów to ochrona roślin przed uszkodzeniem przez owady, obniżanie temperatury liści, zwiększanie współczynnika odbicia światła, zapobiegania utracie wody i zmniejszanie ścierania liści (DAI i IN. 2010). Ze względu na swoje specyficzne właściwości (np. architektura liści, hydrofobowa powłoka wosku i specjalna budowa oraz ułożenie trichomów umożliwiają roślinom z gatunku *Salvinia* zachowanie filmu powietrznego po zanurzeniu w wodzie do 17 dni w przypadku niektórych gatunków), trichomy stają się przedmiotem badań biomimetycznych (BARTHLOTT i IN. 2009).

Mimo tak ważnych funkcji, trichomy wciąż pozostają słabo poznanymi strukturami roślinnymi, a ich klasyfikacja jest dla badaczy dużym wyzwaniem, ze względu na znaczne różnice kształtu, rozmiaru, struktury, lokalizacji, zdolności do wydzielania, funkcjonowania i innych istotnych cech różnicujących poszczególne wytwory powierzchni roślinnych (WERKER 2000). Trichomy, zwłaszcza występujące gęsto na powierzchni rośliny, mają duży wpływ na zwilżalność liści, ponieważ włoski zapobiegają przedostawaniu się kropelek wody do naskórka, a to skutkuje stosunkowo niską retencją kropel na liściach (XU i IN. 2010). YU i IN. (2009a) zwracają uwagę na fakt, że nie tylko długość włosków, ale również ich gęstość wpływa na zwilżalność powierzchni liści.

5.3.2. Patogeny zmieniające powierzchnie roślinne

Powierzchnie roślinne mogą zmieniać się pod wpływem różnych czynników wewnętrznych oraz środowiskowych, w tym – z powodu chorób, zwłaszcza jeśli patogeny zajmują zewnętrzną powierzchnię organów rośliny (HE i IN. 2021b). Już na początku XX wieku zauważono, że powierzchnie liści mogą być kolonizowane przez mikroorganizmy (HIRANO i UPPER 1983). Chociaż główne grupy organizmów zajmujących powierzchnię liści – bakterie, drożdże i nitkowate grzyby, mogą występować o każdej porze roku, zwykle stwierdza się ich sezonowe występowanie (BLAKEMAN 1985).

Istnienie niektórych patogenów jest uzależnione od nieustannego kontaktu z żywymi komórkami gospodarza (KRYCZYŃSKI i WEBER 2010). Należą do nich biotrofy, grzyby pasożytujące na roślinach, które poza organizmem żywiciela mogą przetrwać tylko w postaci struktur przetrwalnikowych. Jednym z rozpowszechnionych biotrofów, często spotykanych w praktyce rolniczej i sadowniczej, są mączniaki prawdziwe (workowce z rzędu *Erysiphales*), gatunki o bardzo wąskim zakresie żywicieli. Ich grzybnia rozwija się na powierzchni porażonych liści lub innych roślinnych organów, tworząc charakterystyczny biały, mączysty nalot, przy czym grzybnia niektórych rodzajów mączniaków może mniej lub bardziej wnikać w tkanki rośliny. Wyróżnia się wiele gatunków mączniaków, np.: mączniak jabłoni, mączniak prawdziwy agrestu, astrowatych, buraka, chmielu, dębu, dyniowatych, grochu, kasztanowca, motylkowatych, pomidora, róży, winorośli, zbóż i traw, a dodatkowo wiele gospodarzy wymienionych gatunków mączniaków prawdziwych mogą zostać porażone przez mączniaka rzekomego (KRYCZYŃSKI 2014).

Mączniaki prawdziwe powodują duże straty w produkcji roślinnej – uznawane są za jedną z najpoważniejszych chorób zbóż (KRYCZYŃSKI i WEBER 2011) i ocenia się, że mogą powodować do 40% strat w plonach jęczmienia w regionach umiarkowanych (JØRGENSEN 1988). Porażenie mączniakiem nie tylko negatywnie wpływa na rozwój rośliny i zmniejszenie wydajności produkcji, ale także w istotny sposób zmienia cechy powierzchni roślinnej, w tym – jej zwilżalność. Badacze wskazują jednak fakt, że zależność jest dwukierunkowa: powierzchnie roślinne mają wpływ na kiełkowanie i specyficzność żywicielską mączniaka (CARVER i IN. 1990, HEDGE i KOLATTUKUDY 1997, IWAMOTO i IN. 2002).

Efektom zmiany cech powierzchni roślinnej przez patogeny jest niewydajne stosowanie zabiegów opryskiwania. HE i IN. (2019a, c) przeprowadził badania nad zmiennością zwilżalności powierzchni liścia ogórka porażonego mączniakiem, wykorzystując kamery rejestrujące moment kontaktu pestycydu z powierzchnią liścia. Kamery zarejestrowały

odbijanie się kropli od liścia pokrytego grzybem, przez co ciecz nie zwilżała go w sposób prawidłowy. W efekcie niezbędne było zastosowanie środka powierzchniowo czynnego. Badania tego typu pokazują, że podczas przygotowywania cieczy do opryskiwania konieczne jest uwzględnienie ewentualnego porażenia powierzchni liści patogenami zmieniającymi właściwości ich powierzchni.

5.3.3. Powierzchnie roślinne a zwilżalność

Powierzchnie roślinne są specyficzne pod kątem badania zwilżalności jako struktury o niejednorodnym kształcie i zmiennych właściwościach, na które mają wpływ czynniki zewnętrzne i wewnętrzne. Różnice morfologiczne pomiędzy powierzchniami i strukturami liści umożliwiają podział na dwie kategorie: liście łatwo zwilżalne i trudno zwilżalne. Specyficzne cechy i struktury, które pomagają określić różnice między liśćmi, to epiderma wraz z woskami epikutylarnymi, żyłki, aparaty szparkowe i trichomy. Te cechy są istotne dla klasyfikacji liści pod kątem ich zwilżalności (SHERRICK i IN. 1986, BHUSAN i IN. 2008). Liście trudne do zwilżenia często są pokryte strukturami woskowymi i włoskami, co sprawia, że ich powierzchnie określamy jako wysoce wodoodporne (GUHLING i IN. 2005). Badania wykazują, że gęstość trichomów ma większy wpływ na pokrycie powierzchni liścia cieczą niż długość trichomów, ponieważ trichomy rozmieszczone blisko siebie wytwarzają rodzaj powietrznych kieszeni pod kropelkami, które zapobiegają kontaktowi cieczy z powierzchnią liścia (HESS i IN. 1974). W przypadku liści trudnych do zwilżenia skuteczne zastosowanie pestycydów może być trudne ze względu na problem odbijania się kropli cieczy, które często rozpraszają się lub spływają z liści po kontakcie z powierzchnią rośliny. Nieliczne krople, które pozostają na powierzchniach trudnych do zwilżenia liści tworzą wysokie kąty zwilżania i zapewniają minimalny kontakt między kroplą cieczy a powierzchnią liścia. W rezultacie wydajność aplikacji zmniejsza się, a zużycie środków ochrony roślin wzrasta, co zmniejsza efektywność stosowanych oprysków i zwiększa ich negatywny wpływ na środowisko naturalne (BHUSHAN i IN. 2008, KNOCH i IN. 2000).

Właściwości powierzchni roślinnych zależą od ich morfologii, dlatego dynamika procesu rozlewania kropli na powierzchni liści o różnych właściwościach była przedmiotem badań prowadzonych na liściach z włoskami (BREWER i IN. 1991, NAIRN i IN. 2013), liściach ze strukturami kutikuli nadającymi właściwości hydrofobowe (NEINHUIS i BARTHLOTT 1997, CHEN i IN. 2011) i hydrofilowe (BHUSHAN i JUNG 2006) oraz z porami (TREDENICK i IN. 2017). Ważny jest również wpływ zewnętrznych czynników zmieniających się w ciągu sezonu wegetacyjnego (NEINHUIS i BARTHLOTT 1998). Znane są dobowe zmiany wartości zwilżalności

(FOGG 1947), zmiany uzależnione od wilgotności względnej powietrza (YU i IN. 2009b), ułożeniem liścia (HOLDER 2012) oraz zmiany wywołane zanieczyszczeniami pyłowymi (HONOUR i IN. 2009). Szczegółowym badaniom poddawano ostatnie zagadnienie, uznając, że zanieczyszczenia zmieniają parametry powierzchni roślinnej (NEINHUIS i BARTHLOTT 1998, PAPIEROWSKA i IN. 2018, KLAMERUS-IWAN i IN. 2018). Wykazano, że rośliny mają różną tendencję do zatrzymywania zanieczyszczeń oraz różną tolerancję na ilość zanieczyszczeń w swoim otoczeniu, przy czym powierzchnie hydrofobowe roślin najskuteczniej unikają trwałego zanieczyszczenia cząsteczkowego, podczas gdy bardziej zwilżalne liście mniej skutecznie pozbywają się zanieczyszczeń ze swojej powierzchni (NEINHUIS i BARTHLOTT 1998).

Znany jest również wpływ patogenów na zmiany zwilżalności (HUBER i GILLESPIE 1992, KLAMERUS-IWAN i WITEK 2018, THOMAS i IN. 2024). Przykład stanowi porażenie liści mączniakiem, które wymaga modyfikacji cieczy roboczej w celu poprawy zwilżalności liści. HE i IN. (2021a) ustalili, że ze względu na elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami kationowego środka powierzchniowo czynnego i patogenami mączniaka prawdziwego (*Erysiphales*), kationowy cząsteczki środka powierzchniowo czynnego nie zwilżały patogenów zbyt dobrze. To badanie dostarcza nowych spostrzeżeń na temat zwilżania i osadzania kropli na powierzchniach hydrofobowych modyfikowanych patogenami oraz pokazuje, jak różnorodnie można reagować na zmieniające się właściwości powierzchni liści, by zwiększyć wydajność chemicznej ochrony roślin.

Skuteczność zabiegów opryskiwania roślin można wyrazić jako funkcję: osadzania, retencji, wchłaniania, translokacji oraz aktywności substancji aktywnej. Modelowanie osadzania, adhezji (retencji), wchłaniania, translokacji oraz aktywności substancji aktywnej cieczy na powierzchni liści było przedmiotem wielu badań (NAIRN i IN. 2013, BOUKHALFA i IN. 2014, TAŞTAN i YILDIRIM 2014, DORR i IN. 2014, DORR i IN. 2015, DORR i IN. 2016, WANG i DAI 2016, BOCHNIAK i IN. 2019, ZABKIEWICZ i IN. 2020). Warto mieć na uwadze, że modele na maksymalne rozlanie kropli, retencję oraz adhezję stosowane na powierzchniach roślinnych uwzględniają zazwyczaj kąt zwilżania kropli cieczy (TANAKAMARU i IN. 1998, HE i IN. 2019b, KUMAR i BHARDWAJ 2020) jako istotny parametr. W literaturze można znaleźć również prace poświęcone określaniu adhezji i retencji na liściach roślin (LAKE i MARCHANT 1983, STEVENS i IN. 1993, FORSTER i IN. 2005, PATHAN i IN. 2009, MASSINON i LEBEAU 2012, FORSTER i IN. 2014). Zrozumienie adhezji oraz interakcji pomiędzy powierzchnią liścia a kroplą cieczy może pomóc w osiągnięciu najodpowiedniejszych formułacji środków ochrony roślin oraz

adiuwantów, co ma istotne znaczenie zarówno z ekonomicznego, jak i ekologicznego punktu widzenia.

Wieloaspektowość zjawiska zwilżalności powierzchni liści obrazuje fakt, że niektórzy badacze zwrócili uwagę na szczególny typ upadku kropel – zderzenia na krawędzi liścia (LEJEUNE i IN. 2018), a także krawędzi pochylonych liści (LEJEUNE i GILET 2019). Krople upadając w okolicach krawędzi liścia mogą się rozpaść i tym samym rozprzestrzeniać się po okolicznych liściach, czasem wraz z inokulum patogenicznym. Badacze brali również pod uwagę fakt, że rośliny tworzą powierzchnie nieregularne, a ich liście są ułożone pod różnymi kątami względem podłoża (DUNCAN 1971, TADRIST i IN. 2015).

Nowoczesne metody modelowania kształtu liści zapewniają dobre odwzorowanie (KEMPTHORNE i IN. 2015, OQIELAT 2020) i pozwalają na prognozowanie sposobu poruszania się kropli wody na blaszce liściowej (OQIELAT i IN. 2011, MAYO i IN. 2015, EL-AJOU i IN. 2019). Badania zwilżalności liści są bardzo istotne pod kątem praktycznego zastosowania – zwiększania skuteczności oprysków, a tym samym poprawy wydajności upraw, zmniejszenia zużycia pestycydów i ochrony środowiska (MASSINON i IN. 2017).

5.4. Kąt zwilżania

5.4.1. Upadek kropli cieczy na powierzchnie stałe – złożoność zjawiska

Upadek kropli cieczy na powierzchnie stałe obserwuje się powszechnie w świecie przyrody, a wiedza o nim jest szeroko wykorzystywana do zastosowań inżyniersko-technicznych w różnych aspektach działalności człowieka (YARIN 2006). Jednymi z pierwszych osób badających relacje pomiędzy powierzchnią ciała stałego a upadającą na nie kroplą cieczy był ARTHUR MASON WORTHINGTON, który w roku 1894 opublikował pracę „The Splash of the Drop”, a następnie w 1908 r. ukazało się „A Study of Splashes” (HARLOW i SHANNON 1967). Pomimo swojej powszechności i faktu, że każdy obserwuje to zjawisko każdego dnia, po ponad 100 latach badań upadek kropli cieczy na powierzchnie stałe i zjawiska mu towarzyszące wciąż nie są w pełni wyjaśnione i zrozumiane, przez co nadal przyciąga fizyków, inżynierów i matematyków, a badacze innych dziedzin coraz częściej zdają sobie sprawę, że także wśród ich zagadnień znajduje się miejsce dla zwilżalności (YARIN 2006).

Dzieje się tak, ponieważ zjawisko jest różnorodne i zależy od wielu zmiennych (YARIN 2006). Proces rozlania się cieczy na suchych, stałych powierzchniach determinują: wielkość kropli, jej prędkość zderzenia z podłożem oraz kąt, pod jakim kropla uderza o podłoże, a także

właściwości cieczy oraz podłoża (PALACIOS i IN. 2010, WILDEMAN i IN. 2016). Rezultat rozlania się kropli można opisać za pomocą wartości bezwymiarowej nazywa ją się często współczynnikiem rozprzestrzeniania (β) (*the spread factor*), a w momencie maksymalnego rozlania można zapisać, że $\beta_m = D_m/D$ (SCHIAFFINO i SONIN 1997). Parametr ten oznaczony jako β_m wyraża iloraz dzielnej (D_m) [mm] (średnica maksymalnego rozlania) i dzielnika D [mm] (średnica początkowa kropli) (BENNETT i POULIKAKOS 1993, RIOBOO i IN. 2002, LIANG i IN. 2019). Ewolucję współczynnika rozprzestrzeniania w czasie można podzielić na cztery odrębne fazy: fazę kinematyczną, fazę rozszerzania, fazę relaksacji i fazę zwilżania, po której następuje stan równowagi (RIOBOO i IN. 2001).

W pierwszym etapie (kinematycznym) początkowa średnica kropli nie ulega znaczącym zmianom. Pomiędzy odkształcającą się częścią kropli cieczy a podłożem tworzy się obszar podwyższonego ciśnienia, tzw. warstwa graniczna (THORODDSEN i IN. 2003, KOLINSKI i IN. 2012, LI i THORODDSEN 2015). W odpowiednich warunkach mogą się z niej utworzyć uwięzione w kropli pęcherzyki powietrza (THORODDSEN i IN. 2005a, b). Należy mieć na uwadze, że kropla może ulec rozprysnięciu, co dzieje się przy odpowiedniej liczbie kapilarnej (LATKA i IN. 2018) i nie ma związku ze zwilżalnością podłoża.

Gdy $\beta \approx 1$ (średnica obszaru styku kropli z podłożem osiąga średnicę początkową kropli) zaczyna się faza rozprzestrzeniania (JUNG i HUTCHINGS 2012). Wówczas linia styku kropli z podłożem rozchodzi się promieniście do momentu aż osiągnie wartość D_m (maksymalne rozlanie się kropli). Faza rozprzestrzeniania pochłania prawie całą początkową energię kinetyczną kropli. Wartość maksymalnej średnicy rozlania jest ściśle powiązana z właściwościami fizycznymi cieczy i warunkami zderzenia (GAO i LI 2014, JOSSE RAND i THORODDSEN 2016). Wyższa prędkość lub wielkość kropli prowadzą do szybszego rozprzestrzeniania się i osiągnięcia większej średnicy maksymalnej, natomiast wyższe napięcie powierzchniowe cieczy i lepkość obniżają te wartości (KIRKWOOD i BUFF 1949, LI i IN. 2010). Istnieją również metody pozwalające opisać rozplywające się krople cieczy o różnej lepkości na poziomych powierzchniach mających różną szorstkość (LEE i IN. 2015). CLANET i IN. (2004) stwierdzili, że na powierzchni superhydrofobowej średnica rozlania w znacznym stopniu zależy od lepkości cieczy. VAN DAM i LE CLERC (2004) wskazują, że w celu przewidzenia ostatecznego promienia rozlania się cieczy należy uwzględnić rozpraszanie się lepkości cieczy. Ponadto autorzy zaznaczają wyraźny wpływ energii powierzchniowej na fazę rozszerzania. W celu zbadania zjawiska rozplywania się kropeł wody na powierzchniach zwilżalnych można wykorzystać membranę Janus, która z jednej strony wykazuje właściwości hydrofilowe, a z drugiej strony hydrofobowe (BAE i IN. 2020).

Po osiągnięciu maksymalnej średnicy następuje faza relaksacji (ŠIKALO i GANIĆ 2006, JUNG i HUTCHINGS 2012). Na powierzchniach hydrofobowych może nastąpić cofnięcie się linii styku z podłożem, a jeśli początkowa energia kinetyczna będzie dostateczna, nastąpi odbicie się kropli (RIOBOO i IN. 2008, ANTONINI i IN. 2012, JOSSERAND i THORODDSEN 2016). Na powierzchniach hydrofilowych linia styku zazwyczaj się nie cofa, może chwilowo się zatrzymać na wskutek wyczerpania początkowej energii kinetycznej, a następnie obserwuje się fazę zwilżania (FEDORCHENKO 2000, RIOBOO i IN. 2008, ANTONINI i IN. 2012). Średnica kropli może wtedy ulec spontanicznemu wzrostowi na wskutek oddziaływań kapilarnych, aż do osiągnięcia ostatecznego stanu równowagi (PASANDIDEH-FARD i MOSTAGHIMI 1995, FEDORCHENKO 2000, TREDENICK i IN. 2017).

5.4.2. Wpływ fizycznych czynników na zachowanie kropli na powierzchni ciała stałego

Modele obliczające maksymalny współczynnik rozlania kropli cieczy na powierzchniach stałych obliczają (β_m) (ATTANÉ i IN. 2007, SEO i IN. 2015, GUO i IN. 2018, LIU i IN. 2019). Mając ten parametr i początkową średnicę kropli (D) [mm] można obliczyć maksymalne rozlanie się kropli (D_m) [mm]. Aby móc zastosować formuły liczące maksymalny współczynnik rozprzestrzeniania (β_m) należy znać właściwości cieczy: gęstość (ρ) [kg/m^3], współczynnik lepkości dynamicznej (μ) [mPa/s], napięcie powierzchniowe cieczy (γ_l) [mN/m], prędkość opadania kropli cieczy (v) [m/s], kąt zwilżania (θ) [$^\circ$] oraz liczbę Webera [$We=(D \times \rho \times v^2)/\gamma_l$], liczbę Reynoldsa [$Re=(D \times \rho \times v)/\mu$] i liczbę Ohnesorge. Część modeli opiera się tylko na liczbach Webera i/lub Reynoldsa i/lub Ohnesorge (JONES 1971, MADEJSKI 1976, COLLINGS i IN. 1990, ASAI i IN. 1993, SCHELLER i BOUSFIELD 1995, CLANET i IN. 2004, ROISMAN 2009, LIANG i IN. 2019). Poprawność ich działania jest zazwyczaj ograniczona do konkretnego rodzaju podłoża i cieczy. Bardziej uniwersalne modele uwzględniają dodatkowo kąt zwilżania. Parametr ten jest wypadkową wielu właściwości podłoża – takich jak zwilżalność, szorstkość i niejednorodność (LAM i IN. 2001, BHUSHAN i JUNG 2006). Poprzez uwzględnianie kąta zwilżania w modelowaniu można przeprowadzać symulacje rozlania się kropli cieczy na różnych podłożach (PASANDIDEH-FARD i IN. 1996).

Liczne badania podejmują temat modelowania osadzania, adhezji (retencji), wchłaniania, translokacji oraz aktywności substancji aktywnej cieczy na powierzchni liści (STEVENS i IN. 1993, FORSTER i IN. 2005, CERMAN i IN. 2009, FERNÁNDEZ i EICHERT 2009, TAYLOR 2011, ANDRADE i IN. 2012). Modele stosowane na powierzchniach roślinnych

uwzględniają zazwyczaj kąt zwilżania kropli cieczy (TANAKAMARU i IN. 1998, HE i IN. 2019b, KUMAR i BHARDWAJ 2020), który stanowi jej parametr zwilżalności i tym samym charakteryzuje opisywaną powierzchnię.

Pomiar kąta zwilżania umożliwia zapoznanie się z badanym układem trójfazowym (ciało stałe, ciecz i powietrze) i interakcjami poszczególnych elementów, co pozwala scharakteryzować podłoże (HEBBAR i IN. 2017). Uformowanie się kropli cieczy na badanej powierzchni oraz koło, w które można wpisać osadzoną kroplę są podstawą do wyliczenia kąta zwilżania. YOUNG (1805) zdefiniował stan równowagi energetycznej układu trójfazowego – ciało stałe (S), ciecz (L) i gas (G) – z uwzględnieniem kąta zwilżania [1]. Równanie Younga sprawdza się najlepiej na płaskich i równych powierzchniach. WENZEL (1936 i 1949) wyznaczył współczynnik szorstkości powierzchni (r) i zmodyfikował równanie Younga, dzięki czemu możliwe było obliczenie klasycznego równoważnego kąta zwilżania Younga na podstawie obserwowanego pozornego kąta zwilżania na szorstkiej powierzchni [2].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_Y \quad [1]$$

$$\cos \theta_W^* = r \cos \theta_Y; r = \frac{\text{aktualna powierzchnia}}{\text{geometryczna powierzchnia}} \quad [2]$$

$$\cos \theta_{CB}^* = f_1 \cos \theta_Y - f_2; f_1 + f_2 = 1 \quad [3]$$

Modyfikacje współczynnika szorstkości zaproponowali MEIRON i IN. w 2004 roku. CASSIE i BAXTER (1944) wprowadzili współczynniki f_1 i f_2 (odpowiednio ułamki powierzchni styku ciała stałego i cieczy oraz powierzchnia styku ciała stałego i powietrza pod kroplą), które umożliwiły wyznaczenie równoważnego kąta zwilżania na powierzchniach porowatych na podstawie pozornego kąta obserwowanego (SEO i IN. 2015) [3]. Te zmienne pokazują, jak wieloczynnikowe jest zachowanie cieczy na powierzchni ciał stałych i daje wyraźniejszy obraz złożoności zjawiska zwilżalności powierzchni roślinnych.

5.4.3. Wieloaspektowe pojęcie kąta zwilżania

Kąt zwilżania to pojęcie, które w ostatnich latach zyskuje popularność wśród badaczy z różnych dziedzin, o czym świadczy liczba publikowanych prac i szybkie tempo badań (ALLAIN i IN. 1985, MARMUR i IN. 2017, DRELICH i IN. 2020). Wciąż jednak terminy określające zwilżalność, kąt zwilżania i pokrewne zjawiska są stosowane z dużą swobodą i brakuje ogólnie przyjętych definicji. Próbę ustalenia wspólnej i dokładnej terminologii podjął się MARMUR i IN. (2017). Zawarta jest w niej definicja kąta zwilżania jako właściwości termodynamicznej

charakteryzującej zwilżalność powierzchni stałych. Zgodnie z jej treścią, kąt zwilżania jest to kąt obserwowany eksperymentalnie po stronie cieczy (gęstszej stronie cieczy w przypadku, gdy istnieją dwie ciecze) pomiędzy styczną do powierzchni ciała stałego a styczną do granicy faz ciecz-ciecz na linii styku trzech faz. Definicja jest ogólna, a w rezultacie ma zastosowanie do wszystkich sytuacji równowagi i nierównowagi (MARMUR i IN. 2017). Równocześnie wskazują definicje specyficznych kątów zwilżania, w tym:

Kąt zwilżania Younga (*Young contact angle*) – kąt zwilżania obliczany z opisu równania YOUNGA (1805). Kąt zwilżania jest termodynamiczną właściwością układu trójfazowego, która odpowiada najniższemu stanowi energii układu. YOUNG w swojej pracy „An essay on the cohesion of fluids” zauważa, że płyn, który nie jest w stanie zwilżyć danej substancji stałej, tworzy z nią kąt zwilżania, który jest stały w każdych okolicznościach, a krzywizna powierzchni płynu (lub suma krzywizn, jeżeli krzywizna jest podwójna), jest zawsze proporcjonalna do wzniesienia lub zagłębienia w stosunku do ogólnej powierzchni. Co więcej, sama krzywa we wszystkich przypadkach dopuszcza przybliżone wytyczenie za pomocą środków mechanicznych, ale nie zawsze można łatwo poddać je obliczeniom (YOUNG 1805).

Idealny kąt zwilżania (*Ideal contact angle*) – kąt zwilżania obserwowany na idealnej powierzchni. W przypadku kropli o promieniu krzywizny większym niż rozmiar nanometryczny ten kąt zwilżania jest równy kątowi zwilżania Younga i reprezentuje pojedynczy stan równowagi, jaki może mieć kropla na idealnej bryle. W przypadku kropli o mniejszych promieniach krzywizny należy zastosować współczynnik korekcyjny związany z koncepcją „napięcia liniowego” (DRELICH 1996, MARMUR 1997). Warto nadmienić, że idealny kąt zwilżania zwykle nie jest dostępny eksperymentalnie ze względu na trudności związane z przygotowaniem idealnej powierzchni i konieczność zachowania odpowiednich warunków podczas pomiarów.

Rzeczywisty kąt zwilżania (*Actual [local] contact angle*) – kąt zwilżania występujący miejscowo w dowolnym punkcie wzdłuż linii styku cieczy z powierzchnią. Występuje w przypadku szorstkich i/lub niejednorodnych powierzchni (WOLANSKY i MARMUR 1998). Udowodniono, że rzeczywisty kąt zwilżania jest teoretycznie równy w stanie równowagi idealnemu kątowi zwilżania (WOLANSKY i MARMUR 1998). Jednak rzeczywistego kąta zwilżania nie można łatwo zmierzyć; dlatego uważa się, że jest niedostępny (MARMUR i IN. 2017). Pojawia się korelacja z kątem Younga: gdy napięcie linii jest znaczące, rzeczywisty kąt zwilżania odbiega od kąta Younga o składnik proporcjonalny do krzywizny miejscowej linii styku (WOLANSKY i MARMUR 1998).

Pozorny (globalny) kąt zwilżania (*Apparent [global] contact angle*) – kąt zwilżania mierzony eksperymentalnie w skali makroskopowej. Pozorny kąt zwilżania jest jedynym, który można zmierzyć. Ten kąt zwilżania opisuje „średni” kąt zwilżania dla całej trójfazowej linii styku, którą wyznaczamy poprzez wytyczenie linii prostej, uśredniającej nieregularności powierzchni ciała stałego. Istnieje kilka rodzajów pozornych kątów zwilżania, które są w różny sposób powiązane z kątem zwilżania Younga, w zależności od specyfiki rzeczywistej powierzchni stałej. Pozorne kąty zwilżania mogą reprezentować albo metastabilne stany równowagi układu (lokalne minimum na krzywej energii Gibbsa), albo stabilny stan równowagi (najniższe minimum na krzywej energii Gibbsa) (MARMUR i IN. 2017).

Proponowane definicje specyficznych kątów zwilżania mają, według autorów, umożliwić osiągnięcie powtarzalności pomiarów kąta zwilżania i zapewnić ich jednoznaczną interpretację w laboratoriach badawczych (MARMUR i IN. 2017). Stanowią również wyraźne zobrazowanie złożoności tematyki, która wynika z różnorodnych właściwości cieczy oraz powierzchni ciał stałych.

5.4.4. Pomiar kąta zwilżania

Zwilżalność to podstawowy rodzaj interakcji cieczy i ciał stałych, który opisuje rodzaj kontaktu cieczy z powierzchnią ciała stałego (KOCH i IN. 2008). Do jego opisu wykorzystuje się kąt zwilżania oraz wynikającą bezpośrednio z kątów cieczy pomiarowych swobodną energię powierzchniową. Wartość SEP służy do opisu zjawiska adhezji i tym samym zagadnienia dotyczące kontaktu powierzchni roślinnej z cieczami są ze sobą ściśle powiązane oraz tworzą spójny obraz zjawiska.

Badanie kąta zwilżania na powierzchniach roślinnych jest kluczowym wyznacznikiem zwilżalności, która ma ogromne znaczenie dla funkcjonowania roślin, począwszy od poszczególnych tkanek roślinnych, a skończywszy na ekosystemie. Jest to wartość istotna dla zagadnienia ochrony roślin, do którego wykorzystywane są liczne ciecze do opryskiwania, jednak może również znajdować zastosowanie w innych obszarach, począwszy od badania procesów biologicznych, takich jak kiełkowanie, a skończywszy na biomimetyce (KOCH i IN. 2008). Duży kąt zwilżania opisuje powierzchnie, na których kropla wody formuje się w kulisty kształt. W ten sposób prawdziwy kontakt między przylegającą kroplą a powierzchnią jest bardzo mały w porównaniu do powierzchni dobrze zwilżalnych, na których kropla wody ma tendencję do rozlewania się i przylegania, a kąt zwilżania wówczas jest niski. W efekcie powierzchnie roślinne mogą być hydrofilowe i hydrofobowe odpowiednio, gdy kąt zwilżania kropli wody jest mniejszy lub większy od 90° (KOCH i IN. 2008).

Badanie kąta zwilżania powierzchni roślinnych wciąż stanowi obszar wymagający lepszego poznania. Badacze skupiają swoją uwagę na mikrostrukturach powierzchni liści, które wpływają na ich zwilżalność (MUHAMMAD i IN. 2020, WANG i DAI 2016, KOCH 2008, TAYLOR 2011, BURTON i BHUSHAN 2006). Zwracają uwagę na fakt, że dokładne określenie fizycznych i chemicznych właściwości liścia umożliwi lepsze zrozumienie adhezji i innych procesów zachodzących na powierzchniach roślinnych, co z kolei przełoży się na dobór skuteczniejszych parametrów cieczy do opryskiwania (NAIRN i IN. 2011).

Uwagę poświęca się również adiuwantom i innym środkom zmieniającym właściwości cieczy do opryskiwania (WILLOUGHBY i STOKES 2015, HUET i IN. 2020, APPAH i IN. 2019, SONG i IN. 2022, ZHU i IN. 2019). Naukowcy sprawdzają, w jaki sposób adiuwanty zwiększają zwilżalność liści i wpływają na czas parowania substancji z powierzchni roślinnych, co ma poprawić skuteczność stosowanych zabiegów i zmniejszyć ilość cieczy niezbędnej do opryskiwania (XU i IN. 2011). Przeprowadza się badania z wykorzystaniem herbicydów związanych z adiuwantami, którymi zwilża się powierzchnię liści chwastów, aby stworzyć najbardziej efektywne połączenia cieczy roboczej oraz określić skuteczność adiuwantów, a także ich udział w podnoszeniu skuteczności ochrony chemicznej (DE SILVA SANTOS 2021). To istotne, ponieważ zmniejszenie kąta zwilżania, jaki tworzy kropla na powierzchni, może poprawić wchłanianie i penetrację stosowanych produktów w roślinach (ZABKIEWICZ i IN. 1988), przy czym należy pamiętać, że wraz z rosnącym rozlaniem, pod wpływem parowania i wchłaniania w tkanki liścia krople istnieją proporcjonalnie krócej (ZHU i LIN 2016).

Stosunkowo niewiele mówi się natomiast o samych metodach badawczych, które z uwagi na specyfikę i niejednorodność powierzchni roślinnych nie zawsze mogą być bezpośrednio przejęte z innych dziedzin bez negatywnego wpływu na jakość badań. Wskazuje się trudności związane z precyzyjnym określaniem kątów zwilżania na chropowatych powierzchniach, powierzchniach pęczniejących pod wpływem wody lub wchodzących w reakcje chemiczne z cieczą (KWOK i IN. 1997, KWOK i NEUMANN 1999).

Zazwyczaj kąt zwilżania mierzy się poprzez osadzenie kropli cieczy na stałej powierzchni i umieszczenie stycznej do kropli u jej podstawy za pomocą goniometra. Ta metoda wymaga obserwowania kropli cieczy z boku, tymczasem makrostruktura powierzchni liścia kształtowana w znacznej mierze przez użyłkowanie, obecność włosków i wosków, wpływa znacząco na możliwość precyzyjnego postrzegania krawędzi kropli. Wraz ze zmniejszającym się kątem zwilżania rośnie trudność obserwowania kropli z boku. Taki sposób obserwacji uniemożliwia również wykluczenie z pomiarów kropli niespełniających warunków pomiaru, czyli kolistego rozlania, tymczasem ciecze często rozlewają się na liściu eliptycznie

(CHACHALIS i IN. 2001a). Dwie popularne metody mierzenia kąta zwilżania, tj. metoda Macka i Bikermana, zakładają badanie kąta zwilżania dla kropli o kulistej czaszy.

MACK (1936) zaproponował prostą metodę obliczania kąta zwilżania, stosowaną również na powierzchniach roślinnych. Zastosował tradycyjną i najpowszechniejszą metodę obserwacji kropli w ujęciu z boku. W metodzie Macka do obliczania kąta zwilżania wystarczą dwie dane: promień podstawy styku kropli z powierzchnią oraz wysokość czaszy. Mack przyjął założenie, że czasza kropli jest kulista. Założenie to sprawdza się wyznaczając graniczną wielkość promienia, czyli liczbę kapilarną (KRANIAS 2004, CHEN i BONACCURSO 2014, LIU i KIM 2017). Wykazano, że istnieje zależność pomiędzy wielkością kropli a kątem zwilżania (DRELICH 1997, TAYLOR i IN. 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). W przypadku wody rozlanie wody nie powinno przekraczać 5,46 mm, aby kropla zachowała swój kulisty kształt (LUBARDA i TALKE 2011, LIU i KIM 2017). FOGG (1947) wykorzystał tę metodę do pomiarów kąta zwilżania m.in. na pszenicy, a w Polsce ALWIN i KUBACKI (1963) do pomiarów na cebuli. Zauważono jednak, że wraz ze zmniejszaniem się kąta zwilżania wzrasta trudność zaobserwowania granic kropli, a to implikuje błąd pomiarowy (FISHER 1979). Na uwagę zasługuje fakt, że istnieje możliwość skorygowania kąta zwilżania obliczonego dla kropli o czaszy niesferycznej do wyniku poprawnego (YANG i LIN 2003).

W praktyce krople cieczy na liściach są zwykle obserwowane z góry. W ten sposób łatwo można zmierzyć średnicę rozlania kropli oraz zaobserwować ewentualne niekoliste rozlanie cieczy. BIKERMAN (1941) zastosował tę metodę obserwacji kropli cieczy oraz wyprowadził równanie umożliwiające obliczanie kąta zwilżania na powierzchniach stałych. Równanie zaproponowane przez Bikermana w pracy Contact angles of „built-up” multilayers (1940) i badane w „A Method of Measuring Contact Angles” (1941) objaśnia zależność między kątem zwilżania, średnicą oraz objętością kropli postawionej na płaskiej, poziomej powierzchni ciała stałego. W efekcie do wyznaczenia kąta zwilżania potrzebne są dwie dane: średnica rozlania oraz objętość kropli. FISHER (1979) doszedł do wniosku, że metoda Bikermana jest lepsza dla kątów $< 30^\circ$ oraz daje dobre wyniki w zakresie 30° - 60° w porównaniu do metod uwzględniających w obliczeniach rozlanie się kropli oraz jej wysokość. Warto mieć na uwadze, że badacz przeprowadzał próby na płaskiej, regularnej powierzchni parafilmu.

5.5. Swobodna energia powierzchniowa i ciecze pomiarowe

Swobodna energia powierzchniowa (SEP) to jedna z wielkości termodynamicznych, która opisuje stan równowagi atomów w powierzchniowej warstwie danego obiektu (BARNAT-HUNEK 2016). Wartość SEP jest charakterystyczna dla każdej substancji. Swobodna energia powierzchniowa obrazuje specyficzny stan nierównowagi w oddziaływaniach międzycząsteczkowych obecnych na granicy faz dwóch mediów. SEP jest równa pracy, której potrzeba do utworzenia jednostki powierzchni podczas rozdziału znajdujących się w równowadze dwóch faz w odwracalnym procesie izotermicznym. SEP jest to także siła styczna do powierzchni cieczy, która działa na jednostkę długości obrzeża powierzchni cieczy. W większości przypadków wartość swobodnej energii powierzchniowej maleje w sposób liniowy przy wzroście temperatury (GOŁĘBIEWSKI i IN. 1999). Jednostką SEP w układzie SI jest mJ/m^2 .

Charakterystyka właściwości powierzchni, a zwłaszcza SEP, jest uznawana za kluczowy parametr potrzebny do zrozumienia mechanizmu zjawisk powierzchniowych (POSSART i KAMUSEWITZ 1993). Wartość SEP wyznacza się przy pomocy wartości kąta zwilżania, dzięki któremu można wyliczyć SEP jedną z dostępnych metod. Możliwe jest także wyznaczenie SEP inną techniką, np. poprzez chromatografię gazową, metodę pełzania, pomiaru adsorpcji i przyczepności oraz badania zmian w sieci krystalicznej, ale porównanie tych technik często stwarza trudności (BARNAT-HUNEK 2016). Wśród metod wyznaczania SEP przy pomocy cieczy pomiarowych oraz ich wartości kąta zwilżania wyróżniamy m.in. metodę Owensa-Wendta (OWENS i WENDT 1969), metodę Zismana (ZISMAN 1964), metodę OWRK (GAO 2018), Neumanna, Wu, Fowkesa, Van-Ossa-Chaudhury-Gooda (NEUMANN 1974, BALDAN 2012, ŻENKIEWICZ 2005, FOWKES 1964, FOWKES 1972, VAN OSS i IN. 1986, VAN OSS i IN. 1988).

Zjawisko SEP oraz towarzyszące mu zależności matematyczne wciąż wymagają dokładniejszego poznania (CAPPELLETTI i IN. 2013, NAIRN i FORSTER 2017). Znane metody obliczania SEP różnią się założeniami, a to sprawia, że przy zastosowaniu różnych cieczy pomiarowych badacze otrzymują różne wyniki (BARNAT-HUNEK 2016). Trudności pojawiają się również przy precyzyjnym pomiarze kąta zwilżania, zwłaszcza podczas stosowania kilku cieczy pomiarowych lub w przypadku niejednorodnej powierzchni ciała stałego – na przykład powierzchni liści (HE i IN. 2019b). Należy jednak uwzględnić, że wartość kąta zwilżania oraz SEP to podstawowe wskaźniki zwilżalności powierzchni, które dostarczają kluczowe

informacje umożliwiając lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących na powierzchni liścia po zastosowaniu cieczy do opryskiwania.

6. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

W niniejszej pracy przeprowadzono badania zwilżalności liści w różnych układach doświadczalnych, łącznie na 75. gatunkach roślin. Materiał roślinny był dobierany do każdego doświadczenia tak, aby zapewnić różnorodność powierzchni liści, a co za tym idzie – pozyskiwanych kątów zwilżania w danym układzie doświadczalnym.

W niniejszej pracy należy zwrócić uwagę na terminologię:

- A. powierzchnia (zwykle omawiana w kontekście powierzchni liścia) jest tu rozumiana jako „zewnątrzna, wierzchnia warstwa”, a nie jako „obszar, przestrzeń”
- B. czynnik jest pojedynczą zmienną, którą może być strona liścia lub czas pomiaru lub stopień nasłonecznienia itp.
- C. wariant to układ doświadczalny, który obejmuje określoną kombinację czynników.

6.1. Podstawowe procedury i metody analityczne

Założenie ogólne

W badaniach obliczano kąty zwilżania na podstawie stawianych pojedynczo kroplel cieczy o objętości 2 μ l. Przyjęte metody obliczania kąta zwilżania w niniejszej pracy bazują na geometrii kuli postawionych kroplel. Weryfikację tego założenia przeprowadzono wyznaczając liczbę kapilarną:

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad [4]$$

Graniczna wielkość kroplel spełniała nierówność: $\lambda_c < r$, gdzie: λ_c to liczba kapilarna [mm], r – promień stawianej kroplel cieczy [mm], γ – napięcie powierzchniowe [mN/m], ρ – gęstość cieczy [kg/m^3], a g – wartość przyspieszenia ziemskiego [m/s^2]. Jest to istotny warunek ze względu na potrzebę zachowania kulistego kształtu kroplel na badanej powierzchni.

Przebieg stawiania kroplel cieczy

Kroplel umieszczano na liściach przy użyciu pipety automatycznej. Dokładność pipety automatycznej była kalibrowana na wadze laboratoryjnej. Wykonywano po 5-10 serii, każda seria składała się z 10 postawionych na szalce wagi kroplel w krótkim odstępie czasu,

maksymalnie 60 sekund – tak, aby zminimalizować wpływ parowania, a następnie odczytywano ciężar postawionych kropeł. W razie potrzeby kalibrowano pipetę, tak aby zadana wielkość kropli była zachowana. Kalibrację powtarzano każdorazowo przed wykonywaniem badań w danym terminie.

Pozyskiwano materiał roślinny, który stanowiły całe pędy lub źdźbła z liśćmi przeznaczonymi do analiz. Bezpośrednio po zerwaniu końce pędów/źdźbeł umieszczane były w szalce z wodą, tak by nie traciły swojego turgoru. Przed wykonaniem badań materiał roślinny był utrzymywany minimum godzinę w laboratorium, gdzie temperatura wynosiła 20°C, a wilgotność 70-80%. Wycinano kawałek liścia o wymiarach około 7 mm szerokości i 60 mm długości i przyklejano go za pomocą dwustronnej taśmy klejącej do statywu umieszczonego pod mikroskopem. Na tak przygotowanym liściu stawiano krople możliwie jak najbliżej krawędzi, tak, aby pofałdowanie liścia nie zaburzało widoku obrysu oraz linii styku kropli. W doświadczeniach z tawułami oraz mączniakami były po 4 powtórzenia, a we wszystkich pozostałych doświadczeniach było po 5 powtórzeń na jeden wariant.

Sposoby obliczania kątów zwilżania

W niniejszej pracy obliczano kąty zwilżania w oparciu o opisane w równaniach matematycznych dwie zależności geometryczne pomiędzy kątem zwilżania a poszczególnymi wymiarami kropli (MACK 1936, BIKERMAN 1940). Obie zależności zakładają, że osadzona kropla na badanej powierzchni jest czaszą kulistą. Natomiast:

- a) metoda Macka – wymaga znajomości promienia rozlania oraz wysokości kropli:

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{h}{r} \right) \quad [5]$$

gdzie: θ – miara stopniowa kąta zwilżania [°], h – wysokość kropli [mm], r – promień rozlania [mm].

W tej metodzie kropla jest obserwowana równolegle do podłoża, na którym jest osadzona. Taki sposób obserwacji jest powszechnie stosowany w pomiarze kąta zwilżania goniometrem. W tej pracy ilekroć jest mowa o obliczeniach metodą Macka, oznacza to zastosowanie wzoru [5].

- b) metoda Bikermana – wymaga znajomości średnicy rozlania oraz objętości:

$$\frac{D^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad [6]$$

gdzie: θ – miara stopniowa kąta zwilżania [°], V – objętość kropli [μ l], $D = 2r$ – średnica rozlania [mm].

SCHONCHORN i IN. (1966) wskazał analogiczną zależność do Bikermana z tą różnicą, że opiera się ona na promieniu rozlania oraz objętości kropli:

$$\frac{r^3}{V} = \frac{3[\sin \theta(1+\cos \theta)]}{\pi(1-\cos \theta)(2+\cos \theta)} \quad [7].$$

Znając równania [6-7] nie ma możliwości bezpośredniego wyznaczenia kąta zwilżania, ponieważ może istnieć kilka wartości θ , które spełniają równania, a tylko jedna z nich jest właściwym pierwiastkiem wskazującym wartość kąta zwilżania. Wyprowadzono więc równanie:

$$\frac{9V^2+r^6\pi^2}{9V^2} \cos^4 \theta + \frac{2\pi^2r^6+18V^2}{9V^2} \cos^3 \theta - \frac{\pi^2r^6}{3V^2} \cos^2 \theta - \frac{4\pi^2r^6+18V^2}{9V^2} \cos \theta + \frac{4\pi^2r^6}{9V^2} - 1 = 0 \quad [8].$$

Poniżej wskazano jedno z rozwiązań równania [8], które jako jedyne wylicza właściwą wartość θ , czyli kąt zwilżania.

Z równania [8] oznaczamy:

$$a = \frac{9V^2+r^6\pi^2}{9V^2} \quad [9] \wedge b = \frac{2\pi^2r^6+18V^2}{9V^2} \quad [10] \wedge c = -\frac{\pi^2r^6}{3V^2} \quad [11] \wedge d = -\frac{4\pi^2r^6+18V^2}{9V^2} \quad [12]$$

$$\wedge h = \frac{4\pi^2r^6}{9V^2} - 1 \quad [13]$$

→

$$p = \frac{-3b^2}{8a^2} + \frac{c}{a} \quad [14] \wedge q = \frac{b^3}{8a^3} - \frac{bc}{2a^2} + \frac{d}{a} \quad [15] \wedge r' = \frac{-3b^4}{256a^4} + \frac{cb^2}{16a^3} - \frac{bd}{4a^2} + \frac{h}{a} \quad [16]$$

→

$$-8Y^3 - 20pY^2 + (8r' - 16p^2)Y + 4pr' - 4p^3 + q^2 = 0 \quad [17] - \text{tzw. równanie rozwiązujące}$$

$$b' = -20p \quad [18] \wedge c' = 8r' - 16p^2 \quad [19] \wedge d' = 4pr' - 4p^3 + q^2 \quad [20]$$

→

$$f = \frac{c'}{-8} - \frac{b'^2}{192} \quad [21] \wedge g' = \frac{2b'^3}{-13824} - \frac{b'c'}{192} + \frac{d'}{-8} \quad [22]$$

→

$$l = \frac{g'^2}{4} + \frac{f^3}{27} \quad [23]$$

→

$$Y = \sqrt[3]{\frac{-g'}{2} + \sqrt{l}} + \sqrt[3]{\frac{-g'}{2} - \sqrt{l}} + \frac{b'}{24} \quad [24]$$

→

$$Z = \sqrt{(2Y + p) - 4 \left[p + Y \frac{\left(q \sqrt{\frac{1}{2Y+p}} \right)}{2} \right]} \quad [25]$$

→

$$\omega = \frac{\sqrt{2Y+p}-Z}{2} - \frac{b}{4a} \quad [26] \leftrightarrow \text{wtedy i tylko wtedy}$$

→

$$\leftrightarrow \theta = \frac{180^\circ \cos^{-1} \omega}{\pi} \quad [27]$$

gdzie θ oznacza wartość kąta zwilżania wyrażoną w mierze stopniowej.

Obliczenia kąta zwilżania przy użyciu wyznaczonych równań [8-27] jest pracochłonne. Natomiast jedynymi parametrami w ww. równaniach są promień – r oraz objętość – V , zatem możliwa jest redukcja wyrażeń algebraicznych [8-27] do prostszej formy:

$$\theta = \frac{180^\circ}{\pi} \cos^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{3V^2 + \sqrt[3]{\pi^2 r^2} \left(\sqrt[3]{\pi^4 r^4 + A + B} \right)}{9V^2 + \pi^2 r^6}} - \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{6V^2 + 2\sqrt{3}V^2 \sqrt{\frac{9V^2 + \pi^2 r^6}{3V^2 + \sqrt[3]{\pi^2 r^2} \left(\sqrt[3]{\pi^4 r^4 + A + B} \right)} + \sqrt[3]{\pi^2 r^2} \left(2\sqrt[3]{\pi^4 r^4 - A - B} \right)}{9V^2 + \pi^2 r^6}} \right] \quad [28]$$

gdzie:

$$A = \sqrt[3]{24V^4 + 12\pi^2 V^2 r^6 + \pi^4 r^{12} - 8V^3 \sqrt{9V^2 + \pi^2 r^6}} \quad [29]$$

$$B = \sqrt[3]{24V^4 + 12\pi^2 V^2 r^6 + \pi^4 r^{12} + 8V^3 \sqrt{9V^2 + \pi^2 r^6}} \quad [30]$$

W niniejszej pracy ilekroć jest mowa o obliczeniach metodą Bikermana, to oznacza zastosowanie wzoru [28] wraz z [29-30].

Sposób obliczania swobodnej energii powierzchni (SEP)

SEP obliczano na podstawie kątów zwilżania powierzchni liścia przez ciecze pomiarowe. Każdorazowo stawiano 4 krople i mierzono ich kąty zwilżania, które następnie uśredniano i średnie używano w układzie równań [31]. W efekcie otrzymywano pojedyncze wartości składowych SEP. Nie przeprowadzono analiz statystycznych.

Po wyznaczeniu kątów zwilżania cieczy pomiarowych możliwe jest wyliczenie swobodnej energii powierzchni – γ_s [mJ/m²]. W celu wyznaczenia SEP na badanych powierzchniach roślinnych posłużono się metodą Owensa-Wendta (OWENS i WENDT 1969). W metodzie tej przyjęto, że wartość swobodnej energii powierzchniowej jest sumą dwóch składowych: dyspersyjnej γ_s^d i polarnej γ_s^p . W badaniach użyto trzech cieczy pomiarowych o określonych właściwościach (tab. 1) (CAPPELLETTI i IN. 2013).

Tabela 1. Właściwości cieczy pomiarowych użytych do badań swobodnej energii powierzchniowej

Ciecz	Składowa	Składowa	Napięcie	Gęstość
	dyspersyjna	polarna	powierzchniowe	
	γ^d [mN/m]	γ^p [mN/m]	γ [mN/m]	ρ [kg/m ³]
woda	21,8	51,0	72,8	996
formamid	39,0	19,0	58,0	1133
dijodometan	48,5	2,3	50,8	3321

Metoda Owensa-Wendta wymaga użycia co najmniej dwóch cieczy pomiarowych, które różnią się od siebie pod względem udziału składowych dyspersyjnych oraz polarnych. W tym celu należy określić kąty zwilżania co najmniej dwóch cieczy pomiarowych na tej samej powierzchni, na której chcemy poznać SEP. Przy użyciu wody oraz diiodometanu schemat obliczeń wygląda następująco:

$$\begin{cases} \gamma_w(1 + \cos \theta_w) = 2\sqrt{\gamma_w^d \times \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_w^p \times \gamma_s^p} \\ \gamma_d(1 + \cos \theta_d) = 2\sqrt{\gamma_d^d \times \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_d^p \times \gamma_s^p} \end{cases} \quad [31]$$

gdzie:

γ_s^p – składowa polarna ESP [mJ/m²]

γ_s^d – składowa dyspersyjna ESP [mJ/m²]

θ_w – kąt zwilżania wodą [°]

θ_d – kąt zwilżania diiodometanem [°]

γ_w^p – składowa polarna wody [mN/m]

γ_w^d – składowa dyspersyjna wody [mN/m]

γ_w – napięcie powierzchniowe wody [mN/m] ($\gamma_w = \gamma_w^p + \gamma_w^d$)

γ_d^p – składowa polarna diiodometanu [mN/m]

γ_d^d – składowa dyspersyjna diiodometanu [mN/m]

γ_d – napięcie powierzchniowe diiodometanu [mN/m] ($\gamma_d = \gamma_d^p + \gamma_d^d$)

Następnie wiedząc, że występuje zależność addytywna pomiędzy wyznaczonymi wartościami korzystamy z równania [32] aby obliczyć swobodną energię powierzchniową badanej powierzchni.

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad [32]$$

Układ równań [31] utożsamia pomiary kąta zwilżania dwóch cieczy, w tym przypadku wody i diiodometanu, które zostały zmierzone na jednej badanej powierzchni. Ze względu na niejednorodność struktur powierzchniowych oraz właściwości fizykochemicznych powierzchni blaszek liściowych obliczenia należało wtórnie weryfikować. W tym celu wyliczone wartości składowych polarnych i dyspersyjnych SEP zawsze były poddawane sprawdzaniu matematycznemu, czy nie tworzą sprzeczności, a w przypadku jej powstania nie uwzględniano wartości energii swobodnej powierzchni z danego wariantu.

Swobodną energię powierzchni obliczano w niniejszej pracy poprzez użycie trzech cieczy pomiarowych (wody, formamidu oraz diiodometanu). W kolejnym etapie weryfikowano trzykrotne obliczenia zgodnie z układem równań [31] oraz w równaniu [32]. Oznaczało to, że procedurę wykonywano dla wszystkich możliwych par cieczy, czyli: woda + diiodometan; woda + formamid; diiodometan + formamid. Jeżeli dla pewnej powierzchni roślinnej warunki były spełnione tylko w przypadku użycia jednej lub dwóch par cieczy pomiarowych to wyniki były odrzucane. SEP obliczano tylko wtedy, gdy było możliwe uśrednienie wyników z wszystkich ww. możliwych par cieczy. Tak wyliczoną swobodną energię powierzchni zaprezentowano w wynikach.

Zastosowane analizy statystyczne

Analizę statystyczną danych przeprowadzono z wykorzystaniem programu Statistica 13.1. Test Shapiro-Wilka posłużył do zbadania rozkładu zmiennych. W celu zbadania różnic pomiędzy badanymi zmiennymi wykonano wieloczynnikową analizę wariancji ANOVA. Z kolei w celu wyznaczenia grup jednorodnych posłużono się testem HSD Tukeya. Przyjęto poziom istotności $\alpha=0,05$. Użyte skróty i oznaczenia: p – wartość istotności statystycznej, jeśli $p<0,05$ – jest istotna różnica między grupami.

6.2. Zastosowanie metody Macka do charakteryzowania zwilżalności liści

6.2.1. Gatunkowe i morfologiczne uwarunkowania zwilżalności liści

W badaniach wykorzystano powierzchnie liści 36 gatunków z rodzaju *Spirea*. Rośliny pozyskiwano z Ogrodu Botanicznego UAM w Poznaniu. Wybrany rodzaj obejmował gatunki pochodzące z różnorodnych siedlisk na 3 kontynentach (Azja, Europa i Ameryka Północna), takich jak tereny stepowe, górskie czy podbiegunowe, i zapewniał różnorodność powierzchni blaszek liściowych. Do badań dobierano zdrowe, w pełni wykształcone liście ze środkowych części pędów lub rozet. Krople stawiano na doosiowej (górnej) i odosiowej (dolnej) stronie liścia. Postawionej kropli wody o objętości 2 μ l na liściu robiono zdjęcie z boku, a następnie mikroskopem SteREO Discovery v.12 dokonywano pomiarów rozlania i wysokości kropli w programie AxioVision. Tak pozyskane dane wykorzystano do obliczeń kąta zwilżania metodą Mack'a.

Rośliny wykorzystane do badania zwilżalności zróżnicowanych powierzchni roślinnych wykorzystano również do badania SEP przy zastosowaniu trzech cieczy pomiarowych: dijdometanu, formamidu oraz wody przeprowadzonego w sposób analogiczny do pomiarów kąta zwilżania (jedno zdjęcie kropli z boku służyło do wykonania obliczeń metodą Macka i Bikermana – z boku).

Zastosowano formę opisową wytworów epidermy na powierzchni liści, która została ujęta w skali oraz umożliwiła porównanie gatunków względem siebie (SOWELO 2023). Poniżej przedstawiono zastosowane skale oceny pokrycia blaszek liściowych włoskami i woskami.

Stopnie pokrycia blaszek liściowych włoskami:

- 0 – brak lub tylko pojedyncze włoski, np. na nerwach,
- 1 – rzadkie pokrycie włoskami całej powierzchni lub liczne włoski na nerwach bądź w kątach nerwów,
- 2 – włoski liczne lub kutner na całej powierzchni.

Obecność woskowych struktur krystalicznych (wosków) na powierzchni epidermy:

- 0 – brak lub niewielka ilość struktur woskowych,
- 1 – powierzchnia umiarkowanie pokryta strukturami woskowymi, z widocznymi miejscami wolnymi
- 2 – cała lub niemal cała powierzchnia pokryta woskiem

Tabela 2. Klasyfikacja woskowych struktur krystalicznych dla przebadanych taksonów z rodzaju *Spirea*

Takson i sekcja*	Wytwory epidermy**					
	Strona odosiowa			Strona doosiowa		
	Włoski	Woski	Suma	Włoski	Woski	Suma
<i>Spirea alba</i> ^{IV}	1	2	3	0	2	2
<i>Spirea alba</i> var. <i>latifolia</i> ^{IV}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea betulifolia</i> ^I	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea cana</i> ^{II}	2	2	4	2	2	4
<i>Spirea canescens</i> ^I	0	2	2	0	1	1
<i>Spirea cantoniensis</i> ^{II}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea chamaedryfolia</i> ^{II}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea chinensis</i> ^{II}	2	2	4	0	2	2
<i>Spirea crenata</i> ^{II}	1	2	3	1	2	3
<i>Spirea dasyantha</i> ^{II}	1	2	3	0	1	1
<i>Spirea decumbens</i> ^I	0	2	2	0	1	1
<i>Spirea douglasii</i> var. <i>menziesii</i> ^{IV}	2	2	4	1	2	3
<i>Spirea fritschiana</i> ^I	1	2	3	0	2	2
<i>Spirea gemmata</i> ^{II}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea henryi</i> ^I	2	2	4	1	2	3
<i>Spirea humilis</i> ^{IV}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea hypericifolia</i> ^{III}	1	2	3	1	2	3
<i>Spirea japonica</i> ^I	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea lasiocarpa</i> ^{II}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea longigemmis</i> ^I	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea media</i> ^{II}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea media</i> var. <i>sericea</i> ^{II}	2	2	4	2	2	4
<i>Spirea mollifolia</i> ^{II}	1	2	3	0	2	2
<i>Spirea nipponica</i> ^{II}	0	2	2	0	1	1
<i>Spirea prunifolia</i> ^{III}	0	0	0	0	0	0
<i>Spirea pubescens</i> ^{II}	2	2	4	0	2	2
<i>Spirea salicifolia</i> ^{IV}	0	2	2	0	1	1
<i>Spirea sargentiana</i> ^I	1	2	3	0	2	2
<i>Spirea splendens</i> ^I	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea thunbergii</i> ^{III}	0	1	1	0	2	2
<i>Spirea trichocarpa</i> ^I	0	2	2	0	1	1
<i>Spirea trilobata</i> ^{II}	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea uratensis</i> ^I	0	2	2	0	2	2
<i>Spirea ussuriensis</i> ^{II}	1	2	3	0	2	2
<i>Spirea veitchii</i> ^I	2	2	4	0	2	2
<i>Spirea wilsonii</i> ^I	1	2	3	0	1	1

*^I – sekcja *Calospira*; ^{II} – sekcja *Chamaedryon*; ^{III} – sekcja *Sciadantha*; ^{IV} – sekcja *Spiraria*
** w tabeli przedstawiono punktację w skali 0-2 za włoski oraz 0-2 za woski

6.2.2. Ocena zwilżalności liści wybranych gatunków zrzucających liście i zimozielonych w zależności od pory roku

W badaniach wykorzystano powierzchnię liści 4 gatunków roślin zielnych (*Artemisia vulgaris*, *Plantago lanceolata*, *Taraxacum officinale* oraz *Trifolium repens*) oraz powierzchnię blaszek liściowych 2 gatunków zimozielonych (*Rhododendron* 'Nova Zembla' oraz *Buxus sempervirens*). Badania na gatunkach zimozielonych wykonywano o każdej porze roku, a w przypadku roślin zielnych obserwacji nie dokonywano zimą. Rośliny pozyskiwano ze stanowisk naturalnych na terenie Stacji Doświadczalnej Marcelin. Do badań dobierano zdrowe, w pełni wykształcone liście ze środkowych części pędów lub rozet. Krople stawiano na doosiowej (górnej) i odosiowej (dolnej) stronie liścia.

Postawionej na liściu kropli wody o objętości 2 μl robiono zdjęcie z boku, a następnie mikroskopem SteREO Discovery v.12 dokonywano pomiarów rozlania i wysokości kropli w programie AxioVision. Tak pozyskane dane wykorzystano do obliczeń kąta zwilżania metodą Macka.

W zakresie tego doświadczenia zbadano swobodną energię powierzchniową (SEP) dla dwóch roślin zimozielonych: *Rhododendron* 'Nova Zembla' i *Buxus sempervirens*. Badania były przeprowadzane przez cztery pory roku, na doosiowej (górnej) i odosiowej (dolnej) stronie blaszki liściowej. Rośliny pochodzą ze Stacji Doświadczalnej Marcelin.

Kąty zwilżania do badania SEP dla bukszpanu i różanecznika były wyliczone metodą Macka i metodą Bikermana – z boku. Zastosowano trzy ciecze pomiarowe: dijdometan, formamid oraz wodę. Kropli o wielkości 2 μl robiono jedno zdjęcie z boku, na podstawie którego dokonywano pomiarów rozlania i wysokości kropli w programie AxioVision.

6.2.3. Ocena zwilżalności liści w zależności od nasłonecznienia stanowiska i pory roku

W badaniach wykorzystano powierzchnie liści 6 gatunków roślin drzewiastych (*Acer circinatum*, *Acer griseum*, *Acer platanoides*, *Castanea sativa*, *Fagus sylvatica* oraz *Quercus robur*). Rośliny pozyskiwano z Ogrodu Botanicznego UAM w Poznaniu. Każde drzewo rośło w Ogrodzie na stanowisku nasłonecznionym oraz zacienionym, łącznie w doświadczeniu poddano badaniom 12 stanowisk. Do badań dobierano w pełni wykształcone liście ze środkowej części pędów. Badania powtarzano pięciokrotnie w czasie trwania wegetacji, przy czym pierwsze obserwacje odbyły się w maju, a ostatnie w październiku. Terminy badań dobrano tak, aby zapewnić możliwość obserwacji kątów zwilżania na liściach, które różnią się od siebie wiekiem. Krople stawiano na doosiowej (górnej) i odosiowej (dolnej) stronie liścia. Kropli wody demineralizowanej o objętości 2 μ l po postawieniu na liściu robiono zdjęcie z boku, a następnie mikroskopem SteREO Discovery v.12 dokonywano pomiarów rozlania i wysokości kropli w programie AxioVision. Następnie kąt zwilżania wyliczono zgodnie z formułą Macka, czyli analogicznie do tego jak działają goniometry.

Wykonano zdjęcia powierzchni z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym (na mikroskopie Hitachi S3000N). W tym celu sporządzono materiał zielnikowy z 6 gatunków drzew, z którego wykonano preparaty poddane napyleniu warstwą złota z palladem. Wybierano nieuszkodzone oraz w pełni wykształcone liście. Łącznie dla strony doosiowej i odosiowej blaszek liściowych wykonano 360 zdjęć epidermy (6 gatunków, 5 terminów, 2 stanowiska, 2 strony liścia i 3 powiększenia). Zdjęcia opisano w następujący sposób (zdj. 1-240):

- a) pierwsza liczba określa numer zdjęcia,
- b) cyfry rzymskie oznaczają datę pobrania materiału roślinnego:
 - a. I – 10.05.2022, II – 21.05.2022, III – 06.07.2022, IV – 31.08.2022
oraz V – 11.10.2022
(dla gatunków: *Acer circinatum*, *Acer griseum*, *Acer platanoides*)
 - b. I – 11.05.2022, II – 03.06.2022, III – 13.07.2022, IV – 07.09.2022
oraz V – 17.10.2022
(dla gatunków: *Castanea sativa*, *Fagus sylvatica*, *Quercus robur*)
- c) 3000x oraz 500x oznaczają wielkość powiększenia.

6.2.4. Ocena zwilżalności liści porażonych mączniakiem prawdziwym

W badaniach wykorzystano 18 gatunków roślin. Rośliny: *Berberis thunbergii*, *Monarda hybrida*, *Rosa* sp. 'Nina Weibull', *Rudbeckia fulgida*, *Vitis vinifera* pochodzą ze Stacji Doświadczalnej Marcelin. Rośliny: × *Mahoberberis neubertii*, *Acer platanoides*, *Acer tataricum*, *Aesculus* × *carnea*, *Dahlia hybrida*, *Helianthus tuberosus*, *Platanus acerifolia*, *Quercus robur*, *Salix purpurea* pobrano z Ogrodu Botanicznego UAM. Trzy gatunki pobrano z plantacji gospodarczych (*Beta vulgaris*, *Brassica napus* L. ssp. *oleifera*, *Brassica rapa* ssp. *oleifera*), a jeden (*Euonymus fortunei*) z terenów zieleni miejskiej znajdujących się przy ul. Poznańskiej w Poznaniu.

Rośliny były badane w ciągu sezonu wegetacyjnego w okresie letnim i jesiennym, i zawsze pochodziły z tego samego stanowiska. Pobierano zdrowe blaszki liściowe, a po wystąpieniu choroby – zakażone mączniakiem blaszki liściowe.

Zdrowe liście mogły być pobierane wcześniej, a zakażone – w późniejszym okresie wegetacji lub pobierano liście do badań w tym samym terminie, o ile na stanowisku można było znaleźć liście spełniające kryteria badawcze. Unikano wykonywania badań na liściach pośrednio zakażonych, aby nie zaburzać efektu porównania zdrowej blaszki liściowej z blaszką liściową pokrytą grzybnią mączniaka.

W pełni rozwinięte liście pobierano ze środkowej części pędu, zarówno do próby zdrowych liści, jak i zainfekowanych. Krople stawiano na doosiowej (górnej) i odosiowej (dolnej) stronie liścia.

Postawionej kropli cieczy o objętości 2 μ l na liściu robiono zdjęcie z boku, a następnie mikroskopem SteREO Discovery v.12 dokonywano pomiarów rozlania i wysokości kropli w programie AxioVision. Tak pozyskane dane umożliwiały wykonanie obliczeń kąta zwilżania na różne sposoby dla tej samej kropli:

I – z boku, wykorzystując rozlanie i wysokość kropli, zgodnie z formułą Macka

II – z boku, wykorzystując rozlanie i objętość kropli, zgodnie z formułą Bikermana

Rośliny wykorzystane do badania zwilżalności powierzchni pokrytej grzybnią mączniaka wykorzystano również do badania SEP przy zastosowaniu trzech cieczy pomiarowych: dijudometanu, formamidu oraz wody, przeprowadzonego w sposób analogiczny do pomiarów kąta zwilżania (jedno zdjęcie kropli z boku służyło do dokonania obliczeń metodą Macka i Bikermana – z boku).

6.3. Zastosowanie metody Bikermana do charakteryzowania zwilżalności liści

6.3.1. Pomiar kąta zwilżania liści o powierzchni hydrofilowej z uwzględnieniem różnych sposobów wymiarowania kropli

W badaniach wykorzystano liście gatunków rosnących w szklarni: *Laurus nobilis*, *Peperonia clusiifolia*, *Cyperus haspan*, *Calathea ornata* 'Sanderiana', a z roślin rosnących w gruncie wybrano: *Rhododendron* 'Nova Zembla', *Prunus lauraceratus* oraz *Rosa* sp. 'Nina Weibull'. Dodatkowo przeprowadzono badania na szkle laboratoryjnym. Do badań dobierano zdrowe, w pełni wykształcone liście ze środkowych części jednorocznych pędów. Według dostępnych badań naukowych dobrane do badań powierchnie roślinne różniły się strukturą zewnętrzną oraz powinny charakteryzować się odmienną zwilżalnością. Krople stawiano tylko na doosiowej (górnej) stronie liścia. Badania przeprowadzono w okresie zimowym w Stacji Doświadczalnej Marcelin, skąd pozyskiwano rośliny. Jednej postawionej kropli wody o objętości 2 μ l na liściu robiono dwa zdjęcia, a następnie mikroskopem SteREO Discovery v.12 dokonywano pomiarów rozlania i wysokości kropli w programie AxioVision. Pierwsze zdjęcie było robione z boku kropli – na jego podstawie zmierzono rozlanie i wysokość kropli. Drugie zdjęcie zostało wykonane z góry kropli, a wtedy mierzono rozlanie maksymalne, minimalne oraz powierzchnię rozlania. Z rozlania maksymalnego i minimalnego liczono średnią. Z powierzchni rozlania, przy użyciu wzoru na pole koła, wyliczano średnicę hipotetycznego koła o powierzchni równej powierzchni rozlania, którą wykorzystywano dalej do obliczeń. Tak pozyskane dane umożliwiały wykonanie obliczeń kąta zwilżania na różne sposoby dla tej samej kropli:

- I – z boku, wykorzystując rozlanie i wysokość kropli, zgodnie z formułą Macka
- II – z boku, wykorzystując rozlanie i objętość kropli, zgodnie z formułą Bikermana
- III – z góry (max szeroko), wykorzystując najdłuższą przekątną rozlanej kropli i objętość, zgodnie z formułą Bikermana
- IV – z góry (min wąsko), wykorzystując najkrótszą przekątną rozlanej kropli i objętość, zgodnie z formułą Bikermana
- V – z góry (średnia min max), wykorzystując średnią z najdłuższej i najkrótszej przekątnej rozlanej kropli i objętość, zgodnie z formułą Bikermana
- VI – z góry (powierzchnia), wykorzystując pole powierzchni rozlania kropli do wyznaczenia hipotetycznej średnicy i objętość, zgodnie z formułą Bikermana

6.3.2. Pomiar kątów zwilżania liści kukurydzy przez ciecz użytkową adiuwantów zwiększających zwilżanie – metoda Bikermana

Liście kukurydzy (*Zea mays* odmiany P8834) przebadano w dwóch terminach: BBCH 14 (4-6 liści właściwych, tj. moment, w którym wykonuje się zabiegi herbicydowe nalistne) i BBCH 54 (rozwój wiechy). Rośliny wysiano na poletku doświadczalnym w Stacji Doświadczalnej Marcelin, z którego pozyskiwano liście. W fazie BBCH 14 pobierano 3 lub 4 w pełni wykształcony liść, a w fazie BBCH 54 pobierano 3 liść, licząc od wiechy. Krople stawiano na doosiowej (górnej) i odosiowej (dolnej) stronie liścia.

Wybierano środkową część blaszki liściowej do postawienia kropli, ponieważ w badaniach wstępnych zauważono istotnie różne wyniki rozlania się kropli w zależności od miejsca na liściu. Pomijano również obszar nad nerwem głównym.

Do badania wykorzystano trzy adiuwanty o stężeniach 0,1%: Marlipal O 13-30, Marlipal O 13-60, Marlipal O 13-90. Adiuwanty zostały rozcieńczone w wodzie podwójnie demineralizowanej.

Jednej postawionej kropli wody o objętości 2 μ l na liściu robiono jedno zdjęcie, a następnie mikroskopem SteREO Discovery v.12 dokonywano pomiarów rozlania w programie AxioVision. Zdjęcie kropli było wykonywane z góry, a wtedy mierzono rozlanie maksymalne, minimalne oraz powierzchnię rozlania. Z rozlania maksymalnego i minimalnego licząco średnią. Z powierzchni rozlania, przy użyciu wzoru na pole koła, wyliczano średnicę hipotetycznego koła o powierzchni równej powierzchni rozlania, którą wykorzystywano dalej do obliczeń. Tak pozyskane dane umożliwiały dokonanie obliczeń kąta zwilżania na różne sposoby dla tej samej kropli:

- I – z boku, wykorzystując rozlanie i objętość kropli, zgodnie z formułą Bikermana
- II – z góry (max szeroko), wykorzystując najdłuższą przekątną rozlanej kropli i objętość, zgodnie z formułą Bikermana
- III – z góry (min wąsko), wykorzystując najkrótszą przekątną rozlanej kropli i objętość, zgodnie z formułą Bikermana
- IV – z góry (średnia min max), wykorzystując średnią z najdłuższej i najkrótszej przekątnej rozlanej kropli oraz objętość, zgodnie z formułą Bikermana
- V – z góry (powierzchnia), wykorzystując pole powierzchni rozlania kropli do wyznaczenia hipotetycznej średnicy i objętość, zgodnie z formułą Bikermana

6.3.3. Adaptacja metody Bikermana do obliczania kąta zwilżania liści o hydrofobowej powierzchni

W badaniach wykorzystano powierzchnie liści 6 gatunków (*Brassica napus* L. ssp. *oleifera*, *Geranium pusillum*, *Hordeum vulgare*, *Secale cereale*, *Triticum aestivum*, × *Triticosecale*) w dwóch okresach wegetacyjnych: zimowym (grudzień-luty) i letnim (czerwiec-lipiec). Rośliny uprawne pozyskano z plantacji produkcyjnych, a *Geranium pusillum* ze stanowisk naturalnych w Stacji Doświadczalnej Marcelin. Do badań dobierano zdrowe, w pełni wykształcone liście z 2-3 odgałęzienia/międzywęźla od pędu wierzchołkowego. Krople stawiano na doosiowej (górnej) i odosiowej (dolnej) stronie liścia. Postawionej na liściu kropli wody o objętości 2 µl robiono zdjęcie z boku, a następnie mikroskopem SteREO Discovery v.12 dokonywano pomiarów rozlania i wysokości kropli w programie AxioVision. Tak pozyskane dane umożliwiały wykonanie obliczeń kąta zwilżania na dwa sposoby dla tej samej kropli:

I – z boku, wykorzystując rozlanie i wysokość kropli, zgodnie z formułą Macka

II – z boku, wykorzystując rozlanie i objętość kropli, zgodnie z formułą Bikermana

7. WYNIKI

7.1. Zwilżalność liści w zależności od wybranych czynników botanicznych, fizjologicznych i siedliskowych

7.1.1. Gatunkowe i morfologiczne uwarunkowania zwilżalności liści

Przebadano kąty zwilżania metodą Macka 36 gatunkach tawułów z 4 sekcji (tab. 3). Wyniki mieściły się w zakresie od 68,4° do 160,5°. Sekcja *Calospira* miała 13 gatunków, sekcja *Chamaedryon* 15, sekcja *Sciadantha* 3 oraz sekcja *Spiraria* 5. Dla wszystkich taksonów wykonano badania zwilżalności na doosiowej oraz odosiowej stronie liścia, co łącznie dało 72 analizowane powierzchnie, po 36 na jedną stronę liścia. Każda badana powierzchnia była sklasyfikowana pod względem ilości wytworów epidermy, co przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 3. Średnie kąty zwilżania powierzchni liści sklasyfikowanych pod względem wytworów epidermy z podziałem na sekcje

Sekcja	Wytwory epidermy	Średni kąt \pm SD
<i>Calospira</i> (I)	1	122,5 ^a \pm 21,7
	2	132,7 ^{ab} \pm 25,5
	3	137,4 ^{ab} \pm 34,7
	4	154,4 ^b \pm 5,7
<i>Chamaedryon</i> (II)	1	106,5 ^b \pm 19,9
	2	136,0 ^c \pm 25,3
	3	155,43 ^a \pm 11,8
	4	158,5 ^a \pm 22,5
<i>Sciadantha</i> (III)	0	112,3 ^c \pm 27,2
	1	149,9 ^a \pm 3,1
	2	71,3 ^b \pm 7,8
	3	151,3 ^a \pm 15,6
<i>Spiraria</i> (IV)	1	68,4 ^b \pm 5,7
	2	123,3 ^c \pm 27,4
	3	152,9 ^a \pm 7,4
	4	160,5 ^a \pm 5,1

Średnie oznaczone tą samą literą, rozpatrywane w obrębie sekcji nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

Na podstawie badań wykazano, że istnieje związek pomiędzy ilością wytworów epidermy w obrębie sekcji a kątem zwilżania, natomiast nie można go wykazać niezależnie od sekcji.

Strony odosiowa liścia *Spirea henryi* oraz *Spirea veitchii* w sekcji *Calospira* miały istotnie wyższy kąt zwilżania – 154,4°. Powierzchnie roślinne na jednym i drugim gatunku zgodnie z klasyfikacją „wytwory epidermy” przyjmowały wartość 4. *Spirea canescens*, *Spirea decumbens*, *Spirea trichocarpa* oraz *Spirea wilsonii* na doosiowych stronach liścia zgodnie z przyjętą klasyfikacją posiadały oznaczenie nr 1, a ich kąt zwilżania był istotnie mniejszy – 122,5°.

W sekcji *Chamaedryon* najniższy kąt zwilżania uzyskiwano tam, gdzie występowały wytwory epidermy oznaczone nr 1 (106,46°), czyli na doosiowej stronie liścia *Spirea dasyantha* oraz *Spirea nipponica*. Natomiast istotnie większy kąt obserwowano na powierzchniach z wytworami epidermy oznaczonymi nr 2 (136,0°), było to 10 doosiowych stron liści oraz 7 odosiowych stron liści należących do różnych gatunków rodzaju *Spirea*. Największe kąty zwilżania, które różniły się w sposób istotny stwierdzono, na powierzchniach z wytworami epidermy nr 3 (155,4°) i 4 (158,5°). Było to 3 doosiowe powierzchnie liści oraz 8 odosiowych stron liści gatunków należących do analizowanej sekcji.

W sekcji *Sciadantha* najniższy kąt zwilżania obserwowano u gatunków z wytworami epidermy nr 2, w szczególności na doosiowej stronie liścia *Spirea thunbergii* – 71,3°. Najwyższe kąty zwilżania odnotowano w grupie nr 1 (*Spirea thunbergii* – obie strony liścia) oraz 3 (*Spirea hypericifolia* – obie strony liścia), odpowiednio 149,9° oraz 151,5°.

W sekcji *Spiraria* najniższy kąt zwilżania uzyskano tam, gdzie występowały wytwory epidermy nr 1, czyli na doosiowej stronie liścia *Spirea salicifolia* – 68,5°. Większy kąt obserwowano natomiast na powierzchniach, w przypadku wytworów epidermy nr 2, były to obie strony liścia *Spirea alba* var. *latifolia* i *Spirea humilis* oraz doosiowa strona liścia *Spirea alba* i odosiowa strona liścia *Spirea salicifolia*. Największe kąty zwilżania, które różniły się w sposób istotny, stwierdzono w przypadku wytworów epidermy nr 3 i 4, odpowiednio 152,9° i 160,5°. Była to o osiowa i doosiowa strona liścia *Spirea douglasii* i odosiowa strona liścia *Spirea alba*.

7.1.2. Fizjologiczne i siedliskowe uwarunkowania zwilżalności liści

7.1.2.1. Zwilżalność liści wybranych gatunków zrzucających liście i zimozielonych w zależności od pory roku

Przebadano kąty zwilżania metodą Macka 6 gatunków roślin. Wyniki mieściły się w zakresie od 42,3° do 164,7° (tab. 4). W okresie zimowym badania prowadzono tylko na *Rhododendron* 'Nova Zembla' oraz *Buxus sempervirens*, a w pozostałych porach roku na wszystkich gatunkach. Dla wszystkich taksonów wykonano badania zwilżalności na doosiowej oraz odosiowej stronie liścia, co łącznie dało 40 analizowanych powierzchni, po 20 na jedną stronę liścia.

Tabela 4. Kąty zwilżania na doosiowej i odosiowej stronie liścia w zależności od pory roku

Roślina	Pora roku	Strona liścia	Średni kąt ±SD
<i>Artemisia vulgaris</i>	wiosna	D ↑	152,4 ^a ±7,5
		O ↓	164,7 ^a ±2,8
	lato	D ↑	129,5 ^c ±10,8
		O ↓	161,5 ^a ±3,8
	jesień	D ↑	90,8 ^b ±7,2
		O ↓	156,6 ^a ±4,3
<i>Buxus sempervirens</i>	wiosna	D ↑	146,4 ^{bc} ±17,4
		O ↓	142,9 ^b ±5,3
	lato	D ↑	162,5 ^{bc} ±3,1
		O ↓	164,6 ^c ±5,5
	jesień	D ↑	65,9 ^a ±16,1
		O ↓	84,1 ^a ±1,6
	zima	D ↑	79,4 ^a ±7,1
		O ↓	83,9 ^a ±15,9
<i>Plantago lanceolata</i>	wiosna	D ↑	83,4 ^c ±11,2
		O ↓	62,0 ^a ±5,7
	lato	D ↑	81,0 ^{bc} ±6,2
		O ↓	69,3 ^{ab} ±7,3
	jesień	D ↑	70,4 ^{abc} ±3,1
		O ↓	65,1 ^a ±4,7
<i>Rhododendron</i> 'Nova Zembla'	wiosna	D ↑	62,0 ^a ±4,2
		O ↓	69,2 ^{ac} ±4,0
	lato	D ↑	65,2 ^a ±5,4
		O ↓	82,6 ^d ±8,3
	jesień	D ↑	42,3 ^b ±1,9
		O ↓	50,0 ^b ±4,4
	zima	D ↑	63,6 ^a ±5,2
		O ↓	75,6 ^{cd} ±2,2

<i>Taraxacum officinale</i>	wiosna	D ↑	44,1 ^b ±2,6
		O ↓	51,6 ^{bc} ±5,6
	lato	D ↑	92,8 ^a ±3,8
		O ↓	89,2 ^a ±3,7
	jesień	D ↑	90,2 ^a ±7,1
		O ↓	56,7 ^c ±6,8
<i>Trifolium repens</i>	wiosna	D ↑	156,7 ^b ±6,1
		O ↓	69,0 ^a ±8,7
	lato	D ↑	155,2 ^b ±6,3
		O ↓	72,6 ^a ±5,7
	jesień	D ↑	151,9 ^b ±3,9
		O ↓	60,6 ^a ±9,2

Średnie oznaczone tą samą literą, rozpatrywane w obrębie rośliny nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Na wszystkich badanych roślinach obserwowano zmiany kątów zwilżania w zależności od pory roku, w której wykonano badanie zwilżalności oraz od badanej strony liścia. Nie znaleziono generalnego wzorca wiążącego kąt zwilżania z porą roku wspólnego dla wszystkich roślin.

Doosiowa strona liścia *Artemisia vulgaris* wraz z kolejnymi porami roku staje się coraz bardziej zwilżalna: wiosną – 152,4°, latem – 129,5°, a jesienią – 90,8°. Odosiowa strona liścia we wszystkich porach roku pozostaje bez zmian i nie różni się istotnie od strony doosiowej wiosną.

Buxus sempervirens wiosną i latem na obu stronach liścia jest istotnie słabiej zwilżalny niż jesienią i zimą. Kąty zwilżania jesienią i zimą nie różnią się istotnie od siebie i wynoszą od 65,9° do 84,1°. Natomiast wiosną i latem na odosiowej i doosiowej stronie liścia kąty zwilżania przyjmują istotnie wyższe wartości w porównaniu do jesieni i zimy – od 142,9° na odosiowej stronie liścia wiosną do 164,6° na dole liścia latem.

Na *Plantago lanceolata* najwyższy kąt zwilżania odnotowano wiosną na doosiowej stronie liścia – 83,36°, różnił się on istotnie od odosiowej strony liścia w każdej przebadanej porze roku.

W *Rhododendron* 'Nova Zembla' największą zmianę zaobserwowano pomiędzy latem a jesienią. Na obu stronach liścia kąty zwilżania różniły się od siebie istotnie. Na odosiowej stronie liścia latem – 82,6°, a jesienią na tej samej stronie – 50,0°. W pozostałych terminach zmiany były mniejsze.

Na *Taraxacum officinale* najniższe kąty zmierzono wiosną. Różniły się one istotnie od kątów uzyskanych w innych terminach. Wiosną na doosiowej stronie liścia kąt wyniósł 44,0°, a na odosiowej stronie 51,6°. Latem kąty zwilżania były istotnie wyższe i na doosiowej stronie liścia kąt wyniósł 92,8°. Jesienią kąt zwilżania na odosiowej stronie liści obniżył się do 56,7°.

Ciekawe wyniki kątów zwilżania uzyskano na *Trifolium repens*. Wiosną, latem oraz jesienią na doosiowej stronie liścia obserwowano istotnie niższą zwilżalność – 151,9-156,7°. Natomiast na odosiowej stronie liścia zwilżalność w każdej badanej porze roku była istotnie większa – 60,6-72,6°.

7.1.2.2. Zwilżalność liści w zależności od nasłonecznienia stanowiska i czynników fenologicznych

Przebadano kąty zwilżania metodą Macka 6 gatunków roślin drzewiastych (tab. 5). Wyniki mieściły się w zakresie od 53,9° do 167,1°. Każdy gatunek był dwukrotnie analizowany – raz na stanowisku zacienionym oraz raz na stanowisku nasłonecznionym. Badania powtarzano pięciokrotnie na każdym gatunku w czasie trwania wegetacji. Dla wszystkich taksonów oraz dwóch stanowisk wykonano badania zwilżalności na doosiowej oraz odosiowej stronie liścia, co łącznie dało 120 analizowanych powierzchni, po 60 na jedną stronę liścia.

Tabela 5. Zestawienie wpływu strony liścia, stanowiska i daty pomiaru na kąt zwilżania

Roślina	Strona liścia – doosiowa i odosiowa	Stanowisko – zacienione i nasłonecznione	Data pomiaru
<i>Acer circinatum</i>	TAK	TAK	TAK
<i>Acer griseum</i>	TAK	NIE *	TAK
<i>Acer platanoides</i>	TAK	NIE *	TAK
<i>Castanea sativa</i>	TAK	NIE *	TAK
<i>Fagus sylvatica</i>	TAK	NIE *	TAK
<i>Quercus robur</i>	TAK	TAK	TAK

* model nie wykazał wpływu czynnika pomimo istniejących różnic ($\alpha=0,05$)

Strona liścia miała istotny wpływ na kąt zwilżania na wszystkich badanych gatunkach (tab. 5). Największą różnicę pomiędzy doosiową i odosiową stroną liścia uzyskano 21.05.2022 w *Acer griseum* – 97,7°. Średnia z różnic kątów zwilżania na badanych 6 gatunkach ze wszystkich terminów pomiędzy doosiową i odosiową stroną liścia wyniosła 35,2°. Uśredniając wykonane pomiary ze stanowiska słonecznego i zacienionego na doosiowej stronie liścia tylko w dwóch przypadkach, tj. *Fagus sylvatica* 11.05.2022 oraz *Acer circinatum* 06.07.2022, odnotowano wyższy kąt zwilżania – odpowiednio o 3,0° oraz 5,1°.

Termin wykonywania pomiaru miał istotny wpływ na kąt zwilżania na wszystkich badanych gatunkach. U *Castanea sativa* i *Fagus sylvatica* na doosiowej stronie liścia zauważono stopniowe zwiększanie się zwilżalności wraz z czasem trwania wegetacji. Duży wzrost kąta zwilżania zaobserwowano u *Acer circinatum* (doosiowa strona liścia, średnia ze stanowiska słonecznego i zacienionego) pomiędzy 21.05.2022 a 06.07.2022 – 31,3°. W tym samym terminie na doosiowej stronie liścia *Acer platanoides* na stanowisku zacienionym kąt wzrósł o 40,4°. Największą zmienność kąta zwilżania zaobserwowano u *Quercus robur*. Pomiedzy 11.05.2022 a 03.06.2022 (doosiowa strona liścia, średnia ze stanowiska słonecznego i zacienionego) kąt wzrósł o 51,4°, a od 03.06.2022 do 13.07.2022 kąt zwilżania zmniejszył się o 73,1°.

Średni kąt zwilżania dla wszystkich przebadanych roślin ze wszystkich terminów oraz dwóch stron liścia na stanowisku nasłonecznionym wyniósł 102,9°, a na stanowisku zacienionym: 97,7°. Zastosowany model statystyczny wykazał istotny wpływ stanowiska zacienionego oraz słonecznego u *Acer circinatum* oraz *Quercus robur*. Średnia z różnic kątów zwilżania pomiędzy stanowiskiem słonecznym i zacienionym z dwóch pomiarów w maju na doosiowej stronie liścia dla *Acer circinatum* wyniosła 27,8°. Większy kąt zwilżania stwierdzono na stanowisku słonecznym. Na doosiowej stronie liścia u *Quercus robur* największą różnicę pomiędzy stanowiskami zaobserwowano 11.05.2022, kąt zwilżania na stanowisku zacienionym był mniejszy w porównaniu do stanowiska nasłonecznionego o 51,4°. Na pozostałych roślinach zauważono istotne różnice pomiędzy stanowiskiem zacienionym oraz nasłonecznionym, jednak nie zauważono ogólnego wzorca wyjaśniającego zależności stanowiska i kąta zwilżania.

Szczegółowe wyniki doświadczeń na liściach poszczególnych gatunków zostały przedstawione poniżej.

Acer circinatum

Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 21% ($\eta^2 = 0,21$,). Wykazano istotny wpływ stanowiska na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Stanowisko wyjaśniało zmienność kąta zwilżania w 36,3% ($\eta^2 = 0,363$). Wykazano istotny wpływ daty na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Data obserwacji wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 34,4% ($\eta^2 = 0,344$).

Acer griseum

Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 67,2% ($\eta^2 = 0,672$). Nie wykazano istotnego wpływu stanowiska na wartość kąta zwilżania ($p = 0,619$). Wykazano istotny wpływ daty na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Data obserwacji wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 19,3% ($\eta^2 = 0,193$).

Acer platanoides

Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 27,2% ($\eta^2 = 0,272$). Nie wykazano istotnego wpływu stanowiska na wartość kąta zwilżania ($p = 0,916$). Wykazano istotny wpływ daty na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Data obserwacji wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 40% ($\eta^2 = 0,4$).

Castanea sativa

Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 78,3% ($\eta^2 = 0,783$). Nie wykazano istotnego wpływu stanowiska na wartość kąta zwilżania ($p = 0,301$). Wykazano istotny wpływ daty na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Data obserwacji wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 31,8% ($\eta^2 = 0,318$).

Fagus sylvatica

Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 35,1% ($\eta^2 = 0,351$). Nie wykazano istotnego wpływu stanowiska na wartość kąta zwilżania ($p = 0,451$). Wykazano istotny wpływ daty na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Data obserwacji wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 39,2% ($\eta^2 = 0,392$).

Quercus robur

Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 92,3% ($\eta^2 = 0,923$). Wykazano istotny wpływ stanowiska na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Stanowisko wyjaśniało zmienność kąta zwilżania w 23,1% ($\eta^2 = 0,231$). Wykazano istotny wpływ daty na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Data obserwacji wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 78% ($\eta^2 = 0,78$).

Tabela 6. Zwilżalność na odosiowej i doosiowej stronie liścia w zależności od nasłonecznienia stanowiska i daty dla rodzaju *Acer*

Strona liścia	Stanowisko	Data obserwacji	Średni kąt zwilżania ±SD		
			<i>Acer circinatum</i>	<i>Acer griseum</i>	<i>Acer platanoides</i>
O ↓	zacienione	10.05.2022	115,1 ^{ijk} ±5,5	155,6 ^{ef} ±6,9	100,1 ^{fghi} ±5,2
		21.05.2022	111,5 ^{hijk} ±7,2	169,0 ^{fg} ±3,2	105,9 ^{ijk} ±3,5
		06.07.2022	103,3 ^{efghij} ±8,8	162,9 ^f ±5,3	104,8 ^{hijk} ±3,3
		31.08.2022	108,4 ^{ghij} ±6,8	167,1 ^{fg} ±2,5	94,9 ^{efghi} ±7,4
		11.10.2022	89,9 ^{cdef} ±15,7	145,8 ^{de} ±11,9	93,4 ^{efg} ±9,3
	nasłonecznione	10.05.2022	115,0 ^{ijk} ±5,5	140,3 ^d ±5,3	93,7 ^{efgh} ±4,2
		21.05.2022	126,6 ^k ±11,8	179,6 ^g ±0,3	112,3 ^{jk} ±5,4
		06.07.2022	108,9 ^{ghij} ±11,5	158,9 ^{ef} ±6,6	113,0 ^k ±2,7
		31.08.2022	99,4 ^{efghi} ±7,9	155,6 ^{ef} ±4,9	98,6 ^{fghi} ±6,7
		11.10.2022	104,7 ^{fghij} ±11,8	158,0 ^{ef} ±2,6	90,4 ^{ef} ±7,1
D ↑	zacienione	10.05.2022	60,6 ^a ±13,0	97,1 ^c ±10,8	53,9 ^a ±5,5
		21.05.2022	65,8 ^{ab} ±22,0	66,1 ^a ±18,2	61,5 ^{ab} ±10,1
		06.07.2022	103,8 ^{efghij} ±7,4	80,2 ^{ab} ±9,3	101,9 ^{ghij} ±4,9
		31.08.2022	96,7 ^{defgh} ±7,3	80,8 ^b ±9,4	76,7 ^{cd} ±5,5
		11.10.2022	75,5 ^{abc} ±6,1	82,1 ^b ±8,0	79,1 ^{cd} ±8,9
	nasłonecznione	10.05.2022	87,8 ^{cde} ±11,9	87,9 ^{bc} ±19,7	68,4 ^{bc} ±6,6
		21.05.2022	94,1 ^{defg} ±14,3	87,1 ^{bc} ±10,2	96,7 ^{efghi} ±12,6
		06.07.2022	118,7 ^{jk} ±8,6	84,0 ^{bc} ±8,1	86,3 ^{de} ±12,0
		31.08.2022	80,1 ^{bcd} ±5,1	82,7 ^{bc} ±6,2	78,9 ^{cd} ±3,0
		11.10.2022	75,8 ^{abc} ±4,1	83,1 ^{bc} ±8,9	68,0 ^{bc} ±4,2

Średnie oznaczone tą samą literą, rozpatrywane w obrębie rośliny nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Tabela 7. Zwilżalność na odosiowej i doosiowej stronie liścia w zależności od nasłonecznienia stanowiska i daty dla wybranych gatunków z rodziny *Fagaceae*

Strona liścia	Stanowisko	Data obserwacji	Średni kąt zwilżania \pm SD		
			<i>Castanea sativa</i>	<i>Fagus sylvatica</i>	<i>Quercus robur</i>
O ↓	zacienione	11.05.2022	79,4 ^{efg} \pm 7,4	104,4 ^{fg} \pm 4,2	128,5 ^{bc} \pm 5,7
		03.06.2022	101,8 ^{hij} \pm 7,9	95,4 ^{efg} \pm 7,9	160,8 ^g \pm 4,3
		13.07.2022	87,3 ^{fgh} \pm 8,7	88,2 ^{de} \pm 15,0	161,4 ^g \pm 1,5
		07.09.2022	80,9 ^{efg} \pm 5,8	102,9 ^{fg} \pm 5,1	143,5 ^{def} \pm 5,3
		17.10.2022	72,7 ^{def} \pm 10,0	91,6 ^{def} \pm 7,2	124,5 ^b \pm 9,3
	nasłonecznione	11.05.2022	110,0 ^k \pm 12,8	104,2 ^{fg} \pm 1,9	141,8 ^{cde} \pm 3,6
		03.06.2022	83,2 ^{efg} \pm 17,1	102,5 ^{fg} \pm 2,8	158,2 ^g \pm 5,3
		13.07.2022	123,0 ^k \pm 17,7	91,9 ^{def} \pm 11,1	156,7 ^{fg} \pm 5,3
		07.09.2022	103,9 ^{ij} \pm 3,2	88,2 ^{de} \pm 5,0	153,6 ^{efg} \pm 2,7
		17.10.2022	103,9 ^{ij} \pm 12,3	65,9 ^{ab} \pm 15,4	154,0 ^{efg} \pm 5,1
D ↑	zacienione	11.05.2022	99,5 ^{hij} \pm 4,2	107,9 ^g \pm 4,3	78,0 ^a \pm 30,0
		03.06.2022	56,4 ^{abc} \pm 6,0	58,4 ^a \pm 7,9	156,9 ^{fg} \pm 4,9
		13.07.2022	71,3 ^{cde} \pm 4,3	54,5 ^a \pm 8,9	79,6 ^a \pm 7,1
		07.09.2022	88,9 ^{ghi} \pm 2,0	56,9 ^a \pm 9,4	88,9 ^a \pm 5,7
		17.10.2022	72,9 ^{def} \pm 5,2	55,9 ^a \pm 6,7	84,3 ^a \pm 7,7
	nasłonecznione	11.05.2022	68,8 ^{bcde} \pm 4,8	106,9 ^g \pm 4,1	129,4 ^{bcd} \pm 5,9
		03.06.2022	61,9 ^{abcd} \pm 9,2	79,5 ^{bcd} \pm 15,0	153,4 ^{efg} \pm 4,1
		13.07.2022	55,5 ^{ab} \pm 4,91	80,6 ^{cd} \pm 4,3	84,6 ^a \pm 7,2
		07.09.2022	49,0 ^a \pm 16,5	103,4 ^{fg} \pm 6,3	122,8 ^b \pm 11,3
		17.10.2022	53,8 ^{ab} \pm 10,7	68,0 ^{abc} \pm 12,5	81,0 ^a \pm 8,9

Średnie oznaczone tą samą literą, rozpatrywane w obrębie rośliny nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

7.1.2.3. Zwilżalność liści porażonych mączniakiem prawdziwym

Tabela 8. Zestawienie wpływu grzgni mączniaka prawdziwego na kąt zwilżania na odosiowej i doosiowej stronie liścia

Roślina	Różnice istotne statystycznie pomiędzy:			
	Mączniak:zdrowy		O ↓ : D ↑	
	O ↓	D ↑	Zdrowy liść	Mączniak
× <i>Mahoberberis neubertii</i>	*	*	*	–
<i>Acer platanoides</i>	–	*	–	*
<i>Acer tataricum</i>	*	*	*	*
<i>Aesculus</i> × <i>carnea</i>	*	*	–	–
<i>Berberis thunbergii</i>	*	*	*	*
<i>Beta vulgaris</i>	*	*	–	*
<i>Brassica napus</i> L. ssp. <i>oleifera</i>	–	*	*	–
<i>Brassica rapa</i> ssp. <i>oleifera</i>	*	*	–	–
<i>Dahlia hybrida</i>	–	*	–	*
<i>Euonymus fortunei</i>	*	*	*	–
<i>Helianthus tuberosus</i>	*	*	*	*
<i>Monarda hybrida</i>	*	–	*	*
<i>Platanus acerifolia</i>	*	*	–	–
<i>Quercus robur</i>	–	*	*	*
<i>Rosa</i> sp. 'Nina Weibull'	–	–	*	*
<i>Rudbeckia fulgida</i>	*	*	–	*
<i>Salix purpurea</i>	–	*	*	–
<i>Vitis vinifera</i>	–	–	–	–

* oznacza, że w obrębie analizowanej rośliny istnieją istotne różnice na poziomie $\alpha=0,05$
D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Przebadano kąty zwilżania metodą Macka 18 gatunków roślin. Wyniki mieściły się w zakresie od 39,4° do 163,8°. Każdy gatunek był dwukrotnie analizowany – raz gdy jego blaszka liściowa była zdrowa oraz raz gdy blaszka liściowa była pokryta grzybnią mączniaka. Dla wszystkich taksonów oraz dwóch stanów fizjologicznych wykonano badania zwilżalności na doosiowej oraz odosiowej stronie liścia, co łącznie dało 72 analizowane powierzchnie, po 36 na jedną stronę liścia.

Na doosiowej stronie liścia kąt zwilżania różnił się istotnie w zależności od występowania lub niewystępowania grzybni mączniaka na 15 z 18 przebadanych gatunków roślin (tab. 8). Wyjątek stanowiły *Vitis vinifera*, *Rosa* sp. 'Nina Weibull' oraz *Monarda hybrida*, gdzie ww. różnic nie potwierdzono statystycznie. Na doosiowej stronie liścia pokrytego grzybnią, kąt zwilżania był z reguły znacznie większy niż na stronie odosiowej. Wyjątek stanowi *Berberis thunbergii*, w przypadku którego na zdrowym liściu kąt zwilżania wyniósł 120,6°, a na liściu z mączniakiem 88,0°. Średnia z różnic w kącie zwilżania na doosiowej

stronie liścia pomiędzy chorym a zdrowym liściem dla wszystkich badanych gatunków roślin wyniosła $44,3^\circ$.

Na odosiowej stronie liścia kąt zwilżania różnił się w sposób istotny w zależności od występowania lub niewystępowania grzybni mączniaka na 10 z 18 przebadanych gatunków roślin. Brak istotnych różnic stwierdzono na *Vitis vinifera*, *Rosa* sp. 'Nina Weibull', *Salix purpurea*, *Acer platanoides*, *Acer tataricum*, *Brassica napus* L. ssp. *oleifera*, *Dahlia hybrida* oraz *Quercus robur*. Na odosiowej stronie liścia, który był pokryty grzybnią, z reguły obserwowano znacznie większy kąt zwilżania niż na stronie doosiowej. Wyjątek stanowi \times *Mahoberberis neubertii* oraz *Monarda hybrida*, w przypadku których na zdrowych liściach obserwowano niższe kąty zwilżania. Wyjątkowo dużą różnicę w kącie zwilżania na odosiowej stronie liścia (pomiędzy zdrowym i chorym) zauważono na *Euonymus fortunei*, różnica ta wynosiła $118,1^\circ$. Średnia z różnic w kącie zwilżania na odosiowej stronie liścia pomiędzy chorym a zdrowym liściem wyniosła $34,5^\circ$ na wszystkich badanych gatunkach.

Brak wpływu grzybni mączniaka na zwilżalność liści w zależności od strony liścia obserwowano na *Rosa* sp. 'Nina Weibull' oraz na *Vitis vinifera*.

Porównując doosiową i odosiową stronę zdrowych liści z liśćmi porażonymi na obu stronach grzybnią mączniaka w obrębie gatunku można stwierdzić, że obecność choroby wpływała na występowanie różnic w zwilżalności pomiędzy stronami liścia na 8. taksonach: \times *Mahoberberis neubertii*, *Acer platanoides*, *Beta vulgaris*, *Brassica napus* L. ssp. *oleifera*, *Dahlia hybrida*, *Euonymus fortunei*, *Rudbeckia fulgida* oraz *Salix purpurea*.

Różnica pomiędzy doosiową a odosiową stroną blaszek liściowych na wymienionych gatunkach o zdrowych liściach wynosi: $85,9^\circ - 96,9^\circ = -11,0^\circ$.

Różnica pomiędzy doosiową a odosiową stroną blaszek liściowych na wymienionych gatunkach na porażonych mączniakiem liściach wynosi: $131,6^\circ - 122,1^\circ = 9,5^\circ$.

Tabela 9. Zwilżalność na odosiowej i doosiowej stronie liścia w zależności od porażenia mączniakiem prawdziwym z podziałem na taksony

Takson	Strona liścia	Stan fizjologiczny	Średni kąt ±SD
<i>× Mahoberberis neubertii</i>	O ↓	mączniak	93,0 ^a ±4,0
		zdrowy	136,6 ^c ±18,2
	D ↑	mączniak	93,2 ^a ±11,8
		zdrowy	60,0 ^b ±6,2
<i>Acer platanoides</i>	O ↓	mączniak	77,8 ^a ±11,8
		zdrowy	83,6 ^a ±5,8
	D ↑	mączniak	124,3 ^b ±23,1
		zdrowy	93,8 ^a ±2,3
<i>Acer tataricum</i>	O ↓	mączniak	88,6 ^a ±4,0
		zdrowy	90,8 ^a ±5,3
	D ↑	mączniak	149,2 ^c ±2,1
		zdrowy	73,9 ^b ±4,9
<i>Aesculus × carnea</i>	O ↓	mączniak	145,3 ^b ±4,0
		zdrowy	81,8 ^a ±10,8
	D ↑	mączniak	148,7 ^b ±3,8
		zdrowy	75,8 ^a ±5,4
<i>Berberis thunbergii</i>	O ↓	mączniak	117,6 ^a ±10,3
		zdrowy	140,3 ^c ±8,9
	D ↑	mączniak	88,0 ^b ±5,6
		zdrowy	120,6 ^a ±9,8
<i>Beta vulgaris</i>	O ↓	mączniak	150,0 ^c ±4,4
		zdrowy	78,3 ^a ±7,1
	D ↑	mączniak	117,8 ^b ±25,6
		zdrowy	85,4 ^a ±7,1
<i>Brassica napus L. ssp. oleifera</i>	O ↓	mączniak	140,2 ^a ±14,0
		zdrowy	143,4 ^a ±0,5
	D ↑	mączniak	136,2 ^a ±12,7
		zdrowy	102,6 ^b ±18,7
<i>Brassica rapa ssp. oleifera</i>	O ↓	mączniak	119,7 ^c ±21,0
		zdrowy	86,8 ^{ab} ±7,3
	D ↑	mączniak	115,4 ^{bc} ±17,5
		zdrowy	60,7 ^a ±12,6
<i>Dahlia hybrida</i>	O ↓	mączniak	71,1 ^a ±24,9
		zdrowy	62,7 ^a ±6,5
	D ↑	mączniak	125,5 ^b ±18,8
		zdrowy	74,4 ^a ±2,7
<i>Euonymus fortunei</i>	O ↓	mączniak	157,4 ^a ±3,4
		zdrowy	39,4 ^b ±17,7
	D ↑	mączniak	147,5 ^a ±9,1
		zdrowy	85,2 ^c ±2,8

<i>Helianthus tuberosus</i>	O ↓	mączniak	154,3 ^d ±12,1
		zdrowy	101,4 ^b ±5,6
	D ↑	mączniak	134,9 ^c ±5,4
		zdrowy	61,0 ^a ±6,7
<i>Monarda hybrida</i>	O ↓	mączniak	136,4 ^b ±6,8
		zdrowy	179,8 ^c ±0,2
	D ↑	mączniak	89,8 ^a ±25,2
		zdrowy	112,4 ^{ab} ±3,8
<i>Platanus acerifolia</i>	O ↓	mączniak	135,9 ^b ±10,7
		zdrowy	54,9 ^a ±13,1
	D ↑	mączniak	118,7 ^b ±10,8
		zdrowy	70,4 ^a ±6,9
<i>Quercus robur</i>	O ↓	mączniak	144,5 ^{ab} ±3,5
		zdrowy	151,6 ^b ±1,9
	D ↑	mączniak	127,9 ^a ±18,9
		zdrowy	87,8 ^c ±3,2
<i>Rosa sp. 'Nina Weibull'</i>	O ↓	mączniak	144,5 ^b ±3,7
		zdrowy	152,0 ^b ±1,2
	D ↑	mączniak	103,4 ^a ±9,8
		zdrowy	101,9 ^a ±2,8
<i>Rudbeckia fulgida</i>	O ↓	mączniak	134,7 ^b ±10,8
		zdrowy	92,4 ^a ±9,6
	D ↑	mączniak	163,8 ^c ±18,3
		zdrowy	88,7 ^a ±6,8
<i>Salix purpurea</i>	O ↓	mączniak	152,3 ^a ±1,8
		zdrowy	139,0 ^a ±8,9
	D ↑	mączniak	144,6 ^a ±4,7
		zdrowy	97,1 ^b ±23,8
<i>Vitis vinifera</i>	O ↓	mączniak	107,6 ^a ±14,7
		zdrowy	106,2 ^a ±14,1
	D ↑	mączniak	93,1 ^a ±20,8
		zdrowy	82,7 ^a ±9,7

Średnie oznaczone tą samą literą, rozpatrywane w obrębie rośliny nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

7.1.3. Kąty zwilżania liści o powierzchni hydrofilowej w zależności od metody wymiarowania kropli

7.1.3.1. Wpływ wymiarowania oraz metody obliczania kąta zwilżania na wyniki kąta zwilżania powierzchni hydrofilowych

Tabela 10. Kąty zwilżania na liściach różnych gatunków roślin i szkle obliczone na podstawie różnych sposobów wymiarowania kropli z zastosowania formuły Macka i Bikermana

Powierzchnia	Metoda pomiaru	Średni kąt ±SD	
<i>Calathea ornata</i> 'Sanderiana'	Mack	72,4 ^a ±12,5	
	Bikerman	z boku	68,6 ^a ±15,9
		z góry (max szeroko)	63,6 ^a ±16,7
		z góry (średnia min max)	73,1 ^a ±11,5
		z góry (min wąsko)	84,0 ^a ±8,9
	z góry (powierzchnia)	73,5 ^a ±11,4	
<i>Cyperus haspan</i>	Mack	67,1 ^{ab} ±4,4	
	Bikerman	z boku	55,2 ^a ±13,1
		z góry (max szeroko)	53,8 ^a ±13,9
		z góry (średnia min max)	66,6 ^a ±8,2
		z góry (min wąsko)	82,8 ^b ±15,6
	z góry (powierzchnia)	70,4 ^{ab} ±7,7	
<i>Laurus nobilis</i>	Mack	61,5 ^a ±7,2	
	Bikerman	z boku	57,6 ^a ±9,6
		z góry (max szeroko)	49,2 ^a ±11,4
		z góry (średnia min max)	56,5 ^a ±9,2
		z góry (min wąsko)	65,3 ^a ±11,7
	z góry (powierzchnia)	58,3 ^a ±7,7	
<i>Peperomia clusiifolia</i>	Mack	80,8 ^{ab} ±2,7	
	Bikerman	z boku	73,6 ^a ±4,1
		z góry (max szeroko)	66,0 ^a ±13,1
		z góry (średnia min max)	78,1 ^{ab} ±7,3
		z góry (min wąsko)	91,5 ^b ±8,4
	z góry (powierzchnia)	76,5 ^{ab} ±7,6	
<i>Prunus lauraceratus</i>	Mack	80,5 ^a ±3,6	
	Bikerman	z boku	78,3 ^a ±4,7
		z góry (max szeroko)	73,9 ^a ±4,3
		z góry (średnia min max)	76,9 ^a ±3,2
		z góry (min wąsko)	79,9 ^a ±4,3
	z góry (powierzchnia)	76,8 ^a ±2,8	
<i>Rhododendron</i> 'Nova Zembla'	Mack	58,9 ^a ±3,1	
	Bikerman	z boku	56,6 ^a ±3,4
		z góry (max szeroko)	47,8 ^b ±4,0
		z góry (średnia min max)	55,8 ^a ±1,6
		z góry (min wąsko)	64,9 ^c ±2,8
	z góry (powierzchnia)	57,3 ^a ±1,9	

Rosa sp. 'Nina Weibull'	Mack	56,1 ^a ±14,5	
		z boku	55,9 ^a ±8,0
		z góry (max szeroko)	45,4 ^a ±15,4
	Bikerman	z góry (średnia min max)	51,5 ^a ±15,1
		z góry (min wąsko)	58,7 ^a ±14,7
	z góry (powierzchnia)	52,1 ^a ±14,7	
szkło	Mack	15,1 ^b ±2,1	
		z boku	17,0 ^{ab} ±2,3
		z góry (max szeroko)	15,7 ^b ±2,5
	Bikerman	z góry (średnia min max)	17,9 ^{ab} ±1,9
		z góry (min wąsko)	20,8 ^a ±3,4
	z góry (powierzchnia)	18,3 ^{ab} ±1,9	

Średnie oznaczone tą samą literą, rozpatrywane w obrębie rośliny nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

Kąty zwilżania uzyskane na liściach 7 gatunków roślin mieściły się pomiędzy 45,4° a 91,5°. Z wyjątkiem jednej wartości kąta zwilżania uzyskane po pomiarze „z góry (min wąsko)” były mniejsze niż 90°, zatem został spełniony warunek dotyczący widoczności zewnętrznego obrysu rozlania – linii styku kropli i prawidłowego wymiarowania. Wyniki wskazują, że z uwagi na nierównomierne rozlanie kropli na liściu sposób wymiarowania kropli ma w pewnych sytuacjach znaczenie dla wyniku obliczenia kąta zwilżania i zależy również od rodzaju powierzchni w tym od gatunku rośliny. Na wszystkich badanych powierzchniach roślinnych oraz na szkle kąty zwilżania uzyskane metodą „z boku – Bikerman” oraz „Mack” nie różniły się od siebie w sposób istotny. Nie stwierdzono również istotnych różnic pomiędzy metodą Mack i Bikerman w jej klasycznym ujęciu podczas obserwacji „z góry (średnio min max)”, tak na roślinach jak i na szkle. Nie uzyskano również istotnych różnic obliczając wynik kąta zwilżania metodą Bikermana na podstawie średniego wymiaru rozlania kropli „z góry (średnio min max)” i „powierzchni”. Rozpatrując sposoby wymiarowania kropli w widoku z góry najwyższe wartości kąta zwilżania otrzymywano obliczając wynik na podstawie minimalnego wymiaru „z góry (min wąsko)” a najniższe dla najszerszego „z góry (max szeroko)”. W przypadku czterech gatunków roślin i na szkle było to powodem powstania istotnych różnic.

Wszystkie metody pomiaru kąta zwilżania, które były zastosowane na *Calathea ornata* 'Sanderiana', *Laurus nobilis*, *Prunus lauraceratus* oraz *Rosa* sp. 'Nina Weibull' wygenerowały nieróżniące się statystycznie wyniki a kąty zwilżania mieściły się w zakresie 45,4°-84,0°. Na pozostałych trzech gatunkach roślin kąty zwilżania miały podobny zakres 53,8°-91,5° i w ich wypadku stwierdzono występowanie istotnych różnic.

Interesujące wyniki uzyskano dla *Rhododendron* 'Nova Zembla'. W metodzie „z góry (wąsko)” – czyli po obliczeniach bazujących na krótszej przekątnej rozlania – uzyskano zdecydowanie najwyższy kąt zwilżania – 64,9°, a z kolei w metodzie „z góry (szeroko)” uzyskano jednoznacznie najniższy kąt zwilżania – 47,8°. Wyniki pozostałych testowanych metod pomiaru kąta zwilżania różniły się w sposób istotny od wyników z metody „z góry (szeroko)” i „z góry (wąsko)”, a względem wymienionych maksimum przyjmowały uśrednione wartości.

Na *Cyperus haspan*, w metodzie „z góry (wąsko)”, uzyskano istotnie wyższy kąt zwilżania niż „z góry (szeroko)” – czyli po obliczeniach bazujących na dłuższej przekątnej rozlania oraz „z góry (średnio)” i „z boku Bikerman”.

Na *Peperomia clusiifolia* w metodzie „z góry (wąsko)” uzyskano istotnie wyższy kąt zwilżania niż „z góry (szeroko)” i „z boku Bikerman”. Na szkle w metodzie „z góry (wąsko)” uzyskano istotnie wyższy kąt zwilżania niż „z góry (szeroko)” i „Mack”.

7.1.3.2. Kąty zwilżania liści kukurydzy przez ciecz użytkową adiuwantów zwiększających zwilżanie obliczone metodą Bikermana

Przeprowadzono analizę wariancji w schemacie mieszanym. Czynnikiem wewnątrzobiektywnym była metoda Bikermana wg: min wąsko, max szeroko, powierzchnia oraz średnia min max, zaś czynnikiem międzyobiektywnym: faza rozwojowa, strona liścia, ciecz oraz czas pomiaru.

Przebadano kąty zwilżania metodą Bikermana powierzchnię liści kukurydzy zwyczajnej (*Zea mays*). Wyniki mieściły się w zakresie od $0,04^\circ$ do $32,38^\circ$. Do badań wykorzystano 3 roztwory różnych adiuwantów (Marlipal O 13-30 0,1%, Marlipal O 13-60 0,1%, Marlipal O 13-90 0,1%). Każdą kroplę zwymiarowano tylko z góry i posłużono się metodą Bikermana. Kąty zwilżania obliczono na podstawie różnych sposobów wymiarowania kropli: minimalnego rozlania, maksymalnego rozlania, powierzchni rozlania oraz średniej z minimalnego i maksymalnego rozlania. Badania przeprowadzono w fazie BBCH 14 oraz drugi raz w fazie BBCH 54. Obserwacje wykonywano w dwóch czasach, 30 i 60 sekund po postawieniu kropli. Badania zwilżalności wykonano na doosiowej oraz odosiowej stronie liścia, co łącznie dało cztery analizowane powierzchnie *Zea mays* w różnych wariantach.

Analiza wykazała nieistotne różnice pomiędzy pomiarami, efekt główny pomiaru był nieistotny: $p=0,171$. W przypadku metod pomiaru kąta zwilżania uzyskano wyniki nie różniące się istotnie czyli poszczególne metody nie różniły się od siebie. Wykazano istotny wpływ fazy rozwojowej kukurydzy na wartość kąta zwilżania ($p<0,001$). Faza rozwojowa wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 74,1% ($\eta^2=0,741$). Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p<0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 41,1% ($\eta^2=0,411$). Wykazano istotny wpływ cieczy na wartość kąta zwilżania ($p<0,001$). Użyty adiuwant wyjaśniał zmienność kąta zwilżania w 45,2% ($\eta^2=0,452$). Nie wykazano istotnego wpływu czasu pomiaru na wartość kąta zwilżania ($p=0,285$).

Tabela 11. Kąty zwilżania liścia kukurydzy obliczone różnymi sposobami wymiarowania kropli oraz zastosowaniem formuły Bikermana z uwzględnieniem różnych czynników, w tym adiuwantów

Faza rozwojowa kukurydzy	Strona liścia	Ciecz	Czas pomiaru	Kąt zwilżania				Średni kąt ±SD
				Metoda Bikermana wg				
				Min wąsko	Max szeroko	Powierz - chnia	Średnia min max	
BBCH 14	O ↓	Marlipal O 13-30 0,1%	30 sek.	24,05	14,45	19,07	18,19	18,93 ^{ghij} ±7,0
			60 sek.	23,43	14,51	18,70	18,01	18,66 ^{ghij} ±6,5
		Marlipal O 13-60 0,1%	30 sek.	24,87	18,00	22,77	21,04	21,67 ^{ij} ±3,3
			60 sek.	24,04	16,53	21,65	19,69	20,47 ^{hij} ±3,6
		Marlipal O 13-90 0,1%	30 sek.	29,79	19,11	23,89	23,28	24,01 ⁱ ±6,8
			60 sek.	29,64	18,53	23,83	22,82	23,70 ⁱ ±6,9
	D ↑	Marlipal O 13-30 0,1%	30 sek.	24,41	11,07	16,64	15,25	16,83 ^{fghi} ±8,8
			60 sek.	24,49	5,35	12,44	9,64	12,97 ^{efg} ±9,6
		Marlipal O 13-60 0,1%	30 sek.	19,20	3,74	9,78	7,42	10,03 ^{cde} ±7,1
			60 sek.	18,71	3,10	9,18	6,60	9,39 ^{bcd} ±6,8
		Marlipal O 13-90 0,1%	30 sek.	32,29	16,92	23,48	22,94	23,90 ⁱ ±10,1
			60 sek.	32,38	16,12	23,53	22,51	23,63 ^{ij} ±9,7
BBCH 54	O ↓	Marlipal O 13-30 0,1%	30 sek.	16,31	11,88	16,14	13,77	14,52 ^{fgh} ±3,6
			60 sek.	11,15	8,78	12,50	9,84	10,56 ^{cdef} ±3,6
		Marlipal O 13-60 0,1%	30 sek.	14,57	7,84	12,01	10,32	11,18 ^{def} ±3,7
			60 sek.	12,50	5,68	10,18	7,86	9,05 ^{bcd} ±3,6
		Marlipal O 13-90 0,1%	30 sek.	29,67	20,58	20,06	24,49	24,95 ⁱ ±5,1
			60 sek.	26,77	20,05	23,71	22,97	23,37 ^{ij} ±4,1
	D ↑	Marlipal O 13-30 0,1%	30 sek.	10,16	0,45	3,37	1,42	3,85 ^{abc} ±4,0
			60 sek.	9,90	0,27	1,68	0,96	3,20 ^{ab} ±4,1
		Marlipal O 13-60 0,1%	30 sek.	5,79	0,06	0,70	0,25	1,70 ^a ±2,7
			60 sek.	5,81	0,04	0,55	0,19	1,64 ^a ±2,8
		Marlipal O 13-90 0,1%	30 sek.	7,63	3,66	6,97	3,66	5,48 ^{abcd} ±3,5
			60 sek.	8,41	1,60	5,58	3,19	4,69 ^{abcd} ±3,1
Średni kąt ±SD				19,4 [^] ±10,3	9,9 [^] ±8,1	14,3 [^] ±9,0	12,8 [^] ±9,3	14,10

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

[^] – zastosowany model statystyczny nie wykazał różnic pomiędzy metodami pomiaru w obrębie całego układu doświadczalnego

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Stwierdzono istotne różnice w kącie zwilżania pomiędzy odosiową a doosiową stroną liścia. Niższe kąty zwilżania uzyskano na doosiowej stronie liścia, co oznacza, że odosiowa strona liścia okazała się mniej zwilżalna.

W fazie BBCH 54 kąty zwilżania były ogólnie mniejsze w sposób istotny w porównaniu do fazy BBCH 14. To oznacza, że młodsze rośliny były bardziej zwilżalne przez badane ciecze.

Rodzaj adiuwanta użyty do sporządzenia roztworu wpływał istotnie na wielkość kąta zwilżania. Najniższe kąty zwilżania uzyskano przy użyciu Marlipal O 13-60 w stężeniu 0,1%. Różnice były zauważalne zwłaszcza w przypadku kukurydzy w fazie BBCH 54 po obu stronach liścia oraz na doosiowej stronie liścia w fazie BBCH 14.

Czas wykonania pomiaru nie różnicował wyników w sposób istotny, jednak zasadniczo kąt zwilżania zawsze był mniejszy po 60 sekundach w porównaniu do kąta zwilżania zmierzonego po 30 sekundach od postawienia kropli cieczy. Największą różnicę pomiędzy dwoma czasami pomiaru zaobserwowano na odosiowej stronie liścia kukurydzy w fazie BBCH 54 i adiuwancie Marlipal O 13-30 – 3,96°.

Największą różnicę pomiędzy średnimi z 4 przebadanych metod otrzymano w fazie BBCH 14 na doosiowej stronie liścia kukurydzy, przy użyciu Marlipal O 13-30 0,1%, w 60 sekundzie pomiaru – 19,14°. Różnica ta występowała pomiędzy metodą bazującą na obliczaniu kąta zwilżania na najkrótszej i najdłuższej przekątnej rozlanej kropli. Zawsze największe wyniki uzyskiwano opierając się na krótszej przekątnej, średnio były one większe dla wszystkich prób w doświadczeniu o 9,49° w porównaniu do kąta obliczonego na podstawie dłuższej przekątnej.

7.1.4. Kąty zwilżania powierzchni liści o hydrofobowej powierzchni obliczone z zastosowaniem formuły Bikermana

Przeprowadzono analizę wariancji w schemacie mieszanym. Czynnikiem wewnątrzobiektywnym była metoda (Mack oraz „Bikerman – z boku”), zaś czynnikiem międzyobiektywnym: strona liścia (doosiowa, odosiowa) oraz pora roku (lato, zima).

Przebadano kąty zwilżania metodą Macka oraz metodą „Bikermana – z boku” na liściach 6 gatunków roślin. Wyniki mieściły się w zakresie od 53,3° do 177,5°. Badania wykonano w dwóch terminach – zimowym oraz letnim. Dla wszystkich taksonów w dwóch terminach wykonano badania zwilżalności na doosiowej oraz odosiowej stronie liścia, co łącznie dało 24 analizowane powierzchnie, po 12 na jedną stronę liścia.

Tabela 12. Zestawienie wpływu metody pomiaru, pory roku i strony liścia na kąt zwilżania

Roślina	Metody pomiaru – Mack i „Bikerman – z boku”	Pora roku – zima i lato	Strona liścia – doosiowa i odosiowa
<i>Brassica napus</i> L. ssp. <i>oleifera</i>	TAK	TAK	NIE *
<i>Geranium pusillum</i>	TAK	NIE *	TAK
<i>Hordeum vulgare</i>	NIE	NIE	NIE
<i>Secale cereale</i>	TAK	TAK	TAK
<i>Triticum aestivum</i>	TAK	TAK	TAK
× <i>Triticosecale</i>	NIE	TAK	TAK

* model nie wykazał wpływu czynnika pomimo istniejących różnic ($\alpha=0,05$)

Wybór metody pomiaru nie miał wpływu na wynik jedynie w przypadku jęczmienia i pszenżyta. Kąty zwilżania obliczone metodą Macka były zawsze wyższe niż po użyciu metody „Bikerman – z boku” średnio o 2,65°. Na podstawie estymowanych średnich brzegowych można stwierdzić, że w przypadku pozostałych roślin w wariancie „odosiowa strona liścia w okresie zimowym” metoda Macka oraz metoda „Bikerman – z boku” dawały różne wyniki. Zimą na rzepaku różnice pomiędzy badanymi metodami uprawdopodobniono również na doosiowej stronie liścia.

Pora roku nie miała wpływu jedynie na wynik badania na jęczmieniu. Pozostałe rośliny różniły się zwilżalnością w zależności od pory roku. Latem strona liści różnicowała wyniki tylko na bodziszku, odosiowa strona: 100,73°, a doosiowa 83,16°. Zimą strona liści nie różnicowała w sposób istotny wyników tylko na jęczmieniu, który jako jedyna roślina użyta w badaniach niezależnie od pory roku oraz strony liścia charakteryzował się taką samą zwilżalnością od 148,32° do 157,35°.

Strona liścia nie miała wpływu na wynik badań jedynie w przypadku rzepaku oraz jęczmienia. W rzepaku zwilżalność liści na obu stronach zmieniała się wraz z porą roku. Zimą strona odosiowa była bardziej zwilżalna, a latem strona doosiowa była bardziej zwilżalna. Pozostałe rośliny różniły się zwilżalnością w zależności od strony liścia.

Wyniki doświadczeń na liściach poszczególnych gatunków zostały przedstawione poniżej.

Brassica napus L. ssp. oleifera

Analiza wykazała istotne różnice pomiędzy pomiarami, efekt główny pomiaru był istotny: ($p < 0,001$). Testy post-hoc Bonferroniego wykazały istotne różnice w wynikach pomiędzy analizowanymi metodami. W przypadku metody Mack uzyskano istotnie wyższe pomiary. Wykazano istotny wpływ pory roku na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Pora roku wyjaśniała zmienność kąta zwilżania na obu stronach liścia w 79,7% ($\eta^2 = 0,797$). Zastosowany model statystyczny nie wykazał istotnego wpływu strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p = 0,747$), jednak w zimę uzyskano istotnie różne kąty zwilżania na obu stronach liścia.

Tabela 13. Porównanie kątów zwilżania liścia *B. napus L. ssp. oleifera* z uwzględnieniem pory roku i strony liścia uzyskanych metodą Macka i Bikermana

Pora roku	Strona liścia	Kąt zwilżania		
		Mack	Bikerman – z boku	Średni kąt \pm SD
Zima	O ↓	87,5	80,3	83,9 ^b \pm 27,6
	D ↑	111,6	106,7	109,2 ^c \pm 22,1
Lato	O ↓	177,4	177,5	177,4 ^a \pm 2,2
	D ↑	157,3	158,2	157,7 ^a \pm 8,3
Średni kąt \pm SD		133,5 ^a \pm 40,0	130,7 ^b \pm 44,2	132,1

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej,
O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Wykazano istotny efekt interakcji pomiędzy zastosowanymi metodami pomiaru ($p=0,03$):

Tabela 14. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi metodą Macka i Bikermana w poszczególnych wariantach doświadczenia dla liści *B. napus* L. ssp. *oleifera*

Strona liścia	Pora roku	Odjemna ^a	Odjemnik ^a	Różnica średnich ^a	SD	Istotność ^b
odosiowa	lato	1	2	-0,08	1,59	0,96
		2	1	0,08	1,59	0,96
	zima	1	2	7,146*	1,59	<0,001
		2	1	-7,146*	1,59	<0,001
doosiowa	lato	1	2	-0,862	1,59	0,595
		2	1	0,862	1,59	0,595
	zima	1	2	4,977*	1,59	0,006
		2	1	-4,977*	1,59	0,006

^a W oparciu o estymowane średnie brzegowe, gdzie 1 = Mack, a 2 = Bikerman – boku

^b Poprawka dla porównań wielokrotnych – Bonferroniego.

* Różnica średnich jest istotna na poziomie $\alpha=0,05$

Geranium pusillum

Analiza wykazała istotne różnice pomiędzy pomiarami, efekt główny pomiaru był istotny: ($p<0,006$). Testy post-hoc Bonferroniego wykazały istotne różnice w wynikach pomiędzy analizowanymi metodami. W przypadku metody Mack uzyskano istotnie wyższe pomiary. Nie wykazano istotnego wpływu pory roku na wartość kąta zwilżania ($p=0,287$). Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p<0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 98,3% ($\eta^2=0,983$).

Tabela 15. Porównanie kątów zwilżania liścia *Geranium pusillum* z uwzględnieniem pory roku i strony liścia uzyskanych metodą Macka i Bikermana

Pora roku	Strona liścia	Kąt zwilżania		
		Mack	Bikerman – z boku	Średni kąt \pm SD
Zima	O ↓	125,7	123,7	124,7 ^c \pm 23,2
	D ↑	75,0	71,4	73,2 ^a \pm 8,7
Lato	O ↓	102,1	99,4	100,7 ^b \pm 7,4
	D ↑	85,5	80,9	83,2 ^a \pm 8,7
Średni kąt \pm SD		97,1 ^a \pm 23,4	93,8 ^b \pm 24,6	95,4

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej,

O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Wykazano nieistotny efekt interakcji pomiędzy zastosowanymi metodami pomiaru ($p=0,954$).

Hordeum vulgare

Analiza wykazała nieistotne różnice pomiędzy pomiarami, efekt główny pomiaru był istotny: ($p=0,17$). Nie wykazano istotnego wpływu pory roku na wartość kąta zwilżania ($p=0,152$). Nie wykazano istotnego wpływu strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p=0,092$).

Tabela 16. Porównanie kątów zwilżania liścia *Hordeum vulgare* z uwzględnieniem pory roku i strony liścia uzyskanych metodą Macka i Bikermana

Pora roku	Strona liścia	Kąt zwilżania		
		Mack	Bikerman – z boku	Średni kąt \pm SD
Zima	O ↓	157,2	157,5	157,4 ^a \pm 4,7
	D ↑	156,1	156,4	156,3 ^a \pm 8,1
Lato	O ↓	148,6	148,0	148,3 ^a \pm 3,8
	D ↑	156,8	156,5	156,7 ^a \pm 1,6
Średni kąt \pm SD		154,7 ^a \pm 6,1	154,6 ^a \pm 6,4	154,7

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej,
O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Wykazano nieistotny efekt interakcji pomiędzy zastosowanymi metodami pomiaru ($p=0,706$).

Secale cereale

Analiza wykazała istotne różnice pomiędzy pomiarami, efekt główny pomiaru był istotny: ($p < 0,001$). Testy post-hoc Bonferroniego wykazały istotne różnice w wynikach pomiędzy analizowanymi metodami. W przypadku metody Mack uzyskano istotnie wyższe pomiary. Wykazano istotny wpływ pory roku na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Pora roku wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 63,6% ($\eta^2 = 0,636$). Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 80,9% ($\eta^2 = 0,809$).

Tabela 17. Porównanie kątów zwilżania liścia *Secale cereale* z uwzględnieniem pory roku i strony liścia uzyskanych metodą Macka i Bikermana

Pora roku	Strona liścia	Kąt zwilżania		
		Mack	Bikerman – z boku	Średni kąt \pm SD
Zima	O ↓	96,0	80,2	88,1 ^c \pm 13,2
	D ↑	155,6	156,0	155,8 ^b \pm 10,2
Lato	O ↓	143,4	141,2	142,3 ^a \pm 12,5
	D ↑	149,8	150,4	150,1 ^{ab} \pm 5,0
Średni kąt \pm SD		136,2 ^a \pm 25,6	131,9 ^b \pm 32,9	134,1

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$
D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej,
O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Wykazano istotny efekt interakcji pomiędzy zastosowanymi metodami pomiaru ($p = 0,02$):

Tabela 18. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi metodą Macka i Bikermana w poszczególnych wariantach doświadczenia dla liści *Secale cereale*

Strona liścia	Pora roku	Odjemna ^a	Odjemnik ^a	Różnica średnich ^a	SD	Istotność ^b
odosiowa	lato	1	2	2,282	1,761	0,214
		2	1	-2,282	1,761	0,214
	zima	1	2	15,753*	1,761	<0,001
		2	1	-15,753*	1,761	<0,001
doosiowa	lato	1	2	-0,606	1,761	0,735
		2	1	0,606	1,761	0,735
	zima	1	2	-0,386	1,761	0,829
		2	1	0,386	1,761	0,829

^a W oparciu o estymowane średnie brzegowe, gdzie 1 = Mack, a 2 = Bikerman – boku

^b Poprawka dla porównań wielokrotnych – Bonferroniego.

* Różnica średnich jest istotna na poziomie $\alpha = 0,05$

Triticum aestivum

Analiza wykazała istotne różnice pomiędzy pomiarami, efekt główny pomiaru był istotny: ($p < 0,001$). Testy post-hoc Bonferroniego wykazały istotne różnice w wynikach pomiędzy analizowanymi metodami. W przypadku metody Mack uzyskano istotnie wyższe pomiary. Wykazano istotny wpływ pory roku na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Pora roku wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 96,8% ($\eta^2 = 0,968$). Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p < 0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 96,8% ($\eta^2 = 0,968$).

Tabela 19. Porównanie kątów zwilżania liścia *Triticum aestivum* z uwzględnieniem pory roku i strony liścia uzyskanych metodą Macka i Bikermana

Pora roku	Strona liścia	Kąt zwilżania		
		Mack	Bikerman – z boku	Średni kąt \pm SD
Zima	O ↓	73,6	53,3	63,5 ^a \pm 12,1
	D ↑	152,3	153,0	152,6 ^b \pm 7,0
Lato	O ↓	153,7	154,3	154,0 ^{bc} \pm 2,5
	D ↑	162,2	163,1	162,6 ^c \pm 2,8
Średni kąt \pm SD		135,4 ^a \pm 25,6	130,9 ^b \pm 32,9	133,2

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$
D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej,
O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Wykazano istotny efekt interakcji pomiędzy zastosowanymi metodami pomiaru ($p < 0,01$):

Tabela 20. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi metodą Macka i Bikermana w poszczególnych wariantach doświadczenia dla liści *Triticum aestivum*

Strona liścia	Pora roku	Odjemna ^a	Odjemnik ^a	Różnica średnich ^a	SD	Istotność ^b
odosiowa	lato	1	2	-0,667	1,134	0,565
		2	1	0,667	1,134	0,565
	zima	1	2	20,333*	1,134	<0,001
		2	1	-20,333*	1,134	<0,001
doosiowa	lato	1	2	-0,915	1,134	0,432
		2	1	0,915	1,134	0,432
	zima	1	2	-0,736	1,134	0,526
		2	1	0,736	1,134	0,526

^a W oparciu o estymowane średnie brzegowe, gdzie 1 = Mack, a 2 = Bikerman – z boku

^b Poprawka dla porównań wielokrotnych – Bonferroniego.

* Różnica średnich jest istotna na poziomie $\alpha = 0,05$

× *Triticosecale*

Analiza wykazała nieistotne różnice pomiędzy pomiarami, efekt główny pomiaru był istotny: ($p=0,17$). Wykazano istotny wpływ pory roku na wartość kąta zwilżania ($p<0,001$). Pora roku wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 71,4% ($\eta^2=0,714$). Wykazano istotny wpływ strony liścia na wartość kąta zwilżania ($p<0,001$). Strona liścia wyjaśniała zmienność kąta zwilżania w 79,4% ($\eta^2=0,794$).

Tabela 21. Porównanie kątów zwilżania liścia × *Triticosecale* z uwzględnieniem pory roku i strony liścia uzyskanych metodą Macka i Bikermana

Pora roku	Strona liścia	Kąt zwilżania		
		Mack	Bikerman – z boku	Średni kąt ±SD
Zima	O ↓	94,4	87,8	91,1 ^a ±19,2
	D ↑	160,1	160,8	160,4 ^b ±6,0
Lato	O ↓	152,8	153,8	153,3 ^b ±2,5
	D ↑	156,6	157,7	157,1 ^b ±2,7
Średni kąt ±SD		141,0 ^a ±29,2	140,0 ^a ±32,7	140,5

Średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie na poziomie $\alpha=0,05$

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej,
O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Wykazano nieistotny efekt interakcji pomiędzy zastosowanymi metodami pomiaru ($p=0,706$).

7.2. Swobodna energia powierzchniowa liści

Swobodną energię powierzchniową (SEP) obliczano dla 160 powierzchni roślinnych z 56 gatunków roślin. Na każdej powierzchni analizowano kąty zwilżania cieczy pomiarowych, które zostały obliczone metodą Macka oraz „Bikerman – z boku”, łącznie 320 obliczeń według procedury opisanej w podrozdziale 6.1.

Na podstawie kątów zwilżania cieczy pomiarowych wyliczenia SEP powiodły się na 46. powierzchniach roślinnych. Kąty zwilżania obliczone formułą Bikermana miały niższe wartości, przełożyło się to na uzyskanie wyższych wyników SEP w porównaniu do SEP obliczonego na podstawie kątów zwilżania cieczy pomiarowych obliczonych formułą Macka. Uzyskano łącznie 92 zestawy wyników składowych energii powierzchniowej, co stanowiło 28,75% wszystkich wariantów doświadczalnych. Na górnej stronie liścia udział składowej dyspersyjnej w SEP wynosił 68,58% (średnia z 30 powierzchni blaszek liściowych), a na dolnej stronie liścia udział składowej dyspersyjnej w SEP wynosił 60,66% (średnia z 16 powierzchni blaszek liściowych). Metoda obliczeń kątów zwilżania nie miała wpływu na powodzenie obliczeń.

Wyższe kąty zwilżania cieczy pomiarowych wiosną i latem na *Buxus sempervirens* uniemożliwiły wyznaczenia SEP w tych porach roku, jesienią obliczono SEP dla dwóch stron blaszek liściowych, a zimą tylko dla strony doosiowej (tab. 22).

Na *Rhododendron* 'Nova Zembla' obliczono SEP dla każdej pory roku, na dwóch stronach blaszki liściowej. Uzyskano wyniki SEP dla 100% powtórzeń (tab. 23), a udział składowych dyspersyjnej i polarnej zmieniał się wraz z porami roku.

W przypadku roślin, których powierzchnia blaszek liściowych była pokryta grzybnią mączniaków prawdziwych odnotowano niższy procent powodzenia obliczeń SEP – 11,11%, a na zdrowych roślinach udało się obliczyć SEP w 27,78% (tab. 24). Na górnej stronie liści pokrytych grzybnią mączniaka prawdziwego udział składowej dyspersyjnej w SEP wynosił 62,70% (średnia z 8. powierzchni blaszek liściowych), a na dolnej stronie liścia udział składowej dyspersyjnej w SEP wynosił 68,72% (średnia z 8 powierzchni blaszek liściowych). W przypadku zdrowych liści na górnej stronie udział składowej dyspersyjnej w SEP wynosił 74,84% (średnia z 26. powierzchni blaszek liściowych), a na dolnej stronie liścia udział składowej dyspersyjnej w SEP wynosił 61,82% (średnia z 14 powierzchni blaszek liściowych).

Na doosiowej stronie liścia w obrębie rodzaju *Spirea* uzyskano wyniki SEP dla siedmiu gatunków (19,44%), a na odosiowej stronie liścia nie uzyskano żadnego wyniku (tab. 25). Na górnej stronie blaszek liściowych średni udział składowej dyspersyjnej w SEP wynosił 78,20%.

Tabela 22. Kąty zwilżania liścia *Buxus sempervirens* przez ciecze pomiarowe oraz składowe dyspersyjne i polarne swobodnej energii powierzchniowej

<i>Buxus sempervirens</i>									
Pora roku	Strona liścia	Metoda	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	Udział γ_s^d w γ_s	Kąt zwilżania		
							Dijodometan	Formamid	Woda
wiosna	D ↑	Bikerman – z boku	–	–	–	–	96,08	120,88	160,63
		Mack	–	–	–	–	98,70	121,78	160,02
	O ↓	Bikerman – z boku	–	–	–	–	112,25	153,40	145,43
		Mack	–	–	–	–	113,89	152,82	146,43
lato	D ↑	Bikerman – z boku	–	–	–	–	100,05	123,20	149,78
		Mack	–	–	–	–	104,99	126,73	149,50
	O ↓	Bikerman – z boku	–	–	–	–	91,30	160,55	163,05
		Mack	–	–	–	–	96,29	159,90	162,53
jesień	D ↑	Bikerman – z boku	37,71	16,65	21,07	44,14%	62,75	59,16	61,89
		Mack	33,38	14,15	19,23	42,39%	68,48	68,13	70,85
	O ↓	Bikerman – z boku	38,06	17,20	20,86	45,19%	61,22	59,04	61,38
		Mack	36,16	12,97	23,19	35,88%	67,53	69,68	66,05
zima	D ↑	Bikerman – z boku	45,46	29,05	16,41	63,90%	42,84	40,36	60,20
		Mack	40,62	24,07	16,55	59,26%	49,77	55,51	68,52
	O ↓	Bikerman – z boku	–	–	–	–	43,04	71,81	71,32
		Mack	–	–	–	–	51,58	80,03	79,37

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Tabela 23. Kąty zwilżania liścia *Rhododendron* 'Nova Zembla' przez ciecze pomiarowe oraz składowe dyspersyjne i polarne swobodnej energii powierzchniowej

<i>Rhododendron</i> 'Nova Zembla'									
Pora roku	Strona liścia	Metoda	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	Udział γ_s^d w γ_s	Kąt zwilżania		
							Dijodometan	Formamid	Woda
wiosna	D ↑	Bikerman – z boku	58,87	19,32	39,54	32,82%	45,89	42,47	29,00
		Mack	55,52	19,51	36,01	35,13%	47,22	44,00	35,78
	O ↓	Bikerman – z boku	47,57	27,03	20,54	56,81%	50,63	34,82	59,81
		Mack	46,61	26,14	20,47	56,08%	52,26	38,28	61,98
lato	D ↑	Bikerman – z boku	50,57	27,84	22,72	55,06%	33,11	42,93	47,31
		Mack	45,44	25,41	20,03	55,93%	41,05	50,40	56,40
	O ↓	Bikerman – z boku	47,39	26,02	21,37	54,90%	44,28	40,02	53,64
		Mack	42,40	24,37	18,03	57,47%	51,01	49,61	65,26
jesień	D ↑	Bikerman – z boku	61,94	22,41	39,53	36,18%	37,95	34,49	23,30
		Mack	60,67	19,20	41,48	31,64%	43,64	45,35	29,85
	O ↓	Bikerman – z boku	57,18	26,19	30,98	45,81%	35,41	29,40	36,28
		Mack	54,57	22,84	31,73	41,86%	42,84	38,44	42,27
zima	D ↑	Bikerman – z boku	51,01	28,54	22,47	55,95%	30,92	42,86	47,02
		Mack	45,81	27,50	18,31	60,03%	36,24	50,41	57,03
	O ↓	Bikerman – z boku	45,88	30,31	15,58	66,05%	32,65	47,75	57,45
		Mack	42,14	27,75	14,39	65,85%	38,21	55,78	63,58

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Tabela 24. Kąty zwilżania liści z różnych taksonów porażonych i nie porażonych mączniakiem prawdziwym przez ciecze pomiarowe oraz składowe dyspersyjne i polarne swobodnej energii powierzchniowej

Roślina	Strona liścia	Metoda pomiaru	Stan fizjologiczny	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	Udział γ_s^d w γ_s	Kąt zwilżania		
								Dijodometan	Formamid	Woda
× <i>Mahoberberis neubertii</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	76,49	92,91	89,07
			zdrowy	–	–	–	–	81,88	134,41	135,01
		Mack	mączniak	–	–	–	–	81,28	97,43	92,96
			zdrowy	–	–	–	–	88,46	135,28	136,59
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	23,11	16,36	6,75	70,80%	78,44	73,90	91,68
			zdrowy	46,53	24,30	22,23	52,23%	40,76	64,99	54,91
		Mack	mączniak	21,01	11,27	9,74	53,64%	84,59	82,29	93,24
			zdrowy	43,34	20,29	23,05	46,81%	48,64	74,86	59,96
<i>Acer platanoides</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	32,33	20,57	11,76	63,63%	56,48	71,49	72,82
			zdrowy	–	–	–	–	44,64	72,55	76,78
		Mack	mączniak	27,89	15,18	12,71	54,43%	66,32	79,75	77,80
			zdrowy	–	–	–	–	58,57	78,13	83,64
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	84,66	109,35	122,27
			zdrowy	45,22	43,36	1,87	95,87%	37,89	51,33	89,81
		Mack	mączniak	–	–	–	–	92,04	112,79	124,28
			zdrowy	40,85	37,84	3,01	92,64%	46,27	58,78	93,76
<i>Acer tataricum</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	35,59	32,59	3,00	91,57%	42,47	66,44	84,48
			zdrowy	39,77	34,62	5,15	87,05%	51,14	51,76	85,64
		Mack	mączniak	29,92	26,31	3,61	87,92%	51,30	75,69	88,61
			zdrowy	36,91	30,62	6,29	82,96%	57,35	59,35	90,79
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	88,51	133,68	148,70
			zdrowy	39,77	29,80	9,96	74,95%	39,16	56,90	68,42
		Mack	mączniak	–	–	–	–	94,81	135,27	149,20
			zdrowy	35,57	26,23	9,34	73,74%	47,45	62,55	73,93

<i>Aesculus × carnea</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	97,94	133,06	144,72
			zdrowy	39,95	31,49	8,46	78,83%	54,13	48,55	80,36
		Mack	mączniak	–	–	–	–	102,47	134,94	145,27
			zdrowy	36,28	27,06	9,21	74,60%	54,97	58,56	81,84
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	90,50	131,10	148,93
			zdrowy	41,52	33,28	8,24	80,16%	38,36	49,19	70,97
		Mack	mączniak	–	–	–	–	96,51	133,30	148,68
			zdrowy	37,04	27,32	9,72	73,76%	48,99	57,85	75,82
<i>Berberis thunbergii</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	79,84	97,96	115,78
			zdrowy	–	–	–	–	96,84	81,88	140,41
		Mack	mączniak	–	–	–	–	84,97	102,80	117,58
			zdrowy	–	–	–	–	99,20	88,68	140,34
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	25,70	13,31	12,39	51,78%	72,62	88,73	80,92
			zdrowy	–	–	–	–	55,87	77,79	119,48
		Mack	mączniak	20,75	12,19	8,56	58,74%	76,86	91,17	88,02
			zdrowy	–	–	–	–	65,72	81,73	120,61
<i>Beta vulgaris</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	69,12	147,81	150,50
			zdrowy	35,94	26,22	9,72	72,95%	50,34	57,65	72,39
		Mack	mączniak	–	–	–	–	74,79	146,87	150,00
			zdrowy	32,35	22,86	9,49	70,67%	55,77	65,95	78,26
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	63,14	93,87	114,28
			zdrowy	35,20	29,56	5,64	83,98%	45,71	62,47	78,43
		Mack	mączniak	–	–	–	–	72,00	99,33	117,85
			zdrowy	31,12	26,30	4,82	84,53%	54,28	67,71	85,36

<i>Brassica napus L. ssp. oleifera</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	55,82	139,77	139,34
			zdrowy	–	–	–	–	78,71	154,98	143,87
		Mack	mączniak	–	–	–	–	60,67	139,89	140,22
			zdrowy	–	–	–	–	82,55	154,27	143,44
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	105,87	109,99	135,00
			zdrowy	–	–	–	–	76,73	101,40	95,84
		Mack	mączniak	–	–	–	–	109,19	113,19	136,16
			zdrowy	–	–	–	–	80,68	104,07	102,61
<i>Brassica rapa ssp. oleifera</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	69,29	71,06	119,27
			zdrowy	32,74	27,11	5,63	82,81%	49,85	67,07	80,20
		Mack	mączniak	–	–	–	–	82,10	84,18	119,72
			zdrowy	28,42	23,56	4,86	82,91%	56,64	74,45	86,80
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	89,85	47,87	113,71
			zdrowy	48,48	25,03	23,45	51,64%	40,70	45,38	49,05
		Mack	mączniak	–	–	–	–	96,68	54,36	115,42
			zdrowy	42,41	23,28	19,13	54,90%	49,56	50,97	60,70
<i>Dahlia hybrida</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	34,38	12,17	22,21	35,40%	70,29	75,61	65,00
			zdrowy	49,48	25,87	23,61	52,29%	43,45	37,03	50,41
		Mack	mączniak	32,55	7,76	24,80	23,83%	80,43	87,05	71,14
			zdrowy	44,11	20,88	23,23	47,34%	55,83	50,27	62,73
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	85,97	91,99	126,77
			zdrowy	44,56	31,04	13,52	69,66%	41,65	41,21	64,14
		Mack	mączniak	–	–	–	–	89,82	98,77	125,52
			zdrowy	40,22	27,56	12,66	68,53%	50,63	52,31	74,37

<i>Euonymus fortunei</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	102,32	157,16	157,51
			zdrowy	60,01	16,21	43,80	27,01%	51,79	51,93	27,45
		Mack	mączniak	–	–	–	–	105,99	156,42	157,42
			zdrowy	55,54	13,20	42,34	23,77%	59,06	61,34	39,37
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	77,94	105,63	146,57
			zdrowy	39,79	37,14	2,65	93,35%	38,19	56,92	83,45
		Mack	mączniak	–	–	–	–	85,15	111,07	147,48
			zdrowy	34,94	30,94	4,00	88,55%	46,03	64,47	85,22
<i>Helianthus tuberosus</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	66,91	136,23	154,68
			zdrowy	–	–	–	–	58,26	88,49	99,89
		Mack	mączniak	–	–	–	–	71,93	136,68	154,34
			zdrowy	–	–	–	–	64,29	92,75	101,36
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	75,14	114,80	132,56
			zdrowy	47,58	28,15	19,43	59,17%	41,90	37,86	55,54
		Mack	mączniak	–	–	–	–	80,08	117,08	134,93
			zdrowy	44,25	22,97	21,28	51,91%	50,26	49,48	61,04
<i>Monarda hybrida</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	86,57	136,05	135,36
			zdrowy	–	–	–	–	51,03	179,63	179,63
		Mack	mączniak	–	–	–	–	94,59	138,16	136,41
			zdrowy	–	–	–	–	68,53	179,65	179,64
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	34,09	19,46	14,63	57,09%	73,60	57,21	80,13
			zdrowy	–	–	–	–	35,57	84,68	106,14
		Mack	mączniak	35,11	18,91	16,20	53,87%	82,13	61,52	89,75
			zdrowy	–	–	–	–	53,69	91,77	112,36

<i>Platanus acerifolia</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	78,98	62,49	135,34
			zdrowy	50,31	21,27	29,04	42,28%	50,16	40,22	46,36
		Mack	mączniak	–	–	–	–	83,21	69,76	135,94
			zdrowy	46,75	18,72	28,04	40,03%	58,03	46,59	54,94
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	59,40	57,51	117,36
			zdrowy	40,18	28,03	12,14	69,77%	39,64	60,24	65,90
		Mack	mączniak	–	–	–	–	65,74	64,28	118,73
			zdrowy	35,67	23,79	11,87	66,71%	49,21	64,92	70,43
<i>Quercus robur</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	94,50	134,57	144,24
			zdrowy	–	–	–	–	92,04	145,13	152,15
		Mack	mączniak	–	–	–	–	97,32	135,31	144,48
			zdrowy	–	–	–	–	95,01	145,15	151,62
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	72,37	90,15	125,08
			zdrowy	43,49	39,48	4,01	90,79%	41,62	48,19	84,10
		Mack	mączniak	–	–	–	–	79,77	96,42	127,94
			zdrowy	38,53	32,69	5,84	84,84%	50,38	57,76	87,79
<i>Rosa sp. 'Nina Weibull'</i>	O ↓	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	103,52	85,75	145,24
			zdrowy	–	–	–	–	103,09	144,95	152,42
		Mack	mączniak	–	–	–	–	106,42	94,77	144,51
			zdrowy	–	–	–	–	104,37	144,73	152,02
	D ↑	Bikerman – z boku	mączniak	–	–	–	–	92,82	55,02	99,29
			zdrowy	–	–	–	–	75,67	120,18	97,04
		Mack	mączniak	–	–	–	–	97,80	64,60	103,44
			zdrowy	–	–	–	–	81,95	122,59	101,91

<i>Rudbeckia fulgida</i>	O ↓	Bikerman –	mączniak	–	–	–	–	64,17	124,87	133,97	
		z boku	zdrowy	–	–	–	–	45,83	79,69	90,97	
	Mack	mączniak	–	–	–	–	–	80,17	126,95	134,72	
		zdrowy	–	–	–	–	–	59,39	83,79	92,38	
	D ↑	Bikerman –	mączniak	–	–	–	–	90,96	159,62	163,55	
		z boku	zdrowy	39,24	35,46	3,78	90,36%	42,80	54,48	82,38	
Mack	mączniak	–	–	–	–	–	98,67	159,24	163,81		
	zdrowy	34,33	29,94	4,39	87,22%	–	50,13	65,49	88,66		
<i>Salix purpurea</i>	O ↓	Bikerman –	mączniak	–	–	–	–	71,69	150,28	152,49	
		z boku	zdrowy	–	–	–	–	83,63	103,04	138,19	
	Mack	mączniak	–	–	–	–	–	77,50	149,44	152,26	
		zdrowy	–	–	–	–	–	88,94	109,59	139,02	
	D ↑	Bikerman –	mączniak	–	–	–	–	82,46	117,89	144,45	
		z boku	zdrowy	–	–	–	–	45,85	72,75	92,53	
Mack	mączniak	–	–	–	–	–	86,70	120,34	144,56		
	zdrowy	–	–	–	–	–	54,51	74,42	97,11		
<i>Vitis vinifera</i>	O ↓	Bikerman –	mączniak	26,86	26,43	0,43	98,39%	64,36	77,82	103,10	
		z boku	zdrowy	–	–	–	–	66,23	101,01	100,74	
	Mack	mączniak	21,91	20,72	1,18	94,59%	–	71,65	86,18	107,60	
		zdrowy	–	–	–	–	–	75,23	107,52	106,20	
	D ↑	Bikerman –	mączniak	25,50	20,65	4,85	80,98%	–	66,01	73,18	87,93
		z boku	zdrowy	37,17	30,40	6,77	81,79%	–	48,48	54,52	77,63
Mack	mączniak	22,25	16,63	5,62	74,74%	–	73,73	79,27	93,07		
	zdrowy	33,45	26,11	7,33	78,07%	–	54,29	63,52	82,75		

D ↑ – doosiowa strona blaszki liściowej, O ↓ – odosiowa strona blaszki liściowej

Tabela 25. Kąty zwilżania liścia wybranych taksonów z rodzaju *Spirea* przez ciecze pomiarowe oraz składowe dyspersyjne i polarne swobodnej energii powierzchniowej

Gatunek	Metoda	Doosiowa strona blaszki liściowej						Odosiowa strona blaszki liściowej				
		γ_s	γ_s^d	γ_s^p	Udział γ_s^d w γ_s	Kąt zwilżania			Brak ESP	Kąt zwilżania		
						Dijodometan	Formamid	Woda		Dijodometan	Formamid	Woda
<i>Spirea alba</i> ^{IV}	Bikerman – z boku	44,82	35,40	9,42	78,98%	40,27	40,60	71,36	–	92,22	144,05	149,13
	Mack	43,70	33,62	10,08	76,94%	42,57	43,42	72,02	–	89,14	143,42	148,37
<i>Spirea alba</i> var. <i>latifolia</i> ^{IV}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	54,14	64,70	126,00	–	73,70	141,77	151,66
	Mack	–	–	–	–	60,57	74,18	126,10	–	78,90	141,40	150,39
<i>Spirea douglasii</i> ^{IV}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	75,51	153,12	158,54	–	84,18	152,71	160,81
	Mack	–	–	–	–	79,39	152,07	157,44	–	85,63	151,73	160,46
<i>Spirea humilis</i> ^{IV}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	55,78	142,65	105,45	–	72,38	146,20	147,26
	Mack	–	–	–	–	59,19	141,95	110,02	–	75,30	144,85	145,99
<i>Spirea salicifolia</i> ^{IV}	Bikerman – z boku	42,64	28,19	14,45	66,11%	47,41	44,14	65,04	–	51,91	114,37	136,62
	Mack	40,35	25,66	14,69	63,60%	49,97	51,71	68,39	–	55,97	115,26	135,11
<i>Spirea betulifolia</i> ^I	Bikerman – z boku	42,14	33,86	8,28	80,34%	56,27	47,19	85,00	–	91,08	136,18	144,19
	Mack	37,46	27,73	9,74	74,01%	60,71	59,20	88,93	–	91,30	135,40	143,16
<i>Spirea canescens</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	48,05	69,23	127,41	–	90,69	144,29	153,33
	Mack	–	–	–	–	55,50	73,83	128,14	–	93,23	143,36	152,55
<i>Spirea decumbens</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	76,91	147,71	147,03	–	72,11	153,30	153,88
	Mack	–	–	–	–	80,97	147,01	146,38	–	79,83	152,28	153,28
<i>Spirea fritschiana</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	50,55	124,19	139,02	–	102,35	154,20	157,19
	Mack	–	–	–	–	56,95	126,45	138,70	–	104,06	153,07	156,05
<i>Spirea henryi</i> ^I	Bikerman – z boku	39,24	33,47	5,77	85,30%	42,51	52,92	77,34	–	83,91	132,96	152,64
	Mack	37,68	31,64	6,04	83,97%	46,59	55,29	79,44	–	80,62	134,82	152,03
<i>Spirea japonica</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	48,49	42,03	88,73	–	50,39	129,05	119,92
	Mack	–	–	–	–	53,60	46,14	89,78	–	55,38	108,50	120,08
<i>Spirea longigemmis</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	67,30	87,55	117,24	–	95,11	139,03	153,04
	Mack	–	–	–	–	68,53	87,15	119,11	–	95,63	138,97	151,52

<i>Spirea sargentiana</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	53,08	90,51	106,30	–	82,34	151,74	156,28
	Mack	–	–	–	–	58,52	93,97	107,27	–	83,47	150,41	155,62
<i>Spirea splendens</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	66,18	152,73	144,03	–	81,10	146,98	156,03
	Mack	–	–	–	–	71,23	151,39	143,04	–	81,82	146,11	154,91
<i>Spirea trichocarpa</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	57,92	89,59	119,74	–	91,65	145,85	161,47
	Mack	–	–	–	–	58,80	92,56	120,16	–	92,45	144,98	160,25
<i>Spirea uratensis</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	62,47	138,48	120,97	–	78,31	146,52	159,21
	Mack	–	–	–	–	70,50	138,15	123,64	–	83,59	146,38	158,42
<i>Spirea veitchii</i> ^I	Bikerman – z boku	–	–	–	–	52,35	93,39	117,05	–	80,94	151,93	157,95
	Mack	–	–	–	–	58,69	97,20	118,07	–	87,06	150,45	156,84
<i>Spirea wilsonii</i> ^I	Bikerman – z boku	26,97	23,62	3,35	87,57%	59,09	77,38	89,71	–	109,83	154,95	159,09
	Mack	21,91	18,64	3,27	85,07%	68,67	83,52	95,35	–	110,94	153,99	158,57
<i>Spirea cana</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	62,95	123,41	115,06	–	86,04	145,57	154,20
	Mack	–	–	–	–	67,47	126,22	118,52	–	93,25	144,26	153,97
<i>Spirea cantoniensis</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	60,64	133,46	149,05	–	82,93	155,70	157,38
	Mack	–	–	–	–	70,16	133,87	148,76	–	89,32	154,47	156,46
<i>Spirea chamaedryfolia</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	77,12	97,50	126,53	–	77,55	142,57	137,10
	Mack	–	–	–	–	82,61	106,38	126,84	–	81,18	142,95	136,92
<i>Spirea chinensis</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	62,07	118,90	102,95	–	108,12	176,84	172,49
	Mack	–	–	–	–	73,99	122,44	110,73	–	108,97	176,79	172,06
<i>Spirea crenata</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	70,39	128,87	140,52	–	81,11	110,21	151,24
	Mack	–	–	–	–	76,63	131,05	140,63	–	84,53	116,43	151,12
<i>Spirea dasyantha</i> ^{II}	Bikerman – z boku	35,43	32,91	2,52	92,89%	43,87	65,23	85,77	–	81,93	158,81	164,91
	Mack	34,88	33,26	1,62	95,34%	49,00	63,85	90,00	–	90,39	158,01	164,33
<i>Spirea elegans</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	63,94	138,73	160,19	–	86,73	169,50	179,63
	Mack	–	–	–	–	73,14	140,01	159,98	–	90,60	169,22	179,63
<i>Spirea lasiocarpa</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	97,65	148,95	157,22	–	73,37	133,46	155,17
	Mack	–	–	–	–	100,48	148,09	156,71	–	81,94	134,40	154,18
<i>Spirea media</i> ^{II}	Bikerman – z boku	–	–	–	–	75,43	131,68	130,43	–	74,61	140,92	151,37
	Mack	–	–	–	–	81,87	131,33	131,66	–	83,53	140,94	151,43

<i>Spirea mollifolia</i> II	Bikerman – z boku	–	–	–	–	58,68	95,39	131,97	–	82,27	156,32	163,68
	Mack	–	–	–	–	66,52	99,14	132,77	–	87,26	155,74	163,10
<i>Spirea mongolica</i> II	Bikerman – z boku	–	–	–	–	78,41	133,47	127,54	–	101,53	131,15	161,10
	Mack	–	–	–	–	84,42	134,16	130,48	–	105,21	133,07	160,68
<i>Spirea nipponica</i> II	Bikerman – z boku	–	–	–	–	44,54	85,54	121,15	–	96,42	152,09	142,97
	Mack	–	–	–	–	51,07	92,70	122,93	–	99,26	150,81	142,07
<i>Spirea pubescens</i> II	Bikerman – z boku	–	–	–	–	67,69	93,40	76,22	–	79,24	173,15	166,81
	Mack	–	–	–	–	69,28	98,34	87,00	–	83,97	172,97	166,75
<i>Spirea trilobata</i> II	Bikerman – z boku	–	–	–	–	71,13	136,13	75,46	–	82,43	164,80	162,10
	Mack	–	–	–	–	72,70	136,32	80,36	–	85,28	164,22	161,73
<i>Spirea ussuriensis</i> II	Bikerman – z boku	–	–	–	–	70,06	124,98	143,10	–	70,18	156,27	158,73
	Mack	–	–	–	–	77,88	127,34	142,69	–	79,71	155,71	157,98
<i>Spirea hypericifolia</i> III	Bikerman – z boku	–	–	–	–	74,55	118,38	137,82	–	84,69	150,23	164,60
	Mack	–	–	–	–	84,24	120,29	138,44	–	89,46	149,64	164,14
<i>Spirea prunifolia</i> III	Bikerman – z boku	–	–	–	–	43,10	87,41	98,27	–	40,34	80,55	123,81
	Mack	–	–	–	–	51,65	92,81	98,86	–	48,79	87,59	125,66
<i>Spirea thunbergii</i> III	Bikerman – z boku	48,25	30,53	17,72	63,27%	45,23	32,59	61,27	–	58,98	139,20	150,77
	Mack	44,32	27,22	17,10	61,41%	52,47	46,33	71,33	–	69,45	140,30	149,93

^I – sekcja *Calospira*; ^{II} – sekcja *Chamaedryon*; ^{III} – sekcja *Sciadhantha*; ^{IV} – sekcja *Spiraria*

8. DYSKUSJA

W niniejszej rozprawie w doświadczeniu z tawułami uwzględniono botaniczne ujęcie powierzchni liścia wraz z jego strukturami powierzchniowymi (woski i włoski). W kolejnych etapach badań były uwzględniane coraz bardziej złożone aspekty i czynniki wpływające na zwilżalność – pora roku, data pomiaru (i wynikający z niej wiek liścia), strona liścia, stanowisko (zacienione lub nasłonecznione), pokrycie blaszki liściowej grzybnią mączniaka oraz właściwości cieczy modyfikowane przez różne adiuwanty w przeciwstawieniu do właściwości powierzchni roślinnych. Fakt zmian w zwilżalności powierzchni liści jest znany już od dawna (LINSKENS 1952) jednak w ostatnich 20-30 latach powstała duża luka w omawianym obszarze badań. Zwłaszcza, że w tym okresie usystematyzowano i pogłębiono wiedzę botaniczną na temat powierzchni roślinnych.

Pierwszym poruszonym aspektem wpływającym na zwilżalność liści jest ich struktura powierzchniowa, która znacząco różni się w zależności od gatunku, a nawet odmiany. Przebadano 36 taksonów z rodzaju *Spirea* należących do 4 sekcji. Celem było sprawdzenie zależności między istniejącymi woskowymi strukturami krystalicznymi na powierzchni liścia oraz włoskami (trichomami) a zwilżalnością. Dokonano punktowej klasyfikacji wytworów epidermy, dzieląc badane taksony na 5 grup (0-4). W trzech sekcjach (*Chamaedryon*, *Spiraria*, *Calospira*) stwierdzono związek pomiędzy ilością wytworów epidermy a kątem zwilżania. Powtarzający się wzorzec wskazuje na stopniowe zmniejszanie się kąta zwilżania wraz z coraz to mniejszą ilością wytworów epidermy. W sekcji *Sciadhantha* wg. zastosowanej klasyfikacji wytworów epidermy wyjątek stanowiła 2. grupa, czyli górna strona liścia *Spirea thunbergii*, która nie korelowała z kątem zwilżania (tab. 2., 3. i 25.). Wskazuje to na istniejącą generalnie zależność między wytworami epidermy, w tym woskami a zwilżalnością, co potwierdzają badania (KOCH i ENSIKAT 2008; WANG i IN. 2014). Podobną zależność obserwuje się w przypadku trichomów, co potwierdzają badania (BREWER i IN. 1991; LIU i IN. 2023). Warto nadmienić, że występowanie włosków na liściach tawuły jest cechą o pewnym zakresie zmienności. Według CULLENA i IN. (1995) strona odosiowa blaszek liściowych *Spirea canescens* może być niemal naga lub pokryta włoskami – u przeanalizowanych okazów tego gatunku powierzchnia była naga. Z kolei liście *Spirea fritschiana* miały włoski wyłącznie na nerwach strony odosiowej. LU i CRINAN (2003) podają, że zakres zmienności tej cechy dla wspomnianej tawuły jest większy i niekiedy cała strona odosiowa blaszki może być pokryta

włoskami. Włoski wpływając na zmniejszenie kąta zwilżania ochraniają powierzchnie blaszek liściowych przed nadmierną hydrofilowością, która sprzyja rozwojowi chorób grzybowych (KORTEKAMP i IN. 1999).

W drugim doświadczeniu sprawdzano następny aspekt związany ze zwilżalnością liści, czyli okres wegetacji i zmiany zachodzące w czasie na powierzchniach roślinnych. Wykorzystano 6 gatunków roślin, w tym 2 gatunki zimozielone, co umożliwiło uwzględnienie zwilżalności w cyklu całorocznym. Pozostałe 4 gatunki zbadano bardziej szczegółowo na przestrzeni całego okresu wegetacji (wiosna, lato i jesień) pod kątem zmian zwilżalności powierzchni liści. Potwierdzono istnienie zmian zwilżalności w różnych porach roku. Maksymalne różnice wynoszą nawet $96,7^\circ$ (różnica między latem a jesienią w przypadku *Buxus sempervirens*, na górnej stronie liścia). W przypadku *Artemisia vulgaris* różnica na górnej stronie liścia mierzona wiosną i jesienią wynosi $61,5^\circ$. KLAMERUS-IWAN i BŁOŃSKA (2017) oraz KANG i IN. (2018), którzy określali zmiany zwilżalności na roślinach drzewiastych potwierdzają zachodzące zmiany w trakcie wegetacji oraz starzenia się blaszek liściowych. Zwilżalność na poszczególnych stronach liścia również ulega zmianom. Zależność pomiędzy doosiową i odosiową stroną blaszki liściowej na *Plantago lanceolata* i *Trifolium repens*, czyli wyższe kąty zwilżania na doosiowej stronie blaszki liściowej są spójne z badaniami HOLLOWAY (1969). Dodatkowo otrzymane wartości liczbowe kątów zwilżania u HOLLOWAY (1969) na ww. roślinach i w niniejszej rozprawie są do siebie zbliżone.

Kolejnym etapem doświadczeń było rozszerzenie prowadzonych analiz o stanowisko (nasłonecznione lub zacienione). Do badań wykorzystano 6 gatunków drzew liściastych rosnących w Ogrodzie Botanicznym UAM w Poznaniu. We wszystkich badanych gatunkach roślin drzewiastych obserwowano wpływ strony liścia (odosiowa/doosiowa) oraz daty pomiaru (wiek liścia) na zwilżalność powierzchni. Zróznicowanie daty pomiaru na przestrzeni jednego sezonu wegetacyjnego pozwalało na określenie zwilżalności w zależności od wieku liścia. Wyniki badań są spójne z KLAMERUS-IWAN i KRAJ (2017) i dowodzą, że kwestia sezonowości w badaniach zwilżalności liści jest ważna. Wpływ strony liścia na zwilżalność powierzchni został dowiedziony w badaniach FERNÁNDEZ i IN. (2014), którzy zwracają uwagę na zróznicowanie struktur powierzchniowych po obu stronach liścia i tym samym zróznicowane interakcje powierzchni liścia z cieczą. Wspomniane badania uwzględniają także wiek liścia jako czynnik wpływający na zwilżalność powierzchni. Zjawisko to znajduje potwierdzenie także w badaniach TIE i IN. (2023), gdzie wskazano, że wiek liści ma znaczący wpływ na zwilżalność, ponieważ skład chemiczny i mikrostruktura powierzchni ulegają znacznym zmianom w miarę wzrostu liścia. Model statystyczny zastosowany w badaniach własnych

wskazał, że tylko w przypadku dwóch gatunków (*Acer circinatum* i *Quercus robur*) stanowisko wpływało na uzyskany kąt zwilżania. Model statystyczny uśrednia średnie wyniki z różnych wariantów w doświadczeniu i mógł nie wykazywać różnic w konkretnie występujących czynnikach, np. stanowisko (nasłonecznione i zacienione).

Kolejnym poruszonym aspektem wpływającym na zwilżalność było pokrycie powierzchni liści grzybnią *Erysiphales* (mączniaków prawdziwych). Przebadano 18 gatunków roślin zdrowych oraz zainfekowanych mączniakiem prawdziwym, aby przeanalizować wpływ grzybni mączniaka na zwilżalność powierzchni. W badaniach uwzględniono tylko jeden stopień porażenia liści przez mączniaka prawdziwego – całkowite pokrycie blaszki liściowej grzybnią. HE i IN. (2021d) wymienia 4 stopnie infekcji mączniaka prawdziwego i wskazuje na zmiany w zwilżalności pomiędzy stopniami pokrycia liścia przez strzępki patogena. Najmniejsze kąty zwilżania, a tym samym największą zwilżalność uzyskano przy najniższym stopniu porażenia. KLAMERUS-IWAN i WITEK (2018) stwierdzili natomiast zwiększenie hydrofilowości powierzchni liścia wraz z rozwojem grzybni mączniaka. Oba zespoły nie uwzględniały strony liścia w badaniach, a na podstawie uzyskanych wyników w niniejszej rozprawie należy uznać ten czynnik za istotny. Średnia z różnic, na wszystkich badanych gatunkach roślin, w kącie zwilżania na górnej stronie liścia pomiędzy chorym a zdrowym liściem wyniosła 44,3°, a na dolnej stronie ta różnica wynosiła 34,5°. Zazwyczaj na powierzchniach roślinnych zainfekowanych mączniakiem kąt zwilżania był wyższy. Wyniki te pokazują, że przy tworzeniu cieczy opryskowych dla roślin zainfekowanych mączniakiem prawdziwym należy uwzględnić średnio mniejszą zwilżalność powierzchni zainfekowanej grzybnią mączniaków prawdziwych, dlatego wskazane jest np. obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy opryskowej poprzez zastosowanie adiuwantu (HE i IN. 2021a, b, c).

Po przeanalizowaniu wpływu ww. aspektów na zwilżalność liści przystąpiono do wymiarowania kropli i oceny przydatności metody Bikermana oraz Macka do obliczania kąta zwilżania na powierzchni liścia. W rozprawie przetestowano formułę Bikermana co pozwoliło na obserwację kropli z góry na blaszce liściowej, a następnie wyznaczenie kąta zwilżania. Początkowo gatunki roślin były dobierane do doświadczenia w taki sposób, by uzyskać rozkład wyników kąta zwilżania (0-90°). Uwzględniono też liście o różnych strukturach powierzchniowych. Na wszystkich badanych powierzchniach roślinnych oraz na szkle uzyskane kąty zwilżania metodą „Macka”, „z góry średnia min max” i „z góry – powierzchnia” dały wyniki nieróżniące się w sposób istotny statystycznie i to potwierdza zasadność pomiaru kąta zwilżania na podstawie obserwacji kropli z góry oraz obliczanie kąta zwilżania przy użyciu formuły BIKERMANA (1941). Równocześnie taka forma obserwacji kropli umożliwia

zweryfikowanie kolistości rozlania. Podczas wykonywania badania metodą Bikermana z góry (minimalne rozlanie) w niniejszym doświadczeniu można zauważyć błąd badawczy, jakim może być obarczona zarówno metoda Macka, jak i Bikermana. Wskazuje na to wynik badania kropli na powierzchni *Peperomia clusiifolia*, który dla wartości mierzonej z góry (min. wąsko) wyniósł $91,53^\circ$. Należy przy tym pamiętać, że zgodnie z założeniami metodycznymi niniejszej pracy (znajdującymi potwierdzenie u WILLIAMS A i IN. (2011)) dotyczącymi stosowania metody Bikermana, teoretycznie wartości badane tą metodą nie powinny przekraczać 90° . W przypadku obserwacji kropli z góry i kącie wynoszącym powyżej 90° linia styku nie jest widoczna. Tymczasem w przypadku *Peperomia clusiifolia* linia styku była widoczna, a uzyskany kąt wyniósł powyżej 90° . Zawyżony wynik stanowi efekt eliptycznego rozlania kropli na powierzchni liścia. W przypadku zastosowania wyłącznie metody Macka nie byłoby możliwości sprawdzenia eliptycznego rozlania kropli i wynikających z tego możliwych błędów pomiarowych.

Natomiast w przypadku *Prunus lauraceratus*, *Rosa* sp. 'Nina Weibull', *Calathea ornata* 'Sanderiana' oraz *Laurus nobilis* nie wykazano istotnych różnic pomiędzy zastosowanymi metodami pomiaru („z góry max szeroko”, „z góry min wąsko”, „z góry średnia min max”, „z góry powierzchnia”, „Bikerman – z boku” oraz „Mack”). Wymienione gatunki cechują się regularną powierzchnią liści, czego efektem jest koliste rozlanie się kropli zamiast eliptycznego. Następstwem takiego formowania się kropli na powierzchni liści jest uzyskanie takich samych wyników niezależnie od dobranej metody pomiaru.

Innym przykładem obrazującym złożoność badań zwilżalności powierzchni liści jest badanie wykonane na *Rhododendron* 'Nova Zembla', którego liście wyróżniały się nieregularną budową, co oznaczało, że w rezultacie kropla cieczy formowała się nieregularnie, a to generowało wyniki różniące się w sposób istotny statystycznie. Uzależnione były one od sposobu, w jaki zwymiarowana (dłuższym lub krótszym bokiem). Metody: „Mack”, „Bikerman – z boku”, „z góry – średnia min max” oraz „z góry – powierzchnia” nie różniły się od siebie statystycznie. Obserwowano natomiast istotne różnice wyników kąta zwilżania obliczonych na podstawie średnicy „max szeroko” i „min wąsko”. Popelniany błąd obserwacyjny podczas pomiaru kropli z boku może sprawić, że stosując wyłącznie metodę Macka, uzyskany zostanie wynik zgodny z „max szeroko” lub „min wąsko”, w efekcie zawyżając lub zaniżając w istotny sposób wynik. Wyniki uzyskane dla *Rhododendron* 'Nova Zembla' są szczególnie wartościowe: obrazują, że patrzenie na kroplę z góry może umożliwiać uzyskiwanie właściwego kąta zwilżania i jednocześnie wykluczać ewentualny błąd pomiaru przeprowadzonego metodą Macka, wynikający z mierzenia dłuższej lub krótszej średnicy kropli rozlanej eliptycznie.

W kolejnym etapie realizacji rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania z adiuwantami na kukurydzy oraz stwierdzono, że metoda Macka, z racji konieczności pomiaru wysokości i patrzenia na kroplę z boku bardzo utrudniała prawidłowe pobranie wyników, co przekładało się na małą użyteczność tej metody, w przeciwieństwie do metody Bikermana, która była prosta w użyciu i pozwalała na otrzymywanie wiarygodnych wyników. Uzyskiwane wysokości kropli były bardzo małe, a ich pomiar metodą Macka obarczony dużą niepewnością (FISHER 1979, NAOI i IN. 2020). Jak zauważył FISHER (1979), im niższy kąt, tym większa trudność dostrzeżenia granic kropli podczas obserwacji z boku, co implikuje błąd pomiarowy.

Badania nad skutecznością zabiegów ochrony roślin, np. herbicydowych w kukurydzy, są prowadzone przez liczne zespoły (CHACHALIS i IN. 2001b, STEWART i IN. 2009, KIERZEK i IN. 2012, METZGER i IN. 2019, LANGDON i IN. 2021), a zastosowane w niniejszej rozprawie metody badawcze, które pokazywały różnice w zwilżalności liści w tej uprawie, mogą zostać w przyszłości skorelowane z wynikami ww. badań. Jednoczesna analiza zwilżalności i skuteczności zabiegów ochrony roślin mogłaby umożliwić lepsze poznanie wpływu czynników zewnętrznych oraz wewnętrznych na skuteczność zabiegów ochrony roślin, co umożliwiłoby poprawę efektywności zabiegów opryskiwania powierzchni roślinnych.

Patrząc na kroplę z boku nie można stwierdzić, czy w danym momencie obserwowana jest krótsza, czy dłuższa przekątna eliptycznego rozlania, a to przekłada się na duży błąd obliczeniowy. Dowodzą tego różnice kąta zwilżania w tabeli 11. pomiędzy obliczeniami opartymi na minimalnym rozlaniu oraz maksymalnym rozlaniu. Podczas badań zaobserwowano, że maksymalne szerokości kropel były odnotowywane gdy rozlewały się równoległe do nerwów liścia, a minimalne gdy rozlanie było prostopadłe do nerwów. To oznaczało w przypadku kukurydzy konieczność uwzględniania kąta obserwacji blaszki liściowej w aparaturze mierzącej rozlanie się kropli. Tylko obserwacja kropli z góry umożliwia stwierdzenie ewentualnej eliptyczności rozlania się kropel cieczy oraz daje szansę na weryfikowanie pomiarów rozlania. Natomiast to co warto podkreślić, to fakt, że średnie różnice pomiędzy metodą opartą na powierzchni rozlania a średnią min i max, wynoszą jedynie $1,5^\circ$, co oznacza, że stosowanie obu metod wymiarowania kropel można uznać za zasadne. Badania wykonane np. na kukurydzy oraz *Cyperus haspan* udowadniają, że w przypadku nieregularnych powierzchni roślinnych, na których krople mogą rozlewać się nieregularnie, widok z góry (metoda Bikermana) usuwa element losowości i pozwala uniknąć błędów badawczego. Warto dodać w tym miejscu, że w przypadku metody Bikermana początkowe parowanie kropli, które objawia się zmniejszeniem wysokości kropli, nie wpływa w żaden sposób na wynik, co stanowi kolejną zaletę metody Bikermana.

Praca XU i IN. (2010) dowodzi zasadności powyższych rozważań. Na jednym liściu kropla może rozplýwać się w różny sposób, w zależności od umiejscowienia, ponieważ różne obszary liścia cechują się różną zwilżalnością (np. bezpośredni obszar nad nerwem głównym blaszki liściowej charakteryzuje się inną zwilżalnością). Mając ten czynnik na uwadze HOLLOWAY (1969) unikał wykonywania badań nad nerwem głównym. Obecnie powszechnie jest stosowanie goniometru, a to bez weryfikacji kolistości rozlania kropli może być obarczone błędem obserwacyjnym (zwłaszcza na liściach o nieregularnej powierzchni, a w następstwie również zwilżalności).

W badaniach z kukurydzą model statystyczny nie wykazał różnic pomiędzy średnimi z wariantów dla poszczególnych metod obliczania kąta zwilżania. Istniały natomiast istotne różnice pomiędzy wariantami w obrębie jednej metody pomiaru kąta zwilżania (tab. 11). Przyjęty model uśredniał wszystkie pomiary z jednej metody w obrębie całego układu doświadczalnego, co generowało duże odchylenia standardowe i brak istotnych różnic. Podobne mankamenty wykonanej analizy statystycznej można zaobserwować w *Brassica napus* L. ssp. *oleifera*, u którego w okresie zimowym na dolnej stronie liścia kąt był istotnie niższy niż na górnej stronie liścia (tab. 13). W tym przypadku model uśredniał pomiary z dwóch pór roku: dla górnej oraz dolnej strony osobno, a ostatecznie nie wykazał różnicy pomiędzy stronami liścia w omawianym gatunku. Analizy statystyczne zostały wykonane w taki sposób, aby osiągnąć kompromis pomiędzy możliwością uzyskania różnic pomiędzy wariantami doświadczeń, a możliwością formułowania utylitarnych wniosków.

Kolejnym etapem badań nad charakteryzowaniem zwilżania powierzchni liści było zaadoptowanie metody Bikermana do obliczania kąta zwilżania słabo zwilżalnych powierzchni liści (90° - 180°). Żeby móc zaadoptować metodę Bikermana wykonywano zdjęcia kropli z boku, a obliczenia kątów zwilżania według formuły „Macka” oraz „Bikerman – z boku”.

Badania dowiodły, że metoda Macka dawała wyższe wartości na roślinach we wszystkich przeprowadzanych próbach, co może świadczyć o powtarzalności występowania określonych błędów pomiarowych. W doświadczeniu dotyczącym adaptacji metody „Bikermana – z boku” w przypadku obu metod każde obliczenie kąta zwilżania zostało wykonane dwukrotnie, przy zastosowaniu jednej danej wspólnej (długość linii styku z powierzchnią liścia), co oznacza, że błąd pomiarowy danej wspólnej nie wpływa na powstałe różnice uzyskanych wartości. W efekcie różnice w wynikach są generowane tylko przez drugą daną, charakterystyczną dla danej metody (może to być błąd pomiarowy objętości kropli w przypadku metody „Bikerman – z boku”, lub w przypadku metody „Macka” – błąd pomiaru wysokości). Fakty te oraz analiza tabel 26 i 27 umożliwiają wskazanie dwóch z czterech

potencjalnych błędów jakie miały miejsce w czasie wykonywania badań w niniejszej pracy: zawyżanie wysokości kropli podczas pomiaru lub stawianie kropli o zbyt dużej objętości. Nie ma możliwości stwierdzenia, który z tych dwóch wymienionych aspektów miał miejsce i był decydujący. W celu przeanalizowania możliwych konsekwencji popełniania różnych rodzajów błędów pomiarowych przygotowano tabele 26 i 27.

Tabela 26. Wpływ błędu pipety na uzyskaną wartość kąta zwilżania

Przyjęte założenia	Z pipety wypływa więcej cieczy niż założono	Z pipety wypływa mniej cieczy niż założono
Mack (nie ma błędu w pomiarze wysokości)	kąt jest taki sam (dokładność zależy tylko od ustalenia rozlania się kropli)	
Bikerman	kąt jest zaniżony	kąt jest zawyżony

Tabela 27. Wpływ błędu w pomiarze wysokości kropli na uzyskaną wartość kąta zwilżania

Przyjęte założenia	Zmierzona wysokość jest większa niż rzeczywista	Zmierzona wysokość jest mniejsza niż rzeczywista
Mack	kąt jest zawyżony	kąt jest zaniżony
Bikerman (nie ma błędu w objętości)	kąt jest taki sam (dokładność zależy tylko od ustalenia rozlania się kropli)	

Analizując tabelę 26 należy założyć, że nie występuje błąd pomiarowy w pomiarze wysokości, a analizując tabelę 27 należy założyć, że nie ma błędu w zakładanej wielkości kropli. Tabela 26 opisuje konsekwencje, jakie niesie ze sobą postawienie kropli o innej niż zakładana objętości przy stosowaniu metody Bikermana. Tabela 27 opisuje konsekwencje, jakie niesie ze sobą błędne określenie wysokości kropli przy stosowaniu metody Macka. Należy pamiętać, że w hipotetycznej sytuacji, gdy faktyczna objętość kropli naniesionej na liść jest zgodna z zakładaną, a pobrane wymiary kropli są w pełni poprawne to obie metody dają dokładnie ten sam wynik – bazują na tych samych założeniach o kulistości kropli.

Na podstawie niniejszych badań nie sposób orzec, czy w przypadku przeprowadzanych doświadczeń metodą Macka uzyskiwano za wysokie kąty, czy metodą „Bikerman – z boku” – za niskie. Przyszłe badania umożliwiłyby udoskonalenie metodyki badań, przy uwzględnieniu, że badacz weryfikowałby poprawność uzyskiwanych danych przy pomocy trzeciej wartości, np. masy kropli uzyskiwanej przez dynamiczny pomiar oraz jednoczesną obserwację kropli z boku i góry w kontrolowanych warunkach wilgotnościowych. Jednoczesna obserwacja kropli z boku i z góry stanowiłaby innowację, której do tej pory nie spotykano w tym obszarze badań. Należy też uwzględnić problem parowania cieczy z kropli na liściu. Należy również zauważyć, że rozbieżność podczas wykonywania niniejszych badań może być

generowana także przez ułożenie liścia względem mikroskopu. W optymalnych warunkach liść powinien leżeć idealnie poziomo, jednak w przypadku bardzo niskich kątów, aby dostrzec kroplę, zachodziła konieczność nieznacznego przechylenia liścia w stronę mikroskopu. Pomimo pewnych niedoskonałości technicznych pomiarów, istotne jest, że wszystkie obserwacje były równomierne obciążone tym samym rodzajem błędu, co oznacza, że uzyskiwane wyniki można ze sobą porównywać i wyciągać wiarygodne wnioski.

Inne podejście do obliczania kąta zwilżania, które bazuje też na wymiarowaniu kropli z boku i założeniu o sferyczności czaszy kropli, prezentuje formuła [38] z załącznika. Umożliwia ona wyznaczenie kąta zwilżania bez konieczności mierzenia rozlania kropli, wzór bazuje na objętości i wysokości kropli. W dostępnej literaturze nie znaleziono takiego rozwiązania. Ten sposób obliczania kąta zwilżania wydaje się logiczną konsekwencją przedstawionych wyżej rozwiązań, obliczania kąta zwilżania bazującego na: rozlaniu i wysokości kropli oraz na rozlaniu i objętości kropli. Zaproponowany wzór [38] uzupełnia zatem istniejącą lukę. Praktyczne zastosowanie może znaleźć również oryginalne równanie [36] z załącznika, które na podstawie twierdzenia Pitagorasa oraz równań [33 i 35], umożliwia obliczanie wysokości kropli (x) [mm] w dowolnej odległości (δ) [mm] od jej środka.

Wciąż obserwuje się duże zapotrzebowanie na innowacje technologiczne i metodologiczne w zakresie prowadzenia produkcji roślinnej (BOMMARCO i IN. 2013), w tym coraz doskonalsze metody ochrony roślin (OERKE i DEHNE 2004). Możliwość szerszego stosowania przez badaczy zunifikowanej jednostki, jaką jest kąt zwilżania, a w efekcie uzyskiwanie dokładniejszych danych na temat zwilżalności powierzchni liści powinno skutkować precyzyjniejszym doborem właściwości cieczy w stosunku do powierzchni. W konsekwencji umożliwi to stosowanie mniejszych dawek pestycydów, skuteczniejszą ochronę roślin oraz zmniejszenie wpływu na środowisko oraz może stanowić wsparcie zarówno dla badaczy, jak i producentów. Niestety współcześnie naukowcy raczej rzadko zajmują się badaniami zwilżalności, publikowane są pojedyncze prace poruszające powyższe zagadnienia. Przedstawione w pracy metody mogą stanowić dla innych badaczy zachętę do zgłębiania tematu oraz wskazują na możliwość obliczania kąta zwilżania podczas obserwacji kropli z góry, co stanowi zasadniczą zmianę i znaczne ułatwienie pomiaru na łatwo zwilżalnych powierzchniach liści.

Podsumowując, cele badawcze rozprawy doktorskiej, którymi była ocena wpływu struktur powierzchniowych liścia, insolacji, pory roku i wybranych biotrofów na zwilżalność powierzchni liści oraz ocena przydatności wymiarowania kropli w ujęciu z boku i z góry do obliczania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej zostały zrealizowane.

Ostatecznie, przyjęta hipoteza zakładająca, że wymiarowanie kropli w ujęciu z boku i z góry w metodach obliczania kąta zwilżania bazujących na sferyczności czaszy kropli umożliwia charakterystykę zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej liścia w pełnym zakresie kątów zwilżania, różnorodności właściwości powierzchni liści i cieczy pomiarowych została dowiedziona.

9. WNIOSKI

1. Kąt zwilżania nie jest wartością stałą charakteryzującą powierzchnię blaszek liściowych, często zmieniał się wraz z porą roku i wiekiem liścia.
2. Większa ilość woskowych struktur krystalicznych oraz włosków, które znajdowały się na blaszkach liściowych roślin należących do trzech z czterech przebadanych sekcji rodzaju *Spirea* sprzyjała obniżeniu zwilżalności liści.
3. U większości przebadanych roślin stwierdzono istotne różnice w zwilżalności pomiędzy doosiową a odosiową stroną liścia. Strona doosiowa charakteryzowała się zazwyczaj większą zwilżalnością czyli mniejszym kątem zwilżania.
4. Insolacja wpływała na wartość kąta zwilżania. Średnio na stanowisku nasłonecznionym zwilżalność była mniejsza niż na stanowisku zacienionym.
5. Grzybnia mączniaków prawdziwych na powierzchni przebadanych roślin istotnie ograniczała zwilżalność z wyjątkiem grzybni na *Berberis thunbergii* na obu stronach liścia oraz \times *Mahonioberberis* i *Monarda hybrida* na stronie odosiowej.
6. Kąt zwilżania obliczony na podstawie zależności geometrycznych jest zunifikowaną miarą zwilżalności blaszek liściowych, która może służyć do charakteryzowania powierzchni liści.
7. Możliwe jest obliczanie kąta zwilżania różnorodnych powierzchni liści na podstawie dwóch zestawów danych: rozlania kropli i jej wysokości (formuła Macka) i rozlania kropli i jej objętości (formuła Bikermana).
8. Metoda Macka pozwala na pomiar kąta zwilżania w pełnym zakresie (0-180°), jednak ewentualny pomiar kropli o eliptycznym kształcie rozlania na powierzchni liści może być obciążony błędem.
9. Na liściach dobrze zwilżalnych metoda Bikermana (widok z góry), umożliwia ograniczenie błędów pomiarowych wynikających z błędów obserwacyjnych możliwych do popełnienia podczas posługiwania się metodą Macka. Podobnie metoda Bikermana ułatwia pomiar kąta zwilżania w przypadku użycia adiuwantów zwiększających zwilżalność.
10. W przypadku użycia adiuwantów oraz uzyskiwania niskich kątów zwilżania na powierzchni liścia, metoda Bikermana umożliwia prostsze wykonanie pomiaru w porównaniu z metodą Macka i jest obciążona mniejszym ryzykiem błędu.
11. Obserwując kroplę z boku można zaadaptować formułę Bikermana do wyznaczania kątów zwilżania w pełnym zakresie (0-180°), a w przypadku obserwacji kropli z góry metoda Bikermana umożliwia obliczanie kątów zwilżania w przedziale 0-90°.

12. Metoda obliczeń kątów zwilżania nie miała wpływu na powodzenie obliczeń swobodnej energii powierzchniowej (SEP).
13. W badaniach uzyskano wyniki obliczeń SEP dla 28,75% analizowanych powierzchni. Powodzenie obliczeń SEP na powierzchniach roślinnych wymaga umiejętnego doboru cieczy pomiarowych i metod wyznaczania kątów zwilżania.
14. Udział składowych dyspersyjnych i polarnych zmienia się w czasie oraz zależy od gatunku rośliny i powierzchni liścia.

10. SPIS LITERATURY

- ABBAS I., LIU J., FAHEEM M., NOOR R.S., SHAIKH S.A., SOLANGI K.A., RAZA S.M. (2020) Different real-time sensor technologies for the application of variable-rate spraying in agriculture, *Sensors and Actuators A: Physical*, 316, p. 112265.
- AKESSON N. B., STEINKE W. E., YATES W. E. (1994) Spray atomization characteristics as a function of pesticide formulations and atomizer design, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 29(4), pp. 785-814.
- ALLAIN C., AUSSERRE D., RONDELEZ F. (1985) A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *Journal of colloid and interface science*, 107(1), 5-13.
- ALTIERI A., CRYER S., ACHARYA L. (2014) Mechanisms, experiment, and theory of liquid sheet breakup and drop size from agricultural nozzles, *Atomization and Sprays*, 24(8), pp. 695-721.
- ALWIN S., KUBACKI S. (1963) Badania nad wpływem przyczepności cieczy grzybobójczych na ich praktyczną skuteczność w walce z chorobami roślin, *Biuletyn Instytutu Ochrony Roślin*, 24, pp. 29-54.
- ANDRADE R., SKURTYS, O. AND OSORIO, F. (2012) Experimental study of drop impacts and spreading on epicarps: Effect of fluid properties, *Journal of Food Engineering*, 109(3), pp. 430-437.
- ANTONINI C., AMIRFAZLI A. I MARENGO M. (2012) Drop impact and wettability: From hydrophilic to superhydrophobic surfaces, *Physics of Fluids*, 24(10), pp. 1-13.
- APPAH S., ZHOU H., WANG P., OU M., JIA W. (2019) Charged monosized droplet behaviour and wetting ability on hydrophobic leaf surfaces depending on surfactant-pesticide concentrate formulation, *Journal of Electrostatics*, 100, p. 103356.
- ARAÚJO S.O., PERES R. S., BARATA J., LIDON F., RAMALHO C.J., (2021a) Characterising the Agriculture 4.0 Landscape – Emerging Trends, Challenges and Opportunities, *Agronomy*, 11(4), p. 667.
- ASAI A., SHIOYA M., HIRASAWA S., OKAZAKI T. (1993) Impact of an Ink Drop on Paper, *Journal of Imaging Science and Technology*, 37, pp. 205.
- ATTANÉ P., GIRARD F. I MORIN V. (2007) An energy balance approach of the dynamics of drop impact on a solid surface, *Physics of Fluids*, 19(1), pp. 1-17.
- BAE C., OH S., HAN J., NAM Y., LEE C. (2020) Water penetration dynamics through a Janus mesh during drop impact, *Soft Matter*, 16(26), pp. 6072-6081.
- BAKER E.A., PARSONS E. (1971) Scanning electron microscopy of plant cuticles, *Journal of Microscopy*, 94(1), pp. 39-49.
- BALDAN A. (2012) Adhesion phenomena in bonded joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 38, pp. 95-116.
- BARNAT-HUNEK D. (2016) Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych, Lublin: wyd. Politechnika Lubelska (Monografie / Politechnika Lubelska), ISBN: 978-83-7947-216-1.
- BARTHLOTT W., NEINHUIS C., CUTLER D., DITSCH F., MEUSEL I., THEISEN I., WILHELMI H. (1998) Classification and terminology of plant epicuticular waxes. *Botanical journal of the Linnean society*, 126(3), pp. 237-260.
- BARTHLOTT W., WIERSCH S., ČOLIĆ, Z., KOCH K. (2009) Classification of trichome types within species of the water fern *Salvinia*, and ontogeny of the egg-beater trichomes, *Botany*, 87(9), pp. 830-836.
- BARTHLOTT W., MAIL M., NEINHUIS C. (2016) Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2073).
- BARTHLOTT W., MAIL M., BHUSHAN B., KOCH K. (2017) Plant surfaces: Structures and functions for biomimetic innovations, *Nano-Micro Letters*, 9(23), pp. 1-40.

- BENNETT T., POULIKAKOS D. (1993) Splat-quench solidification: estimating the maximum spreading of a droplet impacting a solid surface, *Journal of Materials Science*, 28(4), pp. 963-970.
- BHUSHAN B., JUNG Y.C. (2006) Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces, *Nanotechnology*, 17(11), pp. 2758-2772.
- BICKFORD C.P. (2016) Ecophysiology of leaf trichomes, *Functional Plant Biology*, 43(9), p. 807.
- BIKERMAN J.J. (1940). Contact angles of „built-up” multilayers, *Transactions of the Faraday Society*, 35, pp. 412-417.
- BIKERMAN J.J. (1941) A method of measuring contact angles, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(6), pp. 443-444.
- BLAKEMAN J.P. (1985) Ecological succession of leaf surface micro-organisms in relation to biological control, *W Biological Control in the Phylloplane*, wyd. CE Windels, SE Lindow, pp. 6-30. St Paul: APS Press.
- BOCHNIAK A., KLUZA P. A., KUNA-BRONIOWSKA I., KOSZEL M. (2019) Application of non-parametric bootstrap confidence intervals for evaluation of the expected value of the droplet stain diameter following the spraying process, *Sustainability*, 11(24), p. 7037.
- BOCZEK J. (1998) Nauka o szkodnikach roślin uprawnych, wyd. III poprawione i uzupełnione, wyd. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ISBN: 8300031537.
- BOLLEDDULA D.A., BERCHIELLI A., ALISEDA A. (2010) Impact of a heterogeneous liquid droplet on a dry surface: Application to the pharmaceutical industry, *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2), pp. 144-159.
- BOMMARCO R., KLEIJN D., POTTS S.G. (2013) Ecological intensification: harnessing ecosystem services for food security, *Trends in Ecology and Evolution*, 28(4), pp. 230-238.
- BOUKHALFA H.H., MASSINON M., BELHAMRA M., LEBEAU F. (2014) Contribution of spray droplet pinning fragmentation to canopy retention, *Crop Protection*, 56, pp. 91-97.
- BREWER C.A., SMITH W.K., VOGELMANN T.C. (1991) Functional interaction between leaf trichomes, leaf wettability and the optical properties of water droplets, *Plant, Cell and Environment*, 14(9), pp. 955-962.
- BURTON Z., BHUSHAN B. (2006) Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces, *Ultramicroscopy*, 106(8-9), pp. 709-719.
- CAPPELLETTI G., ARDIZZONE S., MERONI D., SOLIVERI G., CEOTTO M., BIAGGI C., BENAGLIA M., RAIMONDI L. (2013) Wettability of bare and fluorinated silanes: a combined approach based on surface free energy evaluations and dipole moment calculations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 389(1), pp. 284-291.
- CARAENI D., BERGSTRÖM C., FUCHS L. (2000) Modeling of liquid fuel injection, evaporation and mixing in a gas turbine burner using large eddy simulations, *Flow, Turbulence and Combustion*, 65, pp. 223-244.
- CARVER T.L.W., THOMAS B.J. (1990) Normal germling development by *Erysiphe graminis* on cereal leaves freed of epicuticular wax, *Plant Pathology*, 39(3), pp. 367-375.
- CASSIE A.B.D., BAXTER S. (1944) Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40, p. 546-551.
- CASTRO M.J.L., OJEDA C., CIRELLI A.F. (2014) Advances in surfactants for agrochemicals, *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), pp. 85-95.
- CERMAN Z., STRIFFLER B.F., BARTHLOTT W. (2009) Dry in the water: the superhydrophobic water fern *Salvinia* – a model for biomimetic surfaces, *Functional surfaces in biology: little structures with big effects*, 1, pp. 97-111.
- CHACHALIS D., REDDY K. N., ELMORE C. D., STEELE M. L. (2001a) Herbicide efficacy, leaf structure, and spray droplet contact angle among *Ipomoea* species and smallflower morningglory, *Weed Science*, 49(5), pp. 628-634.

- CHACHALIS D., REDDY K. N., ELMORE C. D. (2001b) Characterization of leaf surface, wax composition, and control of redvine and trumpet creeper with glyphosate. *Weed Science*, 49(2), 156-163.
- CHEN L., XIAO Z., CHAN P. C., LEE Y. K., LI Z. (2011) A comparative study of droplet impact dynamics on a dual-scaled superhydrophobic surface and lotus leaf, *Applied Surface Science*, 257(21), pp. 8857-8863.
- CHEN L., BONACCURSO E. (2014) Effects of surface wettability and liquid viscosity on the dynamic wetting of individual drops. *Physical Review E*, 90(2), p. 022401.
- CHIBOWSKI E., PEREA-CARPIO R. (2002) Problems of contact angle and solid surface free energy determination, *Advances in Colloid and Interface Science*, 98(2), pp. 245-264.
- CLANET C., BÉGUIN C., RICHARD D., QUÉRE D. (2004) Maximal deformation of an impacting drop, *Journal of Fluid Mechanics*, 517, pp. 199-208.
- COLLINGS E. W., MARKWORTH A. J., MCCOY J. K., SAUNDERS J. K. (1990) Splat-quench solidification of freely falling liquid-metal drops by impact on a planar substrate, *Journal of Materials Science*, 25(8), pp. 3677–3682.
- CULLEN J., ALEXANDER J. C. M., BRADY A., BRICKELL C. D., GREEN P. S., HEYWOOD V. H., JORGENSEN P. M., JURY S. L., KNEES S. G., LESLIE A. C., MATHEWS V. A., ROBSON N. K. B., WALTERS S. M., WIJNANDS D. O., YEO, P. F. (1995) *The European Garden Flora. Vol. 4. Dicotyledons (Part II)*. Wyd. Cambridge Univ. Press, Cambridge. ISBN 0-521 42095-4.
- CZACZYK Z., KRUGER G., HEWITT A. (2012) Droplet size classification of air induction flat fan nozzles, *Journal of Plant Protection Research* 52(4), pp. 415-420.
- CZUBA R. (1996) Technika nawożenia mineralnego a zawartość azotanów w roślinach, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 440, pp. 65-73.
- DA SILVA SANTOS R. T., VECHIA J. F. D., DOS SANTOS C. A. M., ALMEIDA D. P., DA COSTA FERREIRA M. (2021) Relationship of contact angle of spray solution on leaf surfaces with weed control, *Scientific Reports*, 11(1), p. 9886.
- DAI X., WANG G., YANG D. S., TANG Y., BROUN P., MARKS M. D., SUMNER L. W., DIXON R. A., ZHAO P. X. (2010) TrichOME: A comparative omics database for plant trichomes, *Plant Physiology*, 152(1), pp. 44–54.
- DARIO G., DEL BEM L., FERRARI J. L., SILVA F. N. D., RAETANO C. G. (2023). Surface tension, spray deposition and volunteer RR[®] corn control by clethodim and quizalofop associated with adjuvants. *Revista Ceres*, 70(3), pp. 12-20.
- DORR G. J., KEMPTHORNE D. M., MAYO L. C., FORSTER W. A., ŻABKIEWICZ J. A., MCCUE S. W., BELWARD J. A., TURNER I. W., HANAN J. (2014) Towards a model of spray–canopy interactions: interception, shatter, bounce and retention of droplets on horizontal leaves, *Ecological Modelling*, 290, pp. 94–101.
- DORR G. J., WANG S., MAYO L. C., MCCUE S. W., FORSTER W. A., HANAN J., HE X. (2015) Impaction of spray droplets on leaves: influence of formulation and leaf character on shatter, bounce and adhesion, *Experiments in Fluids*, 56(7), pp. 1–17.
- DORR G. J., FORSTER W.A., MAYO L. C., MCCUE S. W., KEMPTHORNE D. M., HANAN J., TURNER I. W., BELWARD J. A., YOUNG J., ŻABKIEWICZ J. A. (2016) Spray retention on whole plants: modelling, simulations and experiments, *Crop Protection*, 88, pp. 118–130.
- DRELICH J. (1996) The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 116(1-2), pp. 43-54.
- DRELICH J. (1997) The effect of drop (bubble) size on contact angle at solid surfaces. *The Journal of Adhesion*, 63(1-3), pp. 31-51.

- DRELICH J. W., BOINOVICH L., CHIBOWSKI E., DELLA VOLPE C., HOLYSZ L., MARMUR A., SIBONI S. (2020) Contact angles: History of over 200 years of open questions. *Surface Innovations*, 8(1-2), pp. 3-27.
- DUNCAN W.G. (1971) Leaf Angles, Leaf Area, and Canopy Photosynthesis, *Crop Science*, 11(4), pp. 482-485.
- EBELING W. (1939) The rôle of surface tension and contact angle in the performance of spray liquids. *Hilgardia*, 12(11), pp. 665-698.
- EL-AJOU A., OQIELAT M. N., OGILAT O., AL-SMADI M., MOMANI S., ALSAEDI A. (2019) Mathematical model for simulating the movement of water droplet on artificial leaf surface, *Frontiers in Physics*, 7, p. 132.
- ENSİKAT H. J., BOESE M., MADER W., BARTHLOTT W., KOCH K. (2006) Crystallinity of plant epicuticular waxes: electron and X-ray diffraction studies, *Chemistry and Physics of Lipids*, 144, pp. 45-59.
- FARMER A.M. (1993) The effects of dust on vegetation – a review, *Environmental Pollution*, 79(1), pp. 63-75.
- FEDORCHENKO A. I. (2000) Effect of capillary perturbations on the dynamics of a droplet spreading over a surface, *Journal of Engineering Thermophysics*, 10(1), pp. 1-12.
- FERNÁNDEZ V., EICHERT T. (2009) Uptake of hydrophilic solutes through plant leaves: current state of knowledge and perspectives of foliar fertilization, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 28(1-2), pp. 36-68.
- FERNÁNDEZ V., SANCHO-KNAPIK D., GUZMÁN P., PEGUERO-PINA J. J., GIL L., KARABOURNIOTIS G., GIL-PELEGRÍN E. (2014) Wettability, polarity, and water absorption of holm oak leaves: effect of leaf side and age. *Plant Physiology*, 166(1), pp. 168-180.
- 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, p. 427.
- FISHER L. R. (1979) Measurement of small contact angles for sessile drops, *Journal of Colloid and Interface Science*, 72(2), pp. 200-205.
- FOGG G. E. (1947) Quantitative studies on the wetting of leaves by water, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B – Biological Sciences*, 134(877), pp. 503-522.
- FOLEY J. A., DEFRIES R., ASNER G. P., BARFORD C., BONAN G., CARPENTER S. R., CHAPIN F. S., COE M. T., DAILY G. C., GIBBS H. K., HELKOWSKI J. H., HOLLOWAY T., HOWARD E. A., KUCHARIK C. J., MONFREDA C., PATZ J. A., PRENTICE I. C., RAMANKUTTY N., SNYDER P. K. (2005) Global consequences of land use, *Science*, 309(5734), pp. 570-574.
- FORSTER W. A., KIMBERLEY M. O., ŻABKIEWICZ J. A. (2005) A universal spray droplet adhesion model, *Transactions of the ASAE*, 48(4), pp. 1321-1330.
- FORSTER W. A., GASKIN R. E., STRAND T. M., MANKTELOW D. W. L. (2014) Effect of target wettability on spray droplet adhesion retention spreading and coverage artificial collectors versus plant surfaces, *New Zealand Plant Protection*, 67, pp. 284-291.
- FOWKES F. M. (1964) Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion, *Advances in Chemistry*, 43, pp. 99-111.
- FOWKES F. M. (1972) Donor-acceptor interactions at interfaces, *The Journal of Adhesion*, 4(2), pp. 155-159.
- GACEK E., GŁAZEK M., MATYJASZCZYK E., PRUSZYŃSKI G., PRUSZYŃSKI S., STOBIECKI S. (2016) *Metody ochrony w integrowanej ochronie roślin*, wyd. Centrum doradztwa rolniczego w Brwinowie, ISBN: 978-83-60232-80-4.
- GAO X., LI R. (2014) Spread and recoiling of liquid droplets impacting solid surfaces, *AIChE Journal*, 60(7), pp. 2683-2691.

- GAO Y., GUO R., FAN R., LIU Z., KONG W., ZHANG P., DU F. (2018) Wettability of pear leaves from three regions characterized at different stages after flowering using the OWRK method: Characterization of leaf wettability using the OWRK method, *Pest Management Science*, 74(8), pp. 1804-1809.
- GASKIN R. E., STEELE K. D., FORSTER W. A. (2005) Characterising plant surfaces for spray adhesion and retention, *New Zealand Plant Protection*, 58, pp. 179-183.
- GENTNER W. A. (1966) The influence of EPTC on external foliage wax deposition, *Weeds*, 14(1), pp. 27-31.
- GODDARD E.D., PADMANABHAN K.P.A. (1992) A mechanistic study of the wetting, spreading, and solution properties of organosilicone surfactants. pp. 373-383. W: *Adjuvants for Agrichemicals* (C.L. Foy, red.). Wyd. I. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 735 ss, ISBN: 0-8493-6317-9.
- GODFRAY H.C.J., CRUTE I. R., HADDAD L., LAWRENCE D., MUIR J. F., NISBETT N., PRETTY J., ROBINSON S., TOULMIN C., WHITELEY R. (2010) The future of the global food system, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 365(1554), pp. 2769-2777.
- 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, pp. 84-90.
- GOŁĘBIEWSKI J., ŻENKIEWICZ M., LUTOMIRSKI Z. (1999) Doświadczalna weryfikacja niektórych elementów metody van Ossa-Gooda, *Polimery* 44(3), pp. 212-217.
- GOOS A. (1956) *Metody i organizacja ochrony roślin*, wyd. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Wrocław.
- GRISSOM W.M., WIERUM F.A. (1981) Liquid spray cooling of a heated surface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24(2), pp. 261-271.
- GUHLING O., KINZLER C., DREYER M., BRINGMANN G., JETTER R. (2005) Surface composition of myrmecophilic plants: cuticular wax and glandular trichomes on leaves of *macaranga tanarius*, *Journal of Chemical Ecology*, 31(10), pp. 2323-2341.
- GUO J., LIN S., ZHAO B., DENG X., CHEN L. (2018) Spreading of impinging droplets on nanostructured superhydrophobic surfaces, *Applied Physics Letters*, 113(7).
- HAKBERG B., LUNDQVIST S., CARLSSON B., HÖGBERG T. (1983) A theoretical model for electrostatic spraying and coating, *Journal of Electrostatics*, 14(3), pp. 255-268.
- HALL D. M., DONALDSON L. A. (1963) The ultrastructure of wax deposits on plant leaf surfaces. I. Growth of wax on *Trifolium repens*, *Journal of Ultrastructure Research*, 9(3-4), pp. 259-267.
- HALL D. M. (1966). A study of the surface wax deposits on apple fruit, *Australian Journal of Biological Sciences*, 19(6), pp. 1017-1026.
- HARLOW F. H., SHANNON J. P. (1967) The splash of a liquid drop, *Journal of Applied Physics*, 38(10), pp. 3855-3866.
- HE L., LI X., GAO Y., LI B., MU W., LIU F. (2019a) Oil Adjuvants Enhance the Efficacy of Pyraclostrobin in Managing Cucumber Powdery Mildew (*Podosphaera xanthii*) by Modifying the Affinity of Fungicide Droplets on Diseased Leaves, *Plant Disease*, 103(7), pp. 1657-1664.
- HE L., DING L., ZHANG P., LI B., MU W., LIU F. (2021a) Impact of the equilibrium relationship between deposition and wettability behavior on the high-efficiency utilization of pesticides, *Pest Management Science*, 77(5), pp. 2485-2493.
- HE L., DING L., LI B., MU W., LI P., LIU F. (2021b) Optimization strategy to inhibit droplets rebound on pathogen-modified hydrophobic surfaces, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(32), pp. 38018-38028.

- HE L., DING L., LI B., MU W., LI P., LIU F. (2021c) Regulating droplet wetting and pinning behaviors on pathogen-modified hydrophobic surfaces: strategies and working mechanisms, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(39), pp. 11720-11732.
- HE L., DING L., WATERHOUSE G. I., LI B., LIU F., LI P. (2021d) Performance matching between the surface structure of cucumber powdery mildew in different growth stages and the properties of surfactant solution. *Pest Management Science*, 77(7), pp. 3538-3546.
- HE Y., XIAO S., WU J., FANG H. (2019b) Influence of multiple factors on the wettability and surface free energy of leaf surface', *Applied Sciences*, 9(3), p. 593.
- HEBBAR R.S., ISLOOR A.M., ISMAIL A.F. (2017) Chapter 12 – Contact Angle Measurements. W: *Membrane Characterization*, ed. by Nidal Hilal, Ahmad Fauzi Ismail, Takeshi Matsuura, Darren Oatley-Radcliffe, Wyd.: Elsevier, pp. 219-255.
- HEDGE Y., KOLATTUKUDY P. E. (1997) Cuticular waxes relieve self-inhibition of germination and appressorium formation by the conidia of *Magnaporthe grisea*, *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 51(2), pp. 75-84.
- HESS F. D., BAYER D. E., FALK R. H. (1974) Herbicide dispersal patterns: I. As a function of leaf surface, *Weed Science*, 22(4), pp. 394-401.
- HIRANO S. S., UPPER C. D. (1983) Ecology and epidemiology of foliar bacterial plant pathogens, *Annual Review of Phytopathology*, 21(1), pp. 243-270.
- HOLDER C. D. (2012) The relationship between leaf hydrophobicity, water droplet retention, and leaf angle of common species in a semi-arid region of the western United States. *Agricultural and Forest Meteorology*, 152, pp. 11-16.
- HOLLOWAY P. J. (1969) The effects of superficial wax on leaf wettability, *Annals of Applied Biology*, 63(1), pp. 145-153.
- HOLLOWAY P. J. (1970) Surface factors affecting the wetting of leaves, *Pesticide Science*, 1(4), pp. 156-163.
- HONOUR S. L., BELL J. N. B., ASHENDEN T. W., CAPE J. N., POWER S. A. (2009) Responses of herbaceous plants to urban air pollution: Effects on growth, phenology and leaf surface characteristics, *Environmental Pollution*, 157(4), pp. 1279-1286.
- HUBER A. L., GILLESPIE T. J. (1992) Modeling leaf wetness in relation to plant disease epidemiology. *Annual review of phytopathology*, 30(1), pp. 553-577.
- HUET O.D., MASSINON M., DE COCK N., FORSTER W. A., ŻABKIEWICZ J. A., PETHIYAGODA R., MORONEY T. J., LEBEAU F., MCCUE S. W. (2020) Image analysis of shatter and pinning events on hard-to-wet leaf surfaces by drops containing surfactant, *Pest Management Science*, 76(10), pp. 3477-3486.
- IWAMOTO M., TAKEUCHI Y., TAKADA Y., YAMAOKA N. (2002) Coleoptile surface cuticle of barley is involved in survival and penetration of *Blumeria graminis*, *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 60(1), pp. 31-38.
- JACOBS J. F., KOPER G. J. M., URSEM W. N. J. (2007) UV protective coatings: A botanical approach, *Progress in Organic Coatings*, 58(2-3), pp. 166-171.
- JONES H. (1971) Cooling, freezing and substrate impact of droplets formed by rotary atomization, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4(11), pp. 1657.
- JØRGENSEN, J. H. (1988) *Erysiphe graminis*, powdery mildew of cereals and grasses, *Advances in Plant Pathology*, 6, pp. 137-157.
- JOSSERAND, C., THORODDSEN, S.T. (2016) Drop impact on a solid surface, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 48(1), pp. 365-391.
- JUNG S., HUTCHINGS I.M. (2012) The impact and spreading of a small liquid drop on a non-porous substrate over an extended time scale, *Soft Matter*, 8(9), pp. 2686-2696.

- JUNIPER B. E. (1959). The effect of pre-emergent treatment of peas with trichloroacetic acid on the sub-microscopic structure of the leaf Surface, *New Phytologist*, 58(1), pp. 1-4.
- JUNIPER B. E., BRADLEY D. E. (1958) The carbon replica technique in the study of the ultrastructure of leaf surfaces, *Journal of Ultrastructure Research*, 2(1), pp. 16-27.
- KANG H., GRAYBILL P. M., FLEETWOOD S., BOREYKO J. B., JUNG S. (2018) Seasonal changes in morphology govern wettability of Katsura leaves. *PLoS one*, 13(9), e0202900.
- KEMPTHORNE D. M., TURNER I. W., BELWARD J. A., MCCUE S. W., BARRY M., YOUNG J., DORR G. J. , HANAN J., ŻABKIEWICZ J. A. (2015) Surface reconstruction of wheat leaf morphology from three-dimensional scanned data, *Functional Plant Biology*, 42(5), pp. 444-451.
- KIERZEK R., PARADOWSKI A., KACZMAREK S. (2012) Chemical methods of weed control in maize (*Zea mays* L.) in variable weather conditions. *Acta Scientiarum Polonorum. Agricultura*, 11(4), pp. 35-52.
- KIRKWOOD J. G., BUFF F. P. (1949). The statistical mechanical theory of surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), pp. 338-343.
- KLAMERUS-IWAN A., BŁOŃSKA E. (2017) Seasonal variability of interception and water wettability of common oak leaves. *Annals of Forest Research*, 60(1), pp. 63-73.
- KLAMERUS-IWAN A., KRAJ W. (2017) Wettability and interception in relationship with the seasonal changes on the *Fagus sylvatica* leaf surface. *Leśne Prace Badawcze*, 78(3), pp. 210-217.
- KLAMERUS-IWAN A., WITEK W. (2018) Variability in the wettability and water storage capacity of common oak leaves (*quercus robur* l.), *Water*, 10(6), p. 695.
- KLAMERUS-IWAN A., BŁOŃSKA E., LASOTA J., WALIGÓRSKI P., KALANDYK A. (2018) Seasonal variability of leaf water capacity and wettability under the influence of pollution in different city zones. *Atmospheric Pollution Research*, 9(3), pp. 455-463.
- 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), p. 1158.
- KNOCHE M., PESCHEL S., HINZ M., BUKOVAC M. J. (2000) Studies on water transport through the sweet cherry fruit surface: characterizing conductance of the cuticular membrane using pericarp segments, *Planta*, 212, pp. 127-135.
- KOCH K., ENSIKAT H. J. (2008) The hydrophobic coatings of plant surfaces: epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly. *Micron*, 39(7), pp. 759-772.
- KOCH K., BHUSHAN B., BARTHLOTT W. (2008) Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces, *Soft Matter*, 4(10), pp. 1943-1963.
- KOCH K., BHUSHAN B., ENSIKAT H. J., BARTHLOTT W. (2009) Self-healing of voids in the wax coating on plant surfaces, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1894), pp. 1673-1688.
- KOCH K., BHUSHAN B., BARTHLOTT W. (2010) Multifunctional plant surfaces and smart materials, *Springer handbook of nanotechnology*, pp. 1399-1436.
- KOLINSKI, J. M. RUBINSTEIN S. M., MANDRE S., BRENNER M. P., WEITZ D. A., MAHADEVAN L. (2012) Skating on a film of air: drops impacting on a surface, *Physical Review Letters*, 108(7), p. 074503.
- KORTEKAMP A., WIND R., ZYPRIAN E. (1999) The role of hairs on the wettability of grapevine (*Vitis* spp.) leaves. *Vitis-Geilweilerhof*, 38, pp. 101-106.
- KRANIAS S. (2004) Effect of drop volume on static contact angles, *Technical Note 310e* by Spyridon Kranias, KRÜSS gmbh, France, 2 ss.
- KRYCZYŃSKI S, WEBER Z. (2010) *Fitopatologia. Tom 1. Podstawy fitopatologii*, wyd. Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, ISBN: 978-83-09-01-063-0.
- KRYCZYŃSKI S, WEBER Z. (2011) *Fitopatologia. Tom 2. Choroby roślin uprawnych*, wyd. Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, ISBN: 978-83-09-01077-7.

- KRYCZYŃSKI S. (2014) Polski leksykon fitopatologiczny, wyd. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa, ISBN: 978-83-7583-552-6.
- KUMAR M., BHARDWAJ R. (2020) Wetting characteristics of *Colocasia esculenta* (Taro) leaf and a bioinspired surface thereof, *Scientific Reports*, 10(1), p. 935.
- KWOK D.Y., GIETZELT T., GRUNDKE K., JACOBASCH H. J., NEUMANN A. W. (1997) Contact angle measurements and contact angle interpretation. 1. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique, *Langmuir*, 13(10), pp. 2880-2894.
- KWOK D. Y., NEUMANN A. W. (1999) Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in colloid and interface science*, 81(3), 167-249.
- LAKE J.R., MARCHANT J.A. (1983) The use of dimensional analysis in a study of drop retention on barley, *Pesticide Science*, 14(6), pp. 638-644.
- LAM C.N.C., KO R. H. Y., YU L. M. Y., NG A., LI D., HAIR M. L., NEUMANN A. W. (2001) Dynamic cycling contact angle measurements: study of advancing and receding contact angles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 243(1) pp. 208-218.
- LANGDON N. M., SOLTANI N., RAEDAR A. J., HOOKER D. C., ROBINSON D. E., SIKKEMA P. H. (2021) Time-of-day effect on weed control efficacy with tolpyralate plus atrazine. *Weed Technology*, 35(1), 149-154.
- LAPLACE P. S. (1805) Sur l'action capillaire. W: *Traité de mécanique céleste*. T. IV. J. B. M. Duprat, Paryż, pp. 349-417.
- LASKOŚ K., CZYCYŁO-MYSZA I. (2023) Wosk epikutylarny liści jako cecha warunkująca odporność na suszę u zbóż, *Postępy Biochemii*, 69(2), pp. 104-112.
- LATKA A., BOELEN A. M. P., NAGEL S. R., DE PABLO J. J. (2018) Drop splashing is independent of substrate wetting, *Physics of Fluids*, 30(2).
- LEE B., PRIESTLEY J. H. (1924) The plant cuticle. I. Its structure, distribution, and function, *Annals of Botany*, 38(151), pp. 525-545.
- LEE J.B., LAAN N., DE BRUIN K. G., SKANTZARIS G., SHAHIDZADEH N., DEROME D., CARMELIET J., BONN D. (2016) Universal rescaling of drop impact on smooth and rough surfaces, *Journal of Fluid Mechanics*, 786, R4, pp. 1-11.
- LEJEUNE, S., GILET, T., BOUROUBA, L. (2018) Edge effect: liquid sheet and droplets formed by drop impact close to an edge, *Physical Review Fluids*, 3(8), p. 083601.
- LEJEUNE S., GILET T. (2019) Drop impact close to the edge of an inclined substrate: liquid sheet formation and breakup, *Physical Review Fluids*, 4(5), p. 053601.
- 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), p. 061302.
- LI E.Q., THORODDSEN S.T. (2015) Time-resolved imaging of a compressible air disc under a drop impacting on a solid surface, *Journal of Fluid Mechanics*, 780, pp. 636-648.
- LIAKOS K., BUSATO P., MOSHOUBI D., PEARSON S., BOCHTIS D. (2018) Machine learning in agriculture: a review, *Sensors*, 18(8), p. 2674.
- LIANG G., CHEN L., CHEN Y., SHEN S. (2019) Maximum spreading for liquid drop impacting on solid surface, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(23), pp. 10053-10063.
- LINSKENS H. F. (1952) Über die Änderung der Benetzbarkeit von Blattoberflächen und deren Ursache. *Planta*, Bd. 41, 40-51.
- LIU T. L., KIM C. J. C. (2017) Contact angle measurement of small capillary length liquid in super-repelled state, *Scientific reports*, 7(1), p. 740.
- LIU X., ZHANG X., MIN J. (2019) Spreading of droplets impacting different wettable surfaces at a Weber number close to zero, *Chemical Engineering Science*, 207, pp. 495-503.

- LIU Y., HANATI A., LAN H. (2023) Characterization of leaf trichomes and their influence on surface wettability of *Salsola ferganica*, an annual halophyte in the desert. *Physiologia Plantarum*, 175(3), e13905.
- LÓPEZ-RIQUELME J.A., PAVÓN-PULIDO N., NAVARRO-HELLÍN H., SOTO-VALLES F., TORRES-SÁNCHEZ R. (2017) A software architecture based on FIWARE cloud for Precision Agriculture, *Agricultural Water Management*, 183, pp. 123-135.
- LU L., CRINAN A. (2003): 1. *Spiraea*, W: Zhengyi W., Raven P.H., *Flora of China* vol. 9, Pittosporaceae through Connaraceae. Science Press, Pekin; Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, pp. 47-73.
- LUBARDA V. A., TALKE K. A. (2011) Analysis of the equilibrium droplet shape based on an ellipsoidal droplet model. *Langmuir*, 27(17), pp. 10705-10713.
- 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), pp. 159-167.
- MADEJSKI J. (1976) Solidification of droplets on a cold surface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 19(9), pp. 1009-1013.
- 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, ISBN: 9781351069502.
- MARMUR A. (1997) Line tension and the intrinsic contact angle in solid-liquid-fluid systems, *Journal of colloid and interface science*, 186(2), pp. 462-466.
- MARMUR A., VOLPE C. D., SIBONI S., AMIRFAZLI A., DRELICH J. W. (2017) Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology, *Surface Innovations*, 5(1), pp. 3-8.
- MASSINON M., LEBEAU F. (2012) Experimental method for the assessment of agricultural spray retention based on high-speed imaging of drop impact on a synthetic superhydrophobic surface, *Biosystems Engineering*, 112(1), pp. 56-64.
- MASSINON M., DE COCK N., FORSTER W. A., NAIRN J. J. MCCUE S. W. ZABKIEWICZ, J. A., LEBEAU F. (2017). Spray droplet impaction outcomes for different plant species and spray formulations. *Crop protection*, 99, pp. 65-75.
- MATYJASZCZYK E. (2015) Prevention methods for pest control and their use in Poland, *Pest Management Science*, 71(4), pp. 485-491.
- MAYO L.C., MCCUE S. W., MORONEY T. J., FORSTER W. A., KEMPTHORNE D. M., BELWARD J. A., TURNER I. W. (2015) Simulating droplet motion on virtual leaf surfaces, *Royal Society Open Science*, 2(5), pp. 1-17.
- MEIRON T.S., MARMUR A., SAGUY I.S. (2004) Contact angle measurement on rough surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2), pp. 637-644.
- METZGER B. A., SOLTANI N., RAEDER A. J., HOOKER D. C., ROBINSON D. E., SIKKEMA P. H. (2019) Effect of hybrid varieties, application timing, and herbicide rate on field corn tolerance to tolypyralate plus atrazine. *Weed Science*, 67(5), 475-484.
- MUHAMMAD S., WUYTS K., NUYTS G., DE WAELE K., SAMSON R. (2020) Characterization of epicuticular wax structures on leaves of urban plant species and its association with leaf wettability, *Urban Forestry and Urban Greening*, 47, pp. 1-12.
- NAIRN J. J., FORSTER W. A., VAN LEEUWEN R. M. (2011) Quantification of physical (roughness) and chemical (dielectric constant) leaf surface properties relevant to wettability and adhesion, *Pest Management Science*, 67(12), pp. 1562-1570.
- NAIRN J.J., FORSTER W.A., VAN LEEUWEN, R.M. (2013) 'Universal' spray droplet adhesion model – accounting for hairy leaves, *Weed Research*, 53(6), pp. 407-417.

- 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), pp. 1854-1865.
- NAOI A., FUJIMOTO S., HARA S. (2020) Contact angle measurement method for a large surface of building materials: –Toward the realization of in-situ building measurement–, *Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ)*, 85(774), pp. 1013-1023.
- NEINHUIS C., BARTHLOTT W. (1997) Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces, *Annals of botany*, 79(6), pp. 667-677.
- 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), pp. 91-98.
- 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), pp. 105-191.
- OERKE E. C., DEHNE H. W. (2004) Safeguarding production – losses in major crops and the role of crop protection, *Crop Protection*, 23(4), pp. 275-285.
- OQIELAT M.N., TURNER I. W., BELWARD J.A., MCCUE S. W. (2011) Modelling water droplet movement on a leaf surface, *Mathematics and Computers in Simulation*, 81(8), pp. 1553-1571.
- OQIELAT, M.N. (2020) Application of interpolation finite element methods to a real 3D leaf data, *Journal of King Saud University - Science*, 32(1), pp. 200-206.
- OWENS, D. K., WENDT, R. C. (1969) Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), pp. 1741-1747.
- PALACIOS, J., GÓMEZ P., ZANZI C., LÓPEZ J., HERNÁNDEZ J. (2010) Experimental study on the splash/deposition limit in drop impact onto solid surfaces, *Proceedings of 23rd ILASS-2010*, p. 7.
- 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), pp. 1253-1266.
- PARADOWSKI A. (2020) *Adiuwenty – środki wspomagające ochronę roślin*, wyd. Agencja Promocji Rolnictwa i Agrobiznesu APRA, Osielsko, ISBN: 978-83-954732-2-7.
- PASANDIDEH-FARD M., MOSTAGHIMI J. (1995) On the spreading and solidification of molten particles in a plasma spray process effect of thermal contact resistance, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 16(S1), pp. S83-S98.
- 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), pp. 650-659.
- PATHAN, A.K., KIMBERLEY M. O., FORSTER W. A., HASLETT M. R., STEELE K. D. (2009) Fractal characterisation of plant canopies and application in spray retention modelling for arable crops and weeds', *Weed Research*, 49(4), pp. 346-353.
- PAVELA R. (2016) History, presence and perspective of using plant extracts as commercial botanical insecticides and farm products for protection against insects – a review, *Plant Protection Science*, 52(4), pp. 229-241.
- POPP J. (2011) Cost-benefit analysis of crop protection measures, *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 6(S1), pp. 105-112.
- POPP J., PETŐ K., NAGY J. (2013) Pesticide productivity and food security. A review, *Agronomy for Sustainable Development*, 33(1), pp. 243-255.
- POSSART W., KAMUSEWITZ H. (1993) The thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(2), pp. 77-84.
- 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), pp. 29-36.

- REJEB A., ABDOLLAHI A., REJEB K., TREIBLMAIER H. (2022) Drones in agriculture: A review and bibliometric analysis, *Computers and Electronics in Agriculture*, 198.
- RIEDERER M., MÜLLER C. (2006) Biology of the plant cuticle, *Annual plant reviews* (v. 23), wyd. Blackwell Publishing, ISBN: 978-1-4051-3268-8.
- RIOBOO R., TROPEA C. AND MARENGO M. (2001) Outcomes from a drop impact on solid surfaces, *Atomization and Sprays*, 11(2), pp. 155-165.
- RIOBOO R., MARENGO M., TROPEA C. (2002) Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces, *Experiments in Fluids*, 33(1), pp. 112–124.
- RIOBOO R., VOUE M., VAILLANT A., SEVENO D., CONTI J., BONDAR A. I., IVANOV D. A., DE CONINCK J. (2008) Superhydrophobic surfaces from various polypropylenes, *Langmuir*, 24(17), pp. 9508-9514.
- ROHILA A.K., MAAN D., KUMAR A., KUMAR K. (2017) Impact of agricultural practices on environment, *Asian Journal of Microbiology, Biotechnology and Environmental Sciences*, 19(2), pp. 145-148.
- ROISMAN I.V. (2009) Inertia dominated drop collisions. II. An analytical solution of the Navier–Stokes equations for a spreading viscous film, *Physics of Fluids*, 21(5), pp. 1-11.
- SAMYN P. (2013) Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications, *Journal of Materials Science*, 48(19), pp. 6455–6498.
- SHELLER B. L., BOUSFIELD D. W. (1995) Newtonian drop impact with a solid surface, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 41(6), pp. 1357-1367.
- SCHIAFFINO S., SONIN A. A. (1997) Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers, *Physics of Fluids*, 9(11), pp. 3172-3187.
- 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, pp. 121-129.
- SHERRICK S. L., HOLT H. A., HESS F. D. (1986) Effects of adjuvants and environment during plant development on glyphosate absorption and translocation in field bindweed (*Convolvulus arvensis*). *Weed Science*, 34(6), pp. 811-816.
- SHIPINSKI J., MYERS P. S., UYEHARA O. A. (1969) A spray-droplet model for diesel combustion, *Proceedings of the institution of mechanical engineers, Conference Proceedings*, 184(10), pp. 28-35.
- ŠIKALO Š., GANIĆ E.N. (2006) Phenomena of droplet–surface interactions, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 31(2), pp. 97-110.
- SONG Y., HUANG Q., HUANG G., LIU M., CAO L., LI F., ZHAO P., CAO C. (2022) The effects of adjuvants on the wetting and deposition of insecticide solutions on hydrophobic wheat leaves, *Agronomy*, 12(9), p. 2148.
- SOWELO M. (2023) *Możliwości zastosowania rodzimych i introdukowanych w Polsce gatunków z rodzaju *Spiraea* L. (Rosaceae) na terenach zieleni miejskiej na przykładzie Poznania, (Nieopublikowana rozprawa doktorska). Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu.*
- STEWART C. L., NURSE R. E., SIKKEMA P. H. (2009) Time of day impacts postemergence weed control in corn. *Weed Technology*, 23(3), 346-355.
- STEVENS P.J.G., KIMBERLEY M. O., MURPHY D. S., POLICELLO G. A. (1993) Adhesion of spray droplets to foliage: The role of dynamic surface tension and advantages of organosilicone surfactants, *Pesticide Science*, 38(2–3), pp. 237-245.
- SZWEYKOWSKA A., SZWEYKOWSKI J. (2003) *Botanika. T 1. Morfologia*, wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, ISBN: 83-01-13946-3.
- SZWEYKOWSKA A., SZWEYKOWSKI J. (2004) *Botanika. T 2. Systematyka.*, wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, ISBN: 83-01-13945-5.

- TADRIST L., JULIO K., SAUDREAU M., DE LANGRE E. (2015) Leaf flutter by torsional galloping: experiments and model, *Journal of Fluids and Structures*, 56, pp. 1-10.
- TANAKAMARU S., TAKEHANA T., KIMURA K. (1998) Effect of Rainfall Exposure on Leaf Wettability in Near-Isogenic Barley Lines with Different Leaf Wax Content., *Journal of Agricultural Meteorology*, 54(2), pp. 155-160.
- TAŞTAN K., YILDIRIM N. (2014) Effects of Froude, Reynolds, and Weber numbers on an air-entraining vortex, *Journal of Hydraulic Research*, 52(3), pp. 421-425.
- TAYLOR M., URQUHART A. J., ZELZER M., DAVIES M. C., ALEXANDER M. R. (2007) Picoliter water contact angle measurement on polymers. *Langmuir*, 23(13), pp. 6875-6878.
- TAYLOR P. (2011) The wetting of leaf surfaces, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16(4), pp. 326-334.
- TELLAECHE A., BURGOSARTIZU X. P., PAJARES G., RIBEIRO A., FERNÁNDEZ-QUINTANILLA C. (2008) A new vision-based approach to differential spraying in precision agriculture, *Computers and Electronics in Agriculture*, 60(2), pp. 144-155.
- THOMAS G., KAY W. T., FONES H. N. (2024). Life on a leaf: the epiphyte to pathogen continuum and interplay in the phyllosphere. *BMC biology*, 22(1), p.168.
- THORODDSEN S.T., ETOH T.G., TAKEHARA, K. (2003) Air entrapment under an impacting drop, *Journal of Fluid Mechanics*, 478, pp. 125-134.
- THORODDSEN S.T., ETOH T. G., TAKEHARA K., OOTSUKA N., HATSUKI Y. (2005a) The air bubble entrapped under a drop impacting on a solid surface, *Journal of Fluid Mechanics*, 545, pp. 203-212.
- THORODDSEN S. T., TAKEHARA K., ETOH T. G. (2005b) The coalescence speed of a pendent and a sessile drop, *Journal of Fluid Mechanics*, 527, pp. 85-114.
- TIE J., GAO M., HUANG Y., LI K., WANG H. (2023) Factors influencing wettability and surface/interface mechanics of plant surfaces: a review. *Frontiers in Materials*, 10, 1311735, 18 ss.
- TILMAN D., FARGIONE J., WOLFF B., D'ANTONIO C., DOBSON A., HOWARTH R., SCHINDLER D., SCHLESINGER W. H., SIMBERLOFF D., SWACKHAMER D. (2001) Forecasting agriculturally driven global environmental change, *Science*, 292(5515), pp. 281-284.
- 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, p. 746.
- VAN DAM D.B., LE CLERC C., DIRKJAN B. (2004) Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate, *Physics of Fluids* 16(9), pp. 3403-3414.
- VAN OSS C. J., GOOD R. J., CHAUDHURY M. K. (1986) The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2), pp. 378-390.
- VAN OSS C. J., GOOD R. J., CHAUDHURY M.K. (1988) Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir*, 4(4), pp. 884-891.
- WANG H., SHI H., LI Y., WANG Y. (2014) The effects of leaf roughness, surface free energy and work of adhesion on leaf water drop adhesion. *PLoS one*, 9(9), pp. 1-10.
- WANG L. F., DAI Z. D. (2016) Effects of the natural microstructures on the wettability of leaf surfaces, *Biosurface and Biotribology*, 2(2), pp. 70-74.
- WENZEL R. N. (1936) Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), pp. 988-994.
- WENZEL R. N. (1949) Surface Roughness and Contact Angle., *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(9), pp. 1466-1467.
- WERKER E. (2000) Trichome diversity and development, *Advances in Botanical Research*, 31, pp. 1-35.

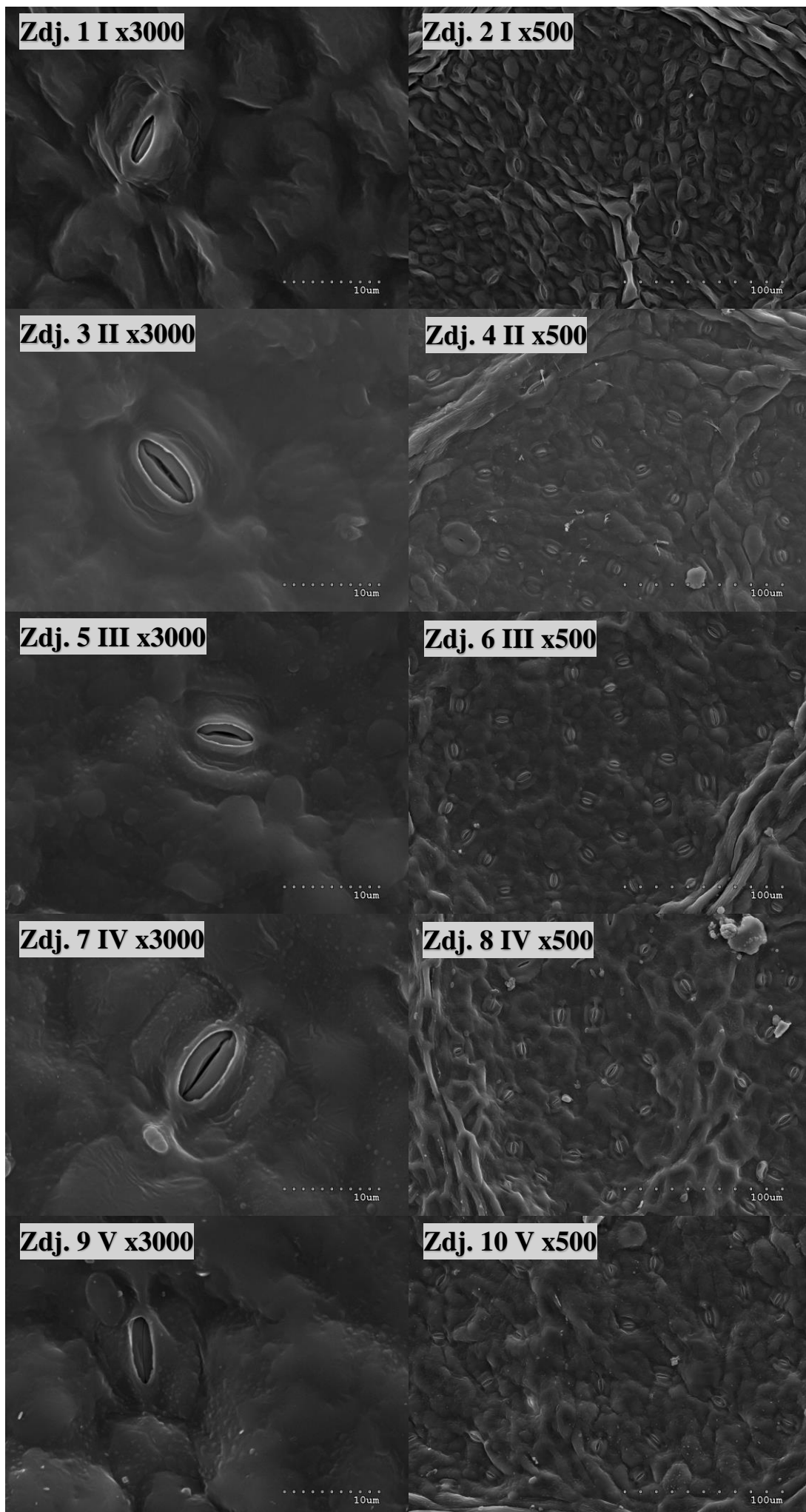
- WILDEMAN S., VISSER C. W., SUN C., LOHSE D. (2016) On the spreading of impacting drops, *Journal of Fluid Mechanics*, 805, pp. 636-655.
- WILKINSON R. E., MAYEUX H. S. (1987) Composition of epicuticular wax on isocoma leaves, *Botanical gazette*, 148(1), pp. 12-16.
- WILLOUGHBY I. H., STOKES V. J. (2015) Mixture B new formulation adjuvant increases the rainfastness and hence effectiveness of glyphosate for rhododendron control, *Forestry*, 88(2), pp. 172-179.
- WOLANSKY, G., MARMUR, A. (1998) The Actual Contact Angle on a Heterogeneous Rough Surface in Three Dimensions, *Langmuir*, 14(18), pp. 5292-5297.
- WORINGHTON A.M. (1894) *The splash of a drop*, wyd. Society for Promoting Christian Knowledge, Londyn.
- WORTMANN G. B. (1965). Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Blattoberfläche und deren Veränderung durch Pflanzenschutzmittel, *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten (Pflanzenpathologie) und Pflanzenschutz*, pp. 641-670.
- WOŹNICA Z., NALEWAJA J. D., MESSERSMITH C. G., MILKOWSKI P. (2003) Quinclorac efficacy as affected by adjuvants and spray carrier water, *Weed Technology*, 17(3), pp. 582-588.
- WOŹNICA Z. (2012) *Herbologia. Podstawy biologii ekologii i zwalczania chwastów*, wyd. Powszechnie Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, ISBN: 978-83-09-01137-8.
- XU L., ZHU H., OZKAN H. E., THISTLE H. W. (2010) 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), pp. 58-67.
- XU L., ZHU H., OZKAN H. E., BAGLEY W. E., KRAUSE C. R. (2011). Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants. *Pest Management Science*, 67(7), pp. 842-851.
- XU M., LI X., RISEMAN A., FROSTAD J. M. (2021) Quantifying the effect of extensional rheology on the retention of agricultural sprays, *Physics and Fluids*, 33, pp. 032107.
- 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), pp. 199-210.
- YARIN A. L. (2006) Drop impact dynamics: splashing, spreading, receding, bouncing..., *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38(1), pp. 159-192.
- YOUNG T. (1805) An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95(3), pp. 65–87.
- 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), pp. 324-334.
- 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), pp. 39-49.
- ZABKIEWICZ J.A., COUPLAND D., EDE F. (1988) Effects of surfactants on droplet spreading and drying rates in relation to foliar uptake, *Pesticide Formulations*, 7, pp. 77-89.
- ZABKIEWICZ J.A. (2003) Foliar interactions and uptake of agrichemical formulations – present limits and future potential. pp. 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, ISBN: 3-527-30540-8.
- ZABKIEWICZ J.A. (2007) Spray formulation efficacy—holistic and futuristic perspectives, *Crop Protection*, 26(3), pp. 312-319.

- ZABKIEWICZ J.A., PETHIYAGODA R., FORSTER W. A., VAN LEEUWEN R., MORONEY T. J., MCCUE S. W. (2020) Simulating spray droplet impaction outcomes: comparison with experimental data, *Pest Management Science*, 76(10), pp. 3469-3476.
- 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), pp. 11560-11568.
- 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), p. 2094, 16 ss.
- 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), pp. 829-838.
- ZISMAN W.A. (1964) Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, 1, pp. 1-51.
- ŻENKIEWICZ M. (2005) Wettability and surface free energy of a radiation-modified polyethylene film, *Polimery*, 50(5), pp. 365-370.

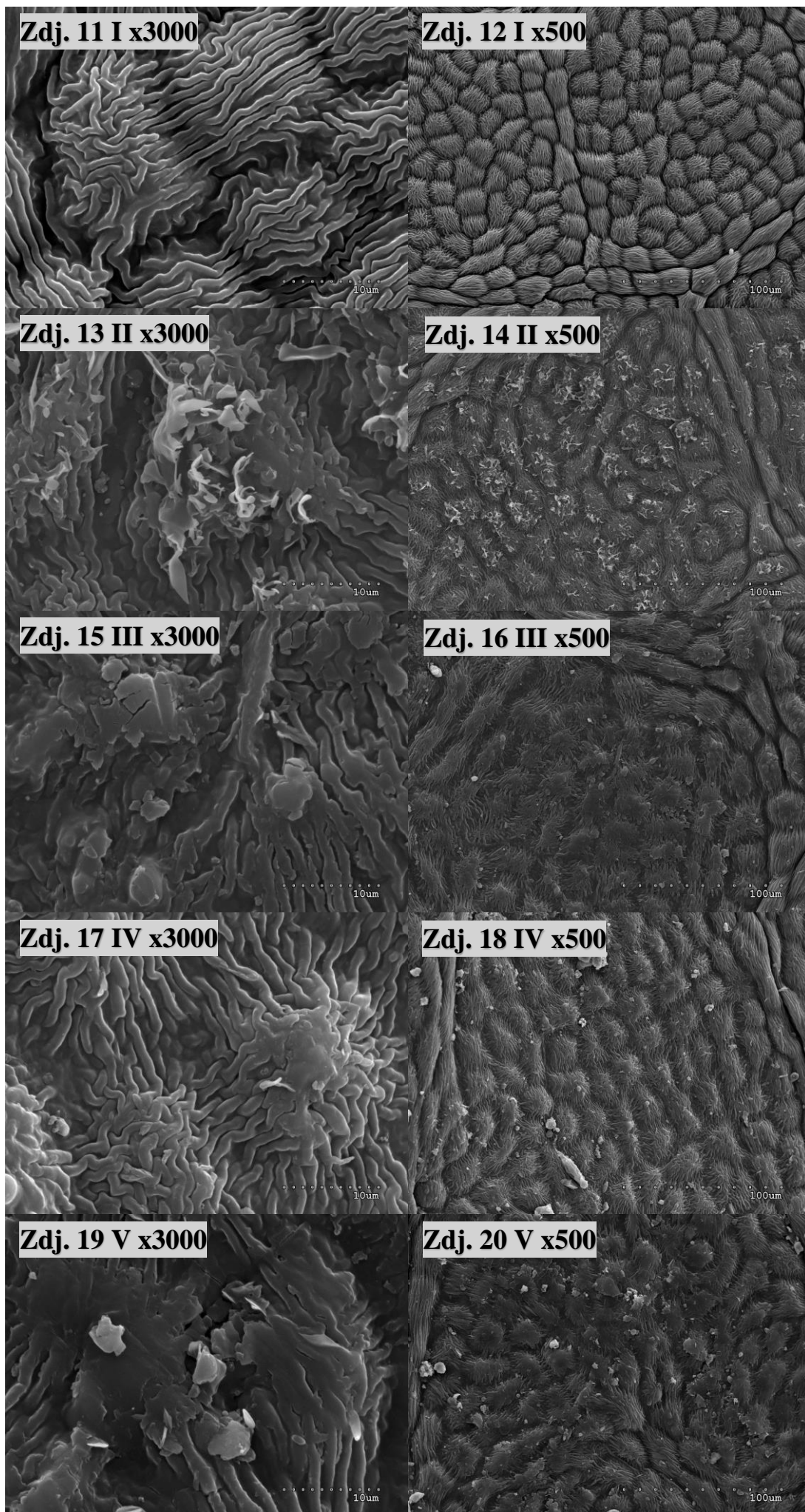
11. ZAŁĄCZNIKI

1) Wykonano zdjęcia powierzchni z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym. Poniżej znajdują się zdjęcia wybranych dwóch powiększeń, opis zdjęć (zdj. 1-240) przygotowano w następujący sposób:

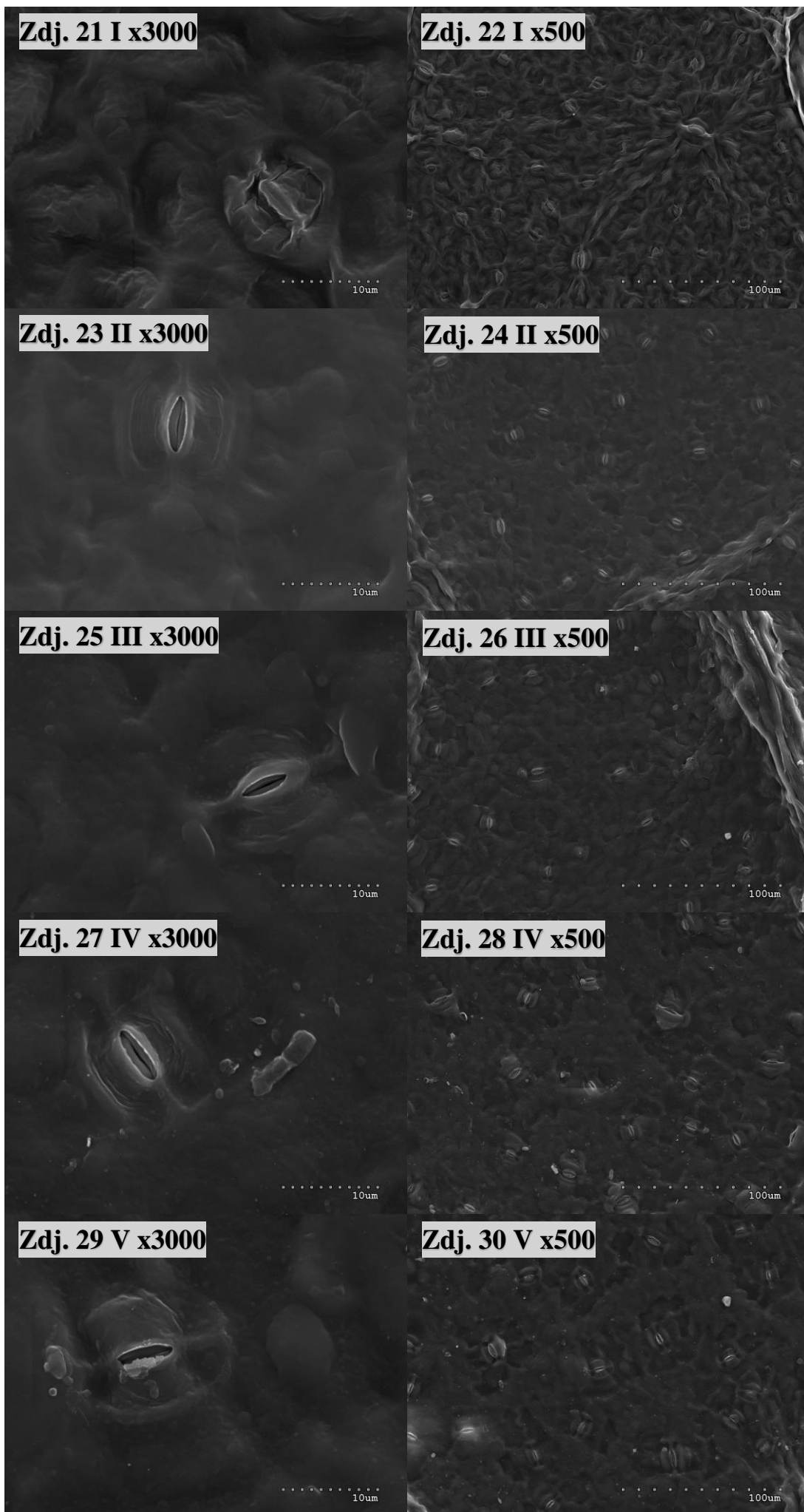
- a) pierwsza liczba określa numer zdjęcia,
- b) cyfry rzymskie oznaczają datę pobrania materiału roślinnego:
 - a. I – 10.05.2022, II – 21.05.2022, III – 06.07.2022, IV – 31.08.2022 oraz V – 11.10.2022
(dla gatunków: *Acer circinatum*, *Acer griseum*, *Acer platanoides*)
 - b. I – 11.05.2022, II – 03.06.2022, III – 13.07.2022, IV – 07.09.2022 oraz V – 17.10.2022
(dla gatunków: *Castanea sativa*, *Fagus sylvatica*, *Quercus robur*)
- c) 3000x oraz 500x oznaczają wielkość powiększenia,
- d) oznaczenia gatunku, stanowiska oraz strony blaszki liściowej znajdują się w opisach słownych na dole każdej strony.



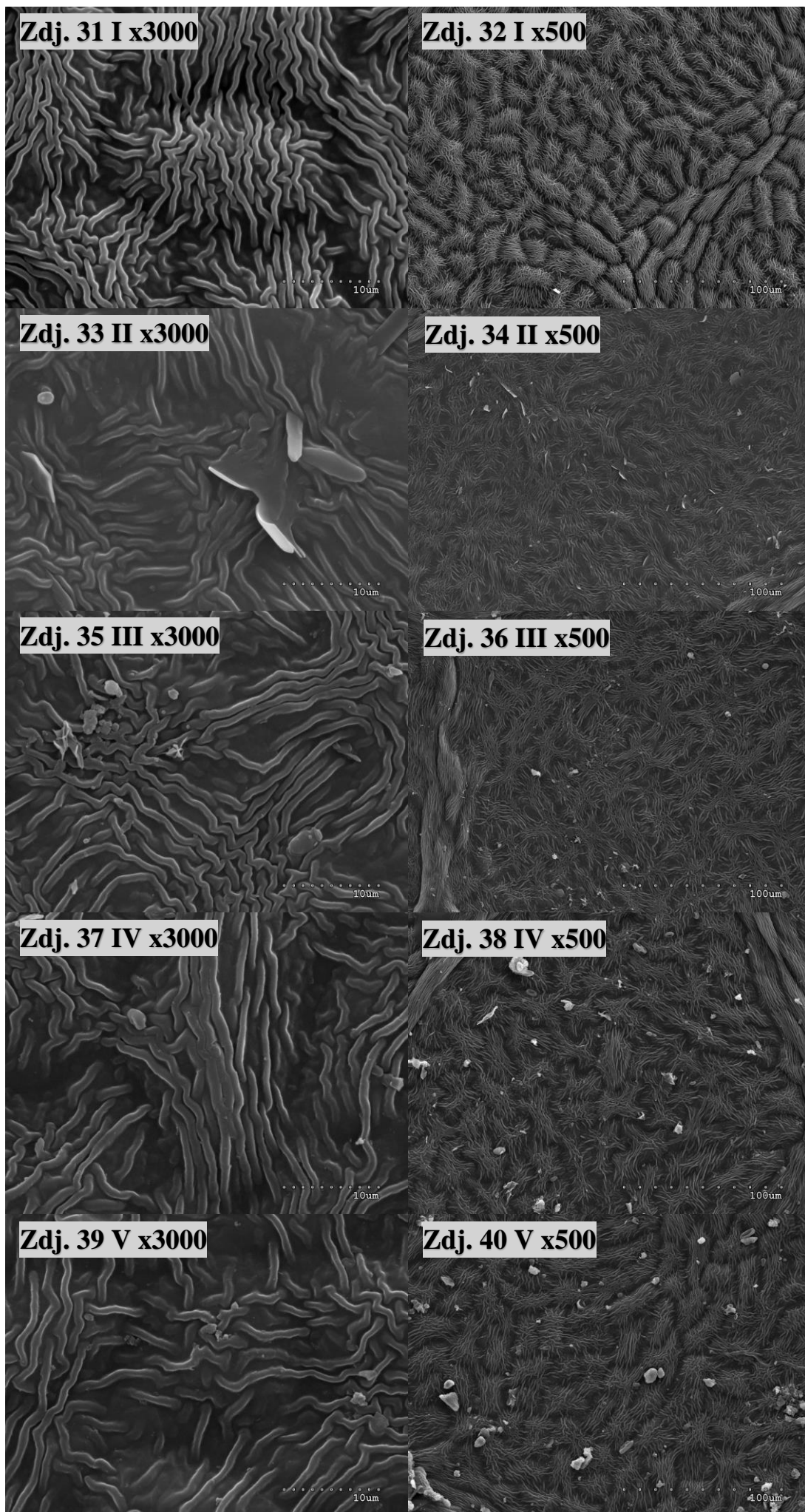
Zdj. 1-10. *Acer platanoides* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona odosiowa liścia



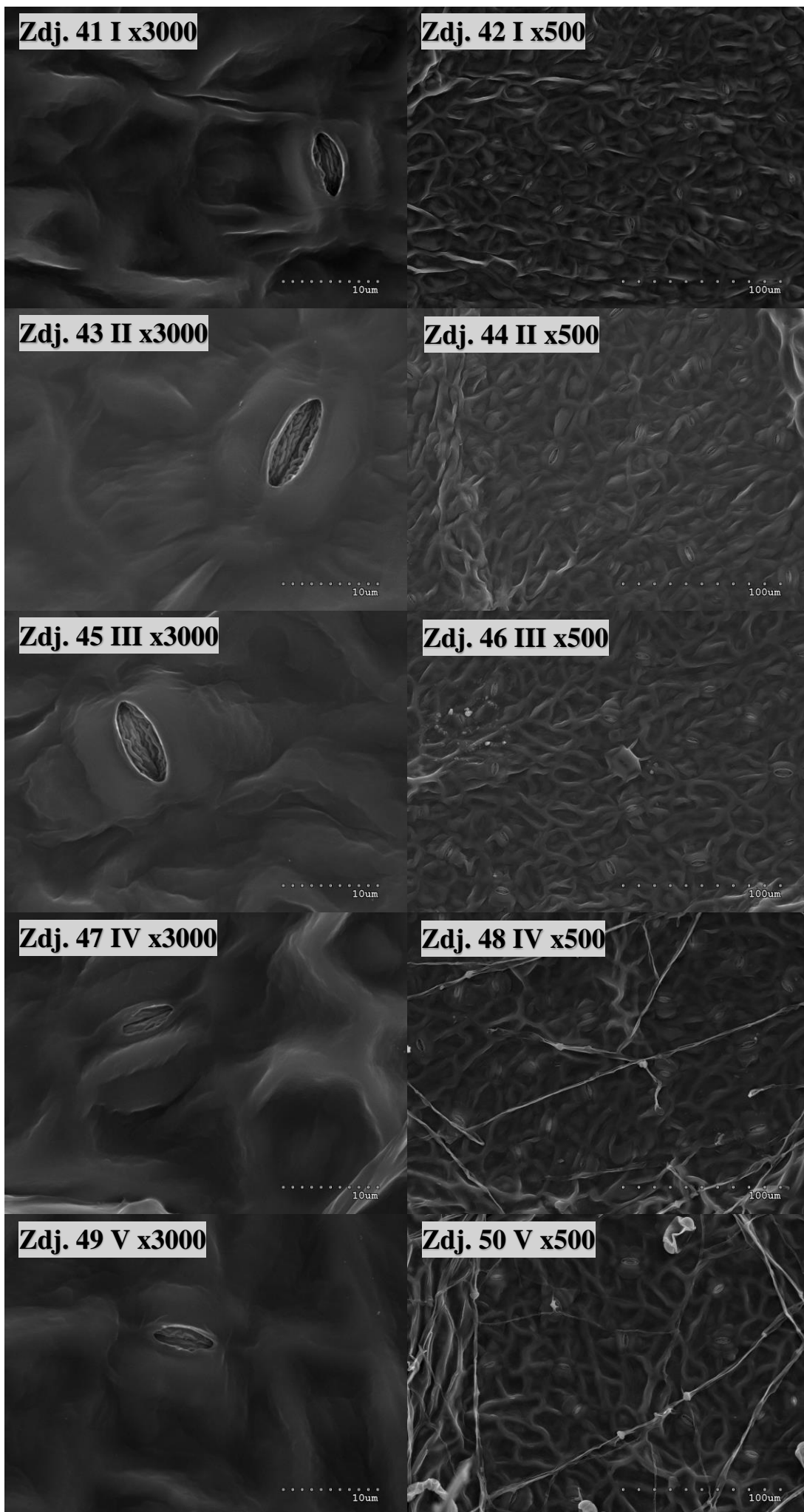
Zdj. 11-20. *Acer platanoides* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona doosiowa liścia



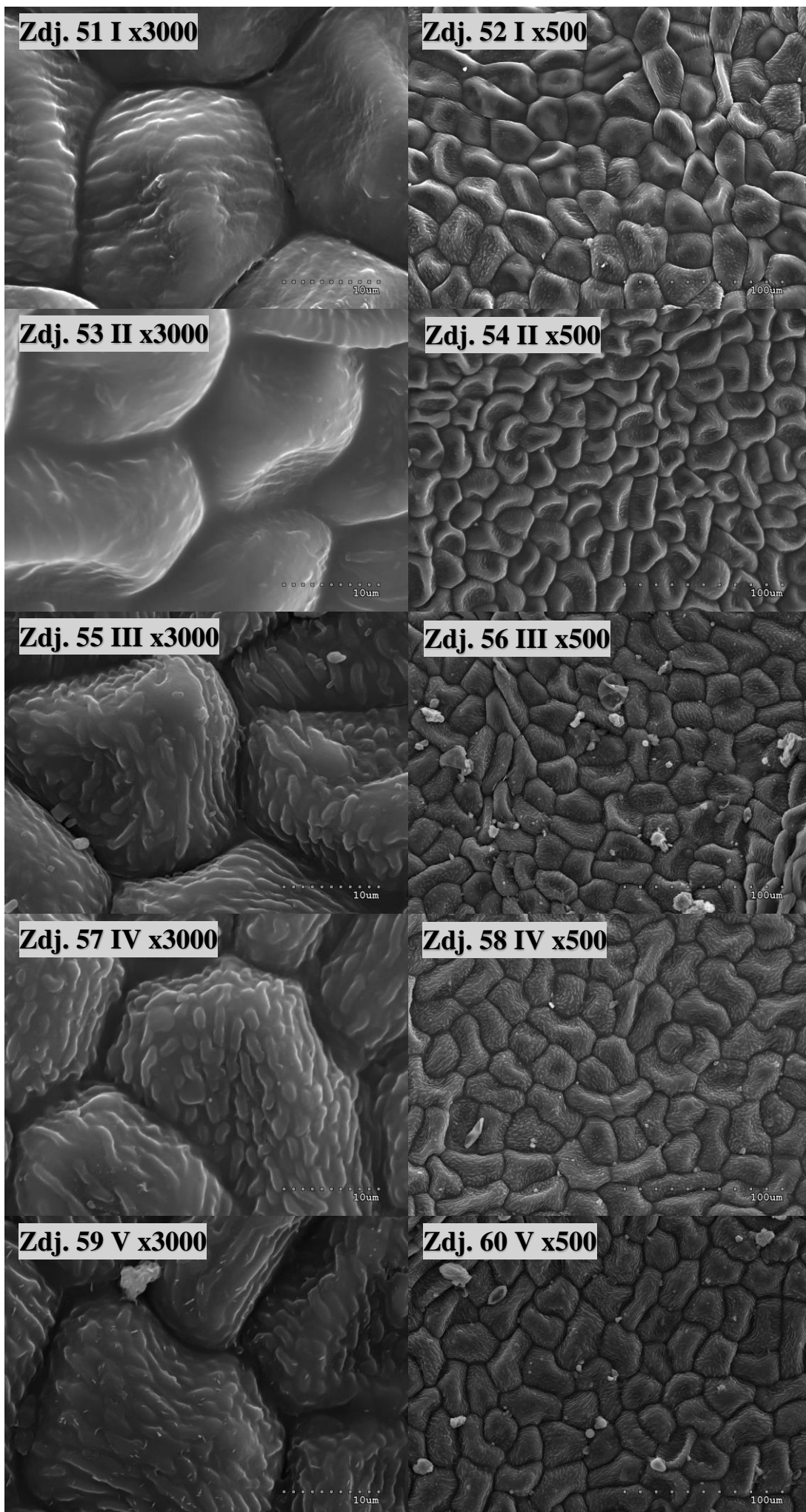
Zdj. 21-30. *Acer platanoides* w pięciu terminach na stanowisku zacienionym, strona odosiowa liścia



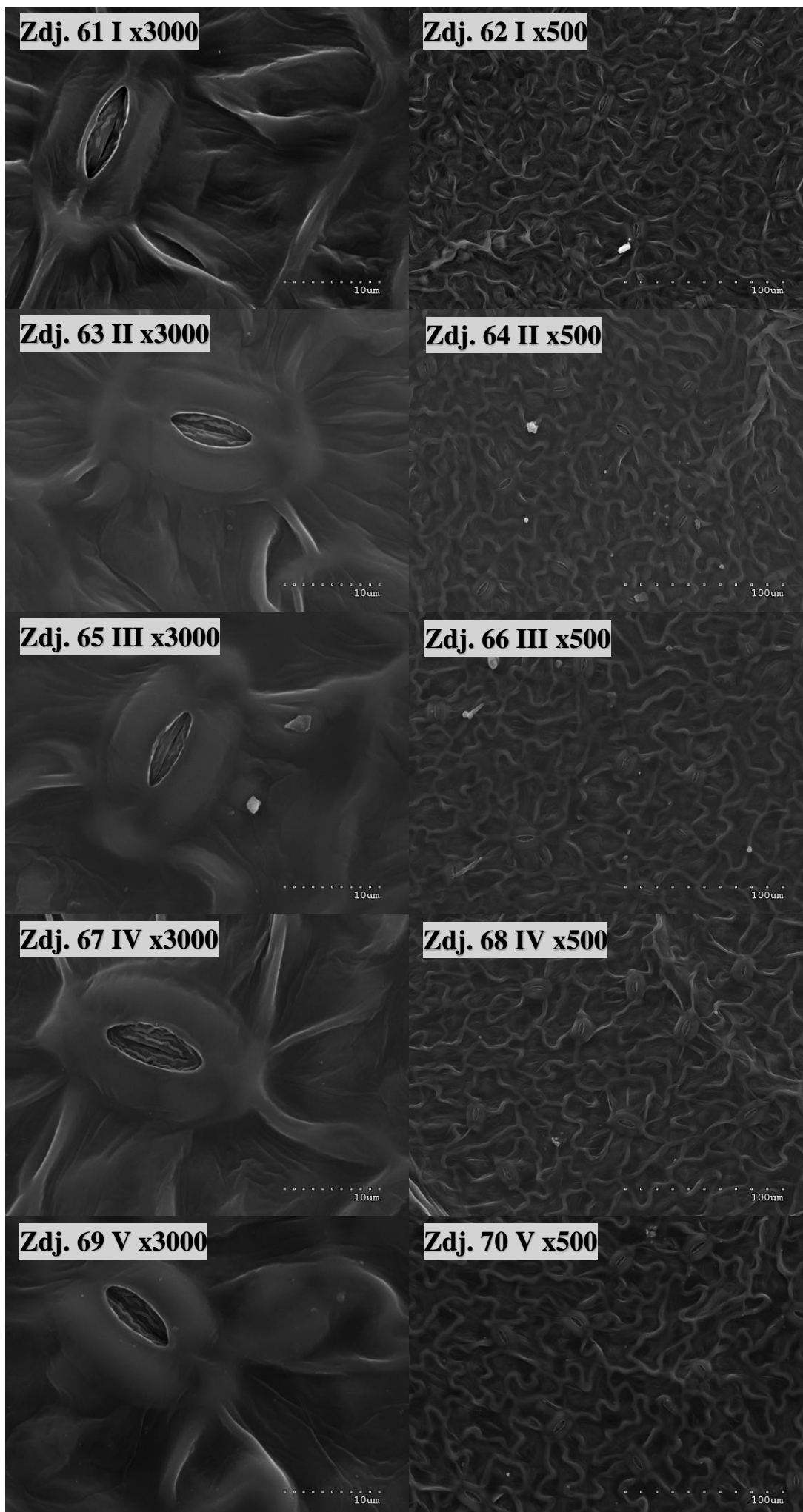
Zdj. 31-40. *Acer platanoides* w pięciu terminach na stanowisku zacienionym, strona doosiowa liścia



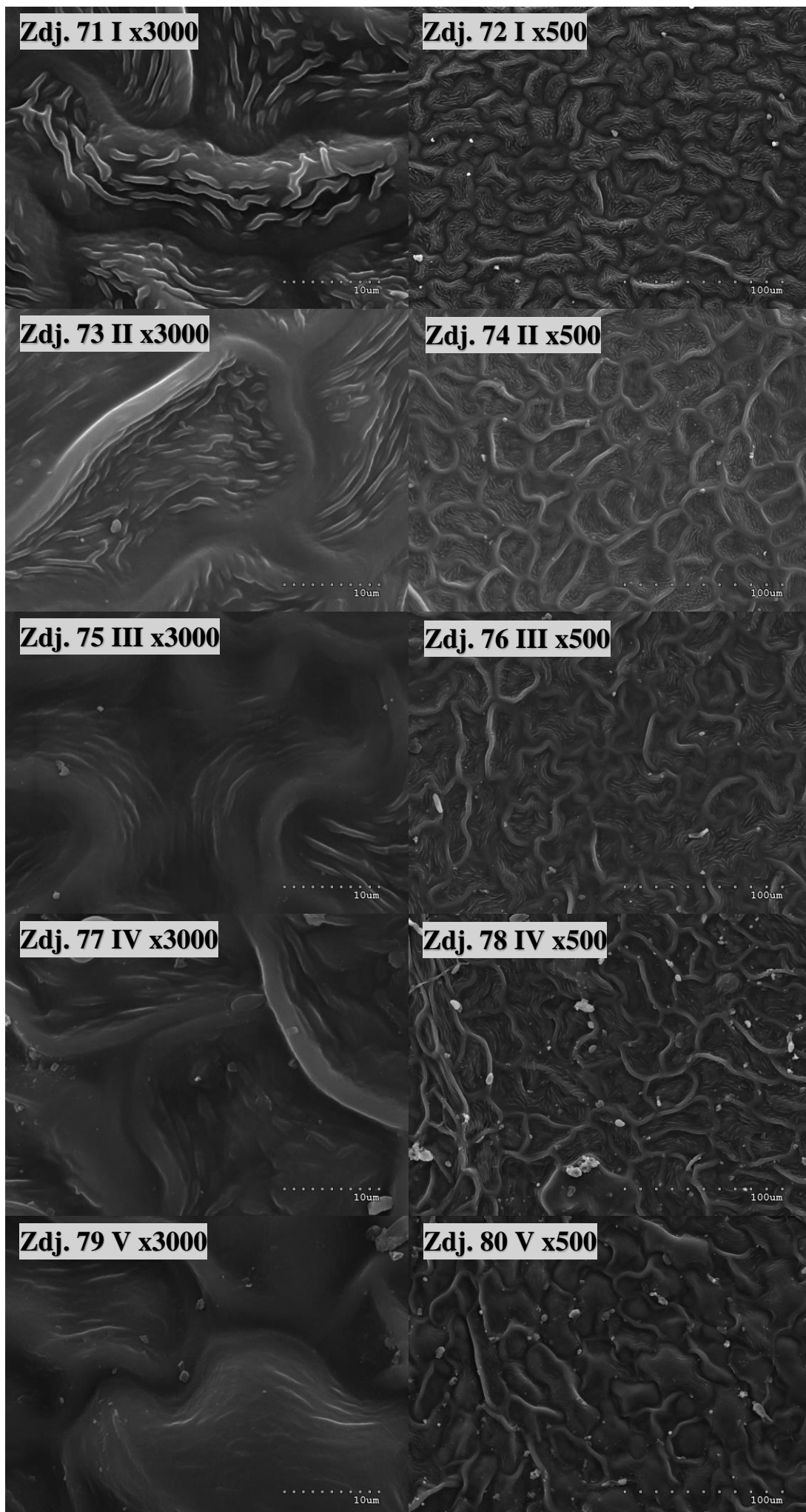
Zdj. 41-50. *Acer circinatum* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona odosiowa liścia



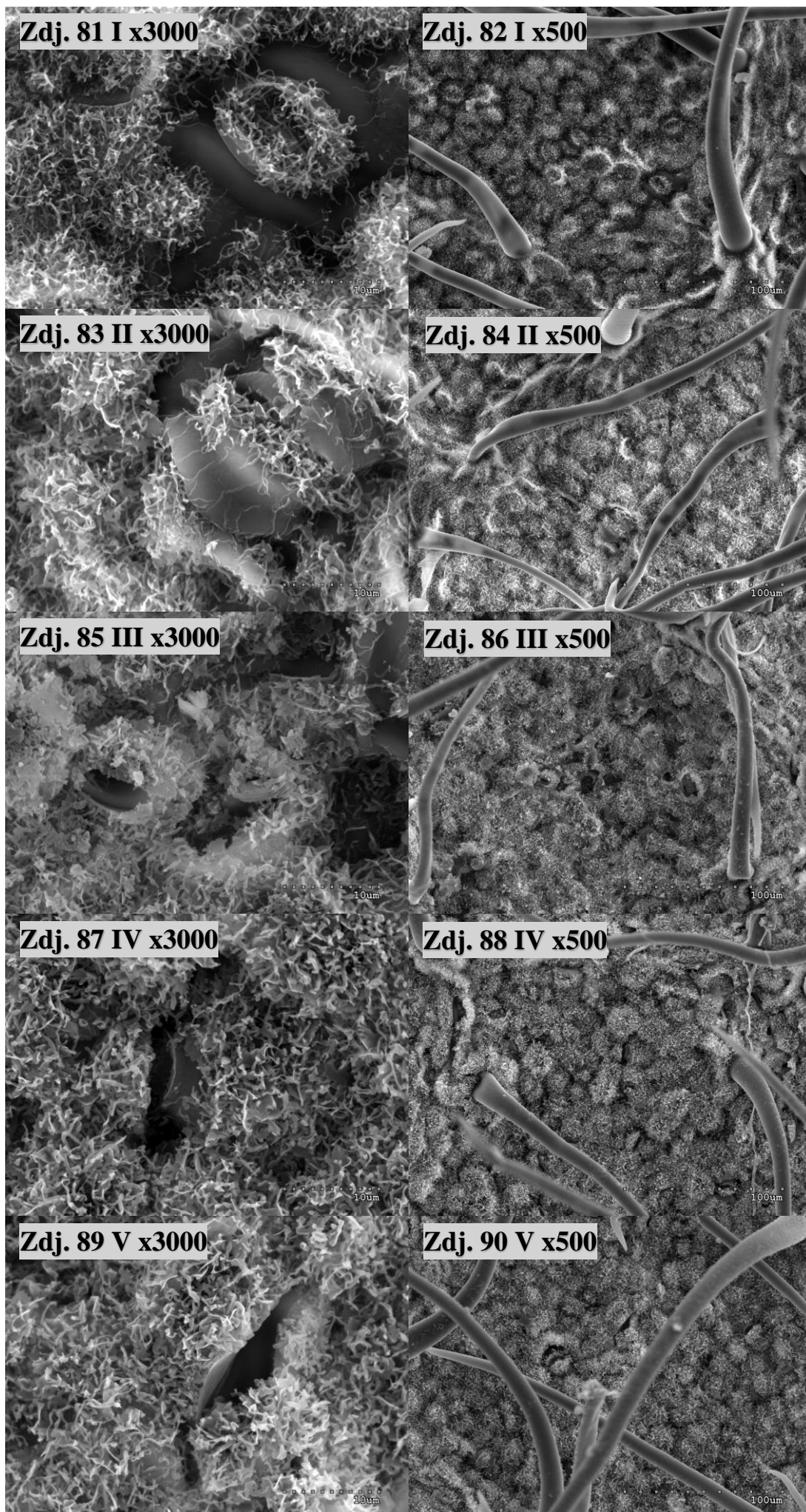
Zdj. 51-60. *Acer circinatum* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona doosiowa liścia



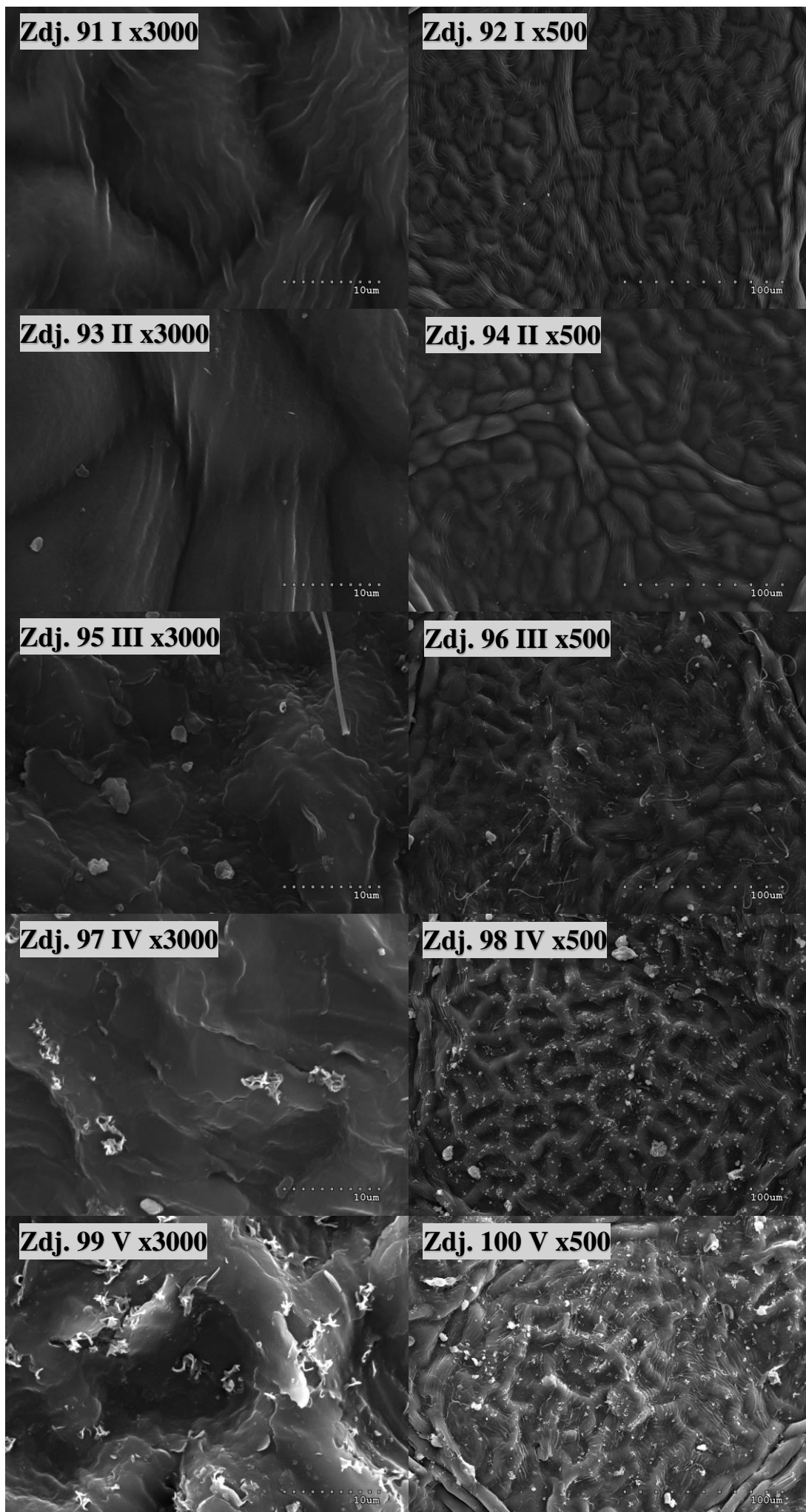
Zdj. 61-70. *Acer circinatum* w pięciu terminach na stanowisku zacienionym, strona odosiowa liścia



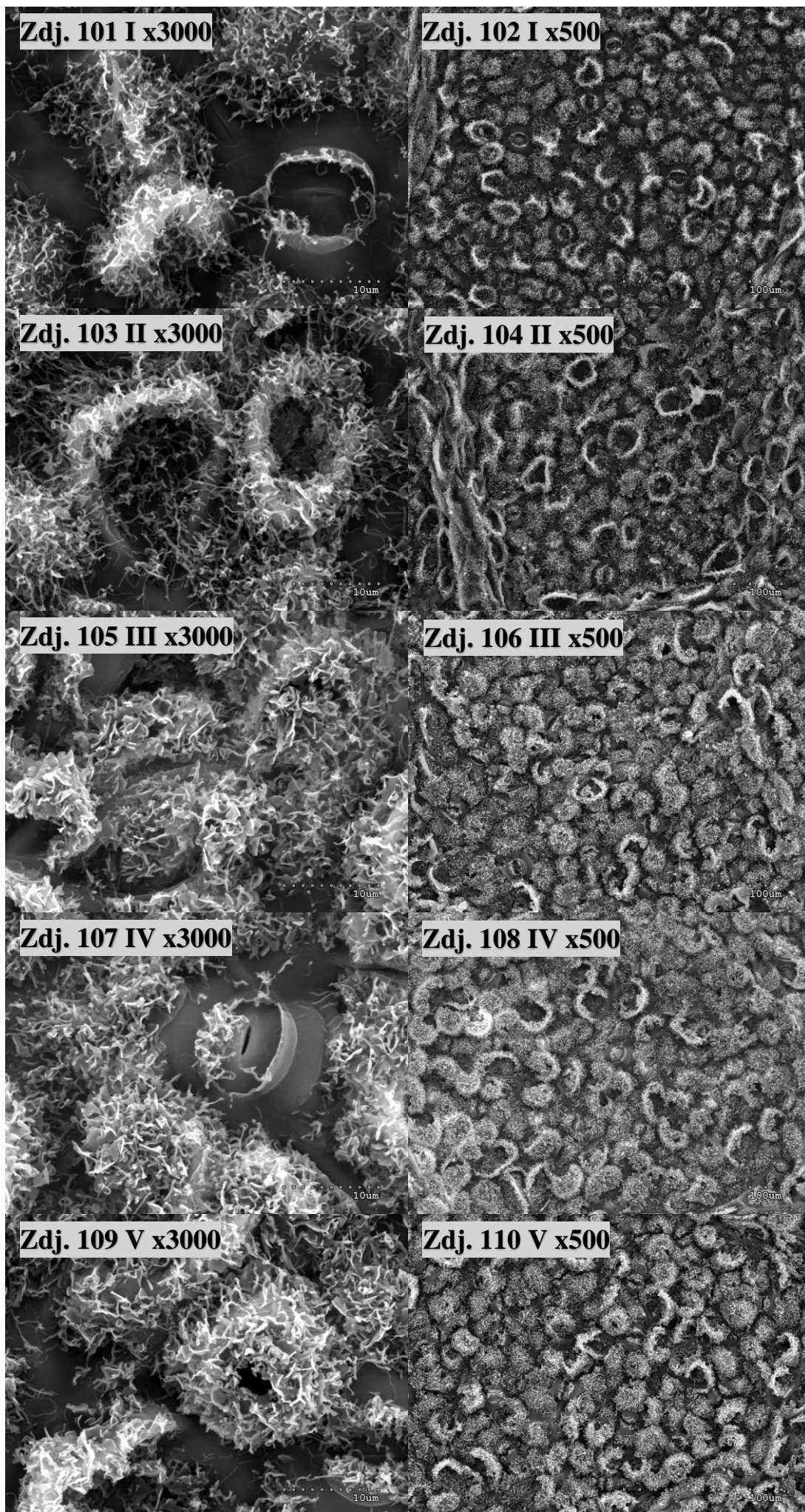
Zdj. 71-80. *Acer circinatum* w pięciu terminach na stanowisku zaciemnionym, strona doosiowa liścia



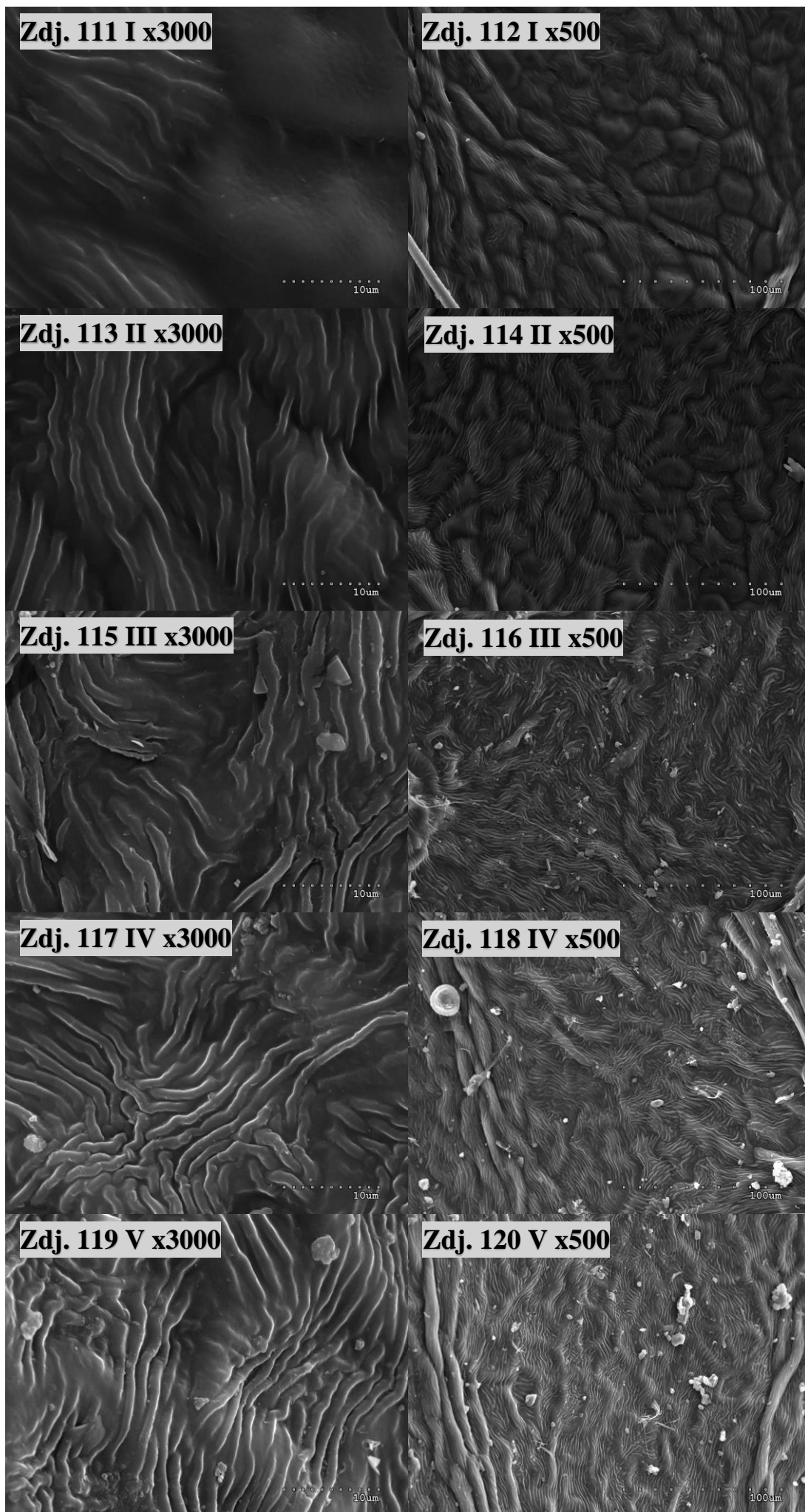
Zdj. 81-90. *Acer griseum* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona odosiowa liścia



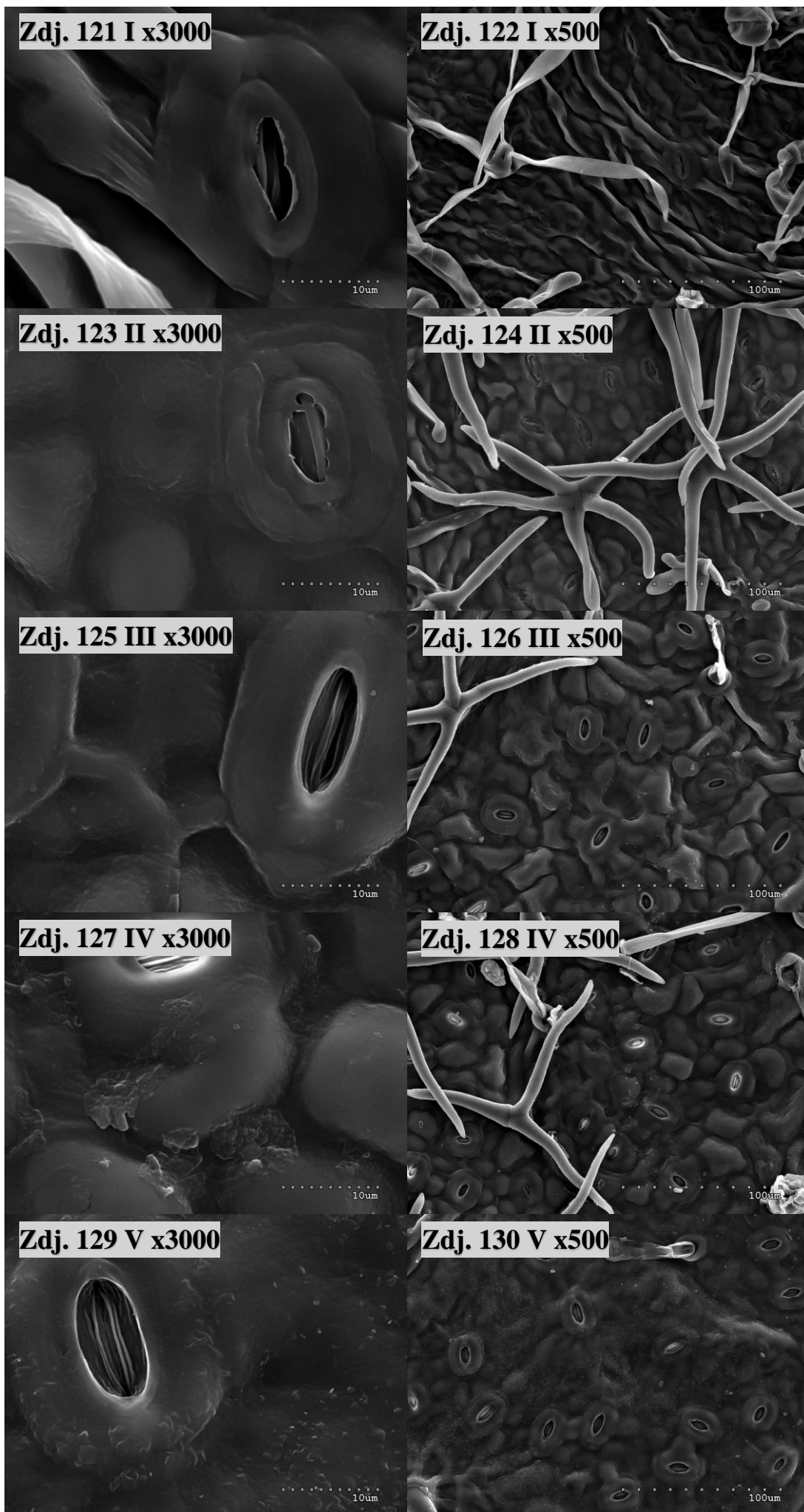
Zdj. 91-100. *Acer griseum* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona doosiowa liścia



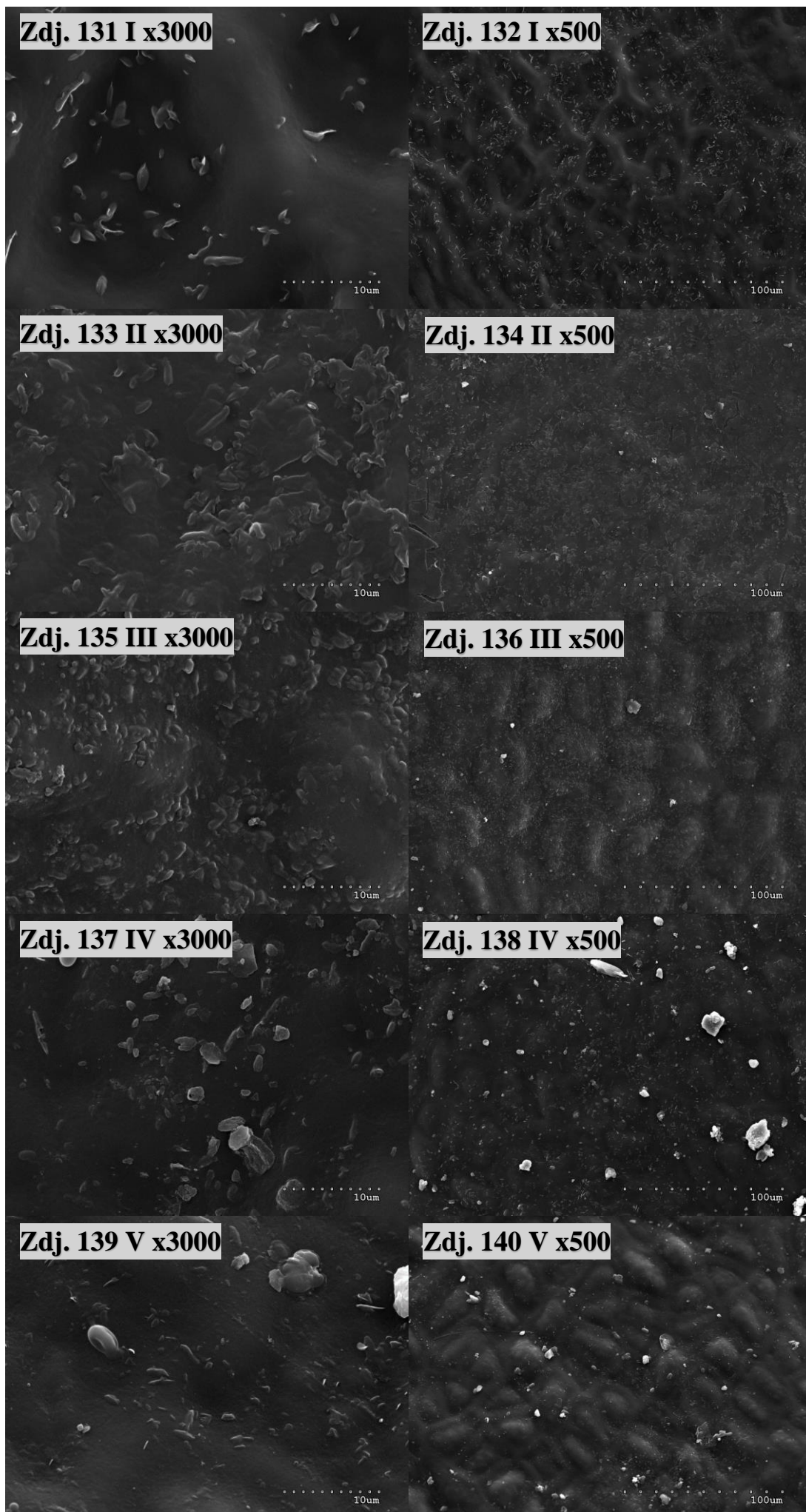
Zdj. 101-110. *Acer griseum* w pięciu terminach na stanowisku zaciemnionym, strona odosiowa liścia



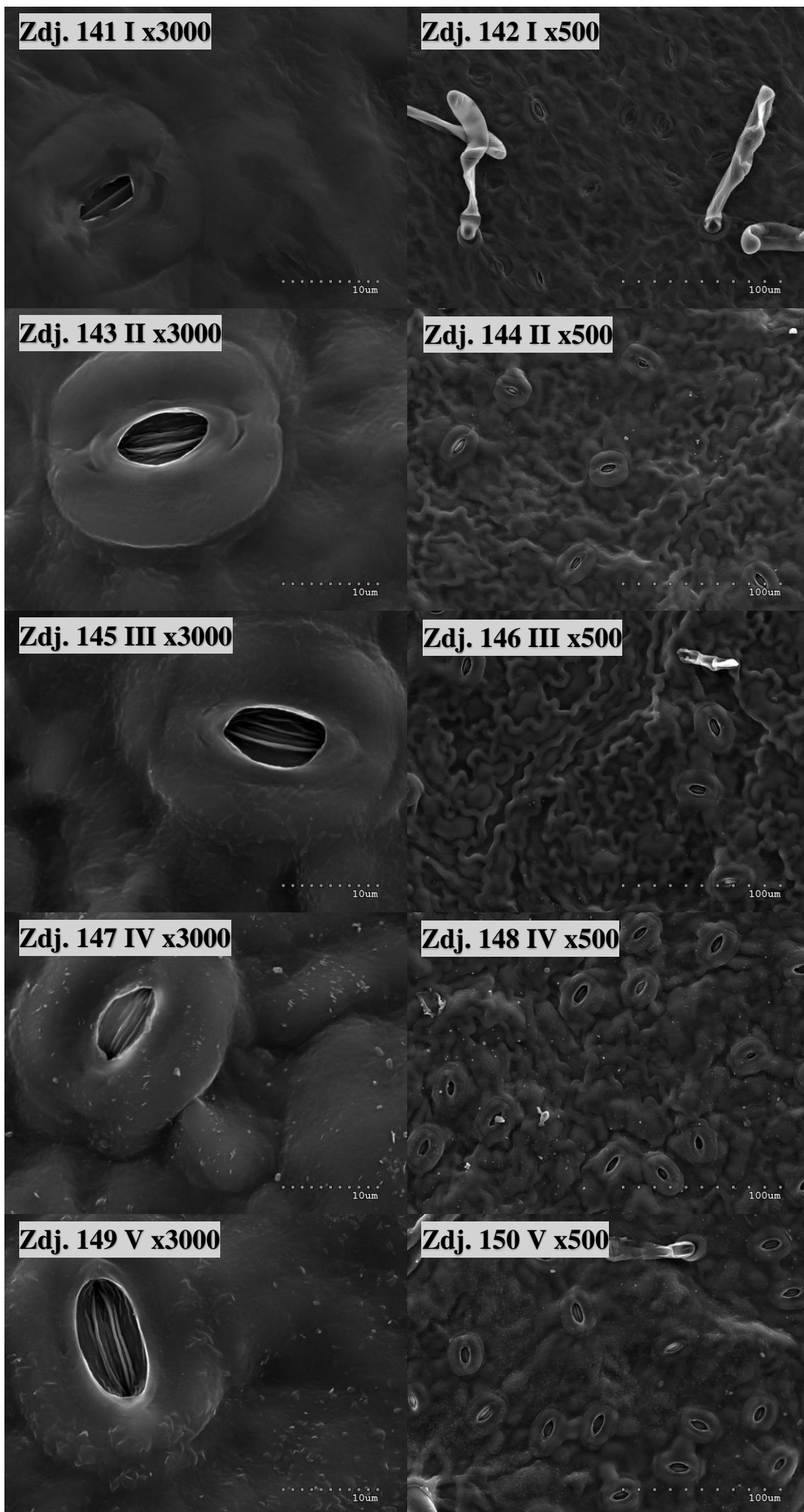
Zdj. 111-120. *Acer griseum* w pięciu terminach na stanowisku zaciemnionym, strona doosiowa liścia



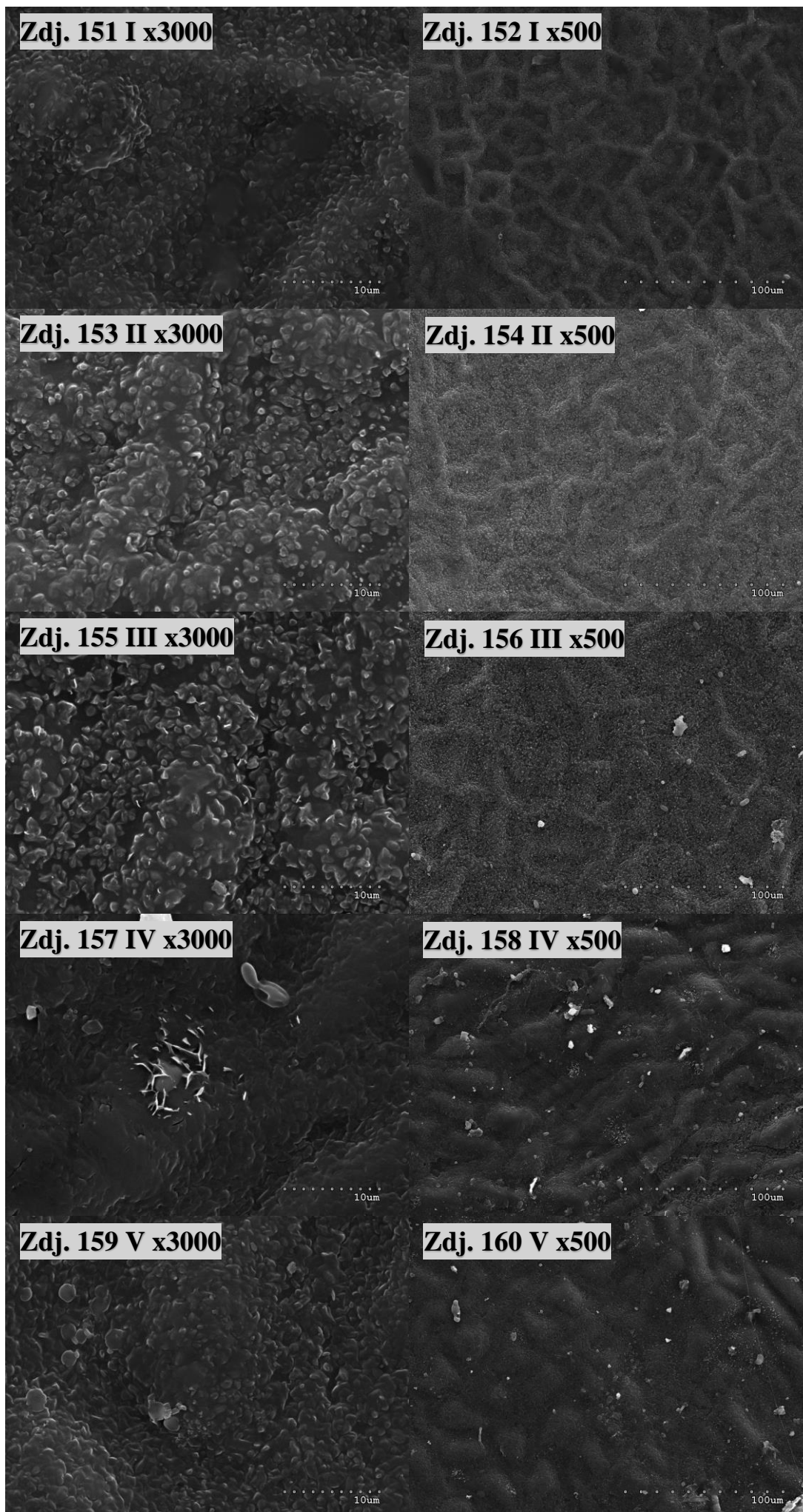
Zdj. 121-130. *Castanea sativa* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona odosiowa liścia



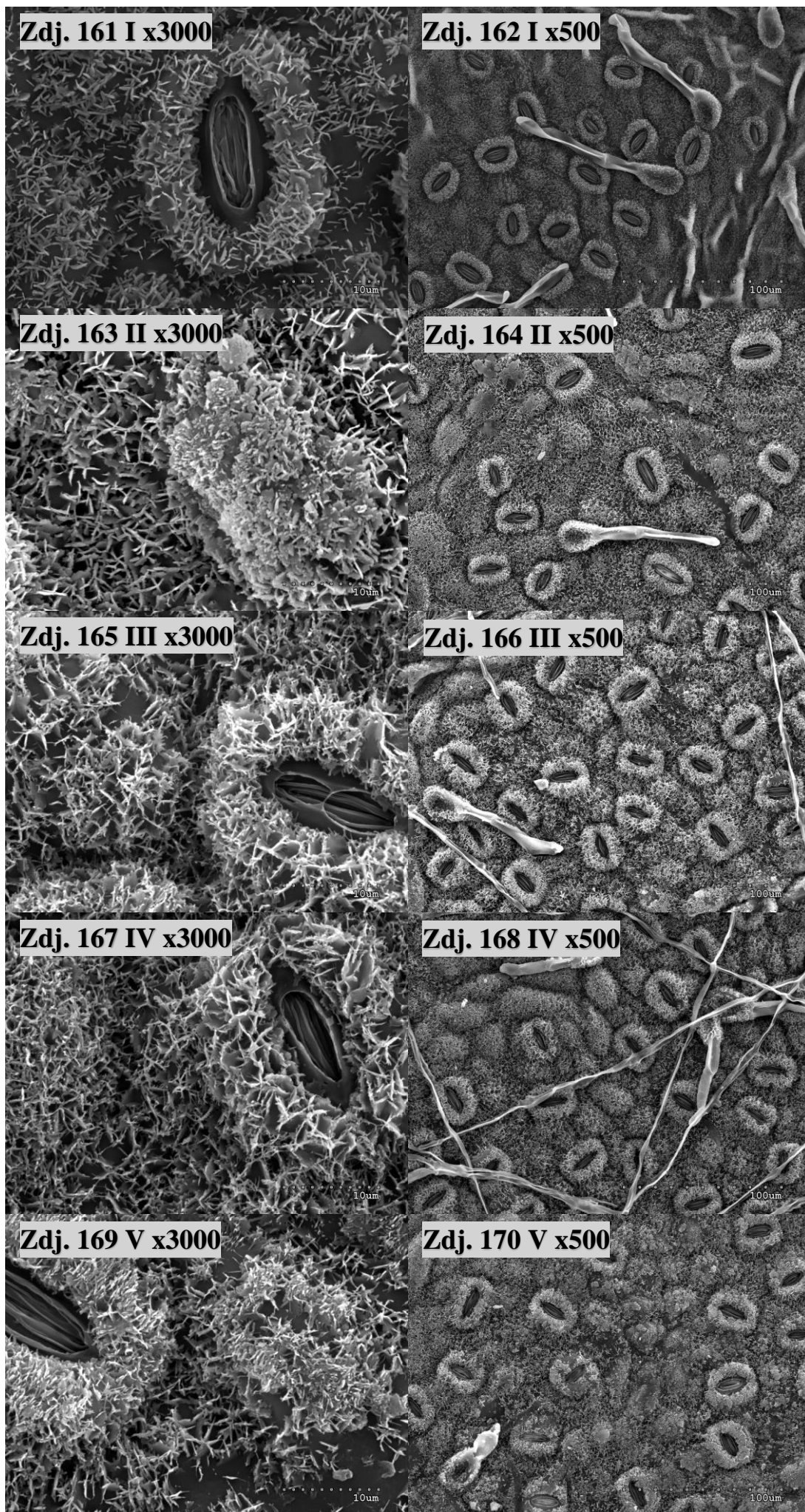
Zdj. 131-140. *Castanea sativa* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona doosiowa liścia



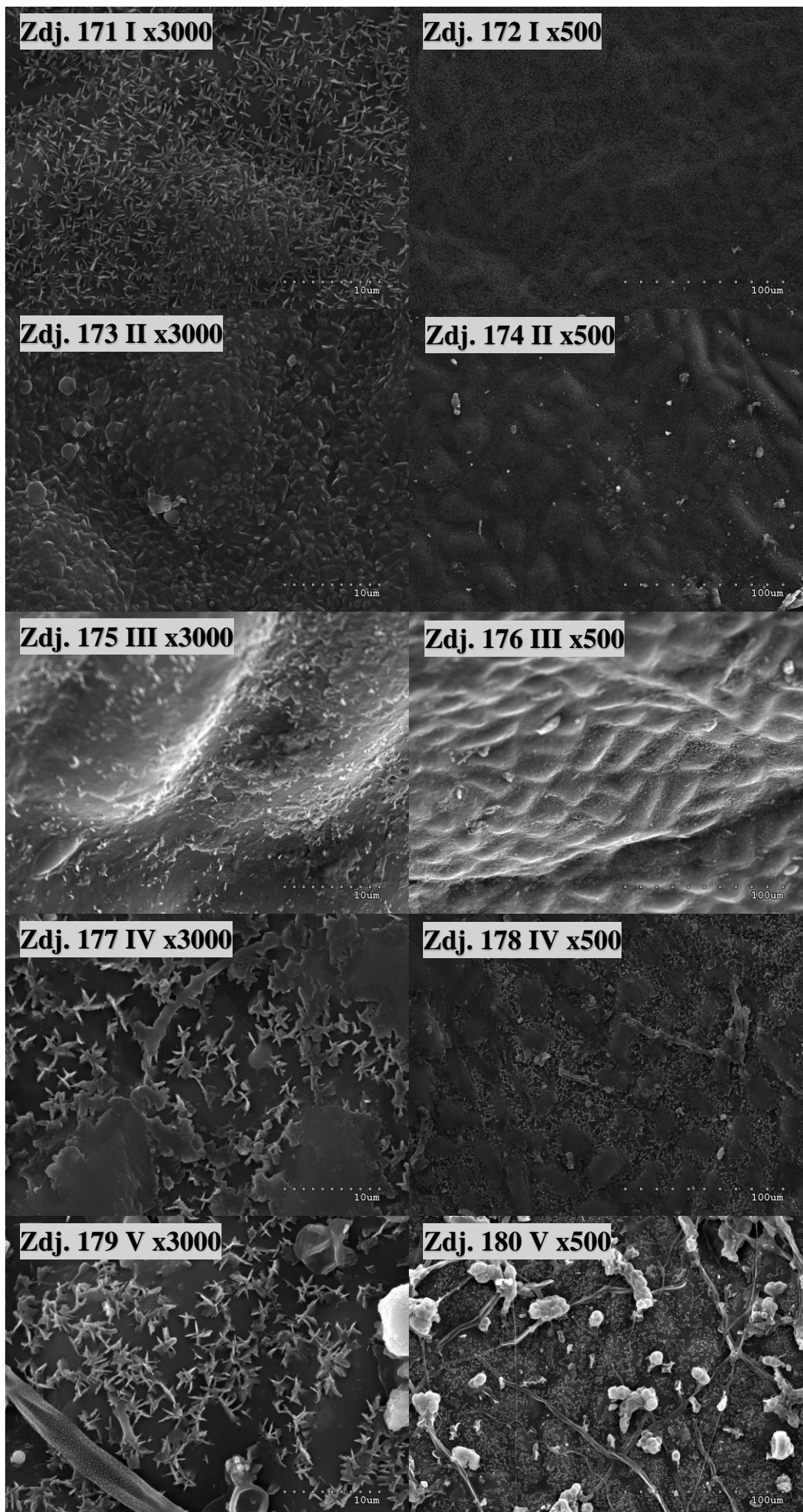
Zdj. 141-150. *Castanea sativa* w pięciu terminach na stanowisku zaciemnionym, strona odosiowa liścia



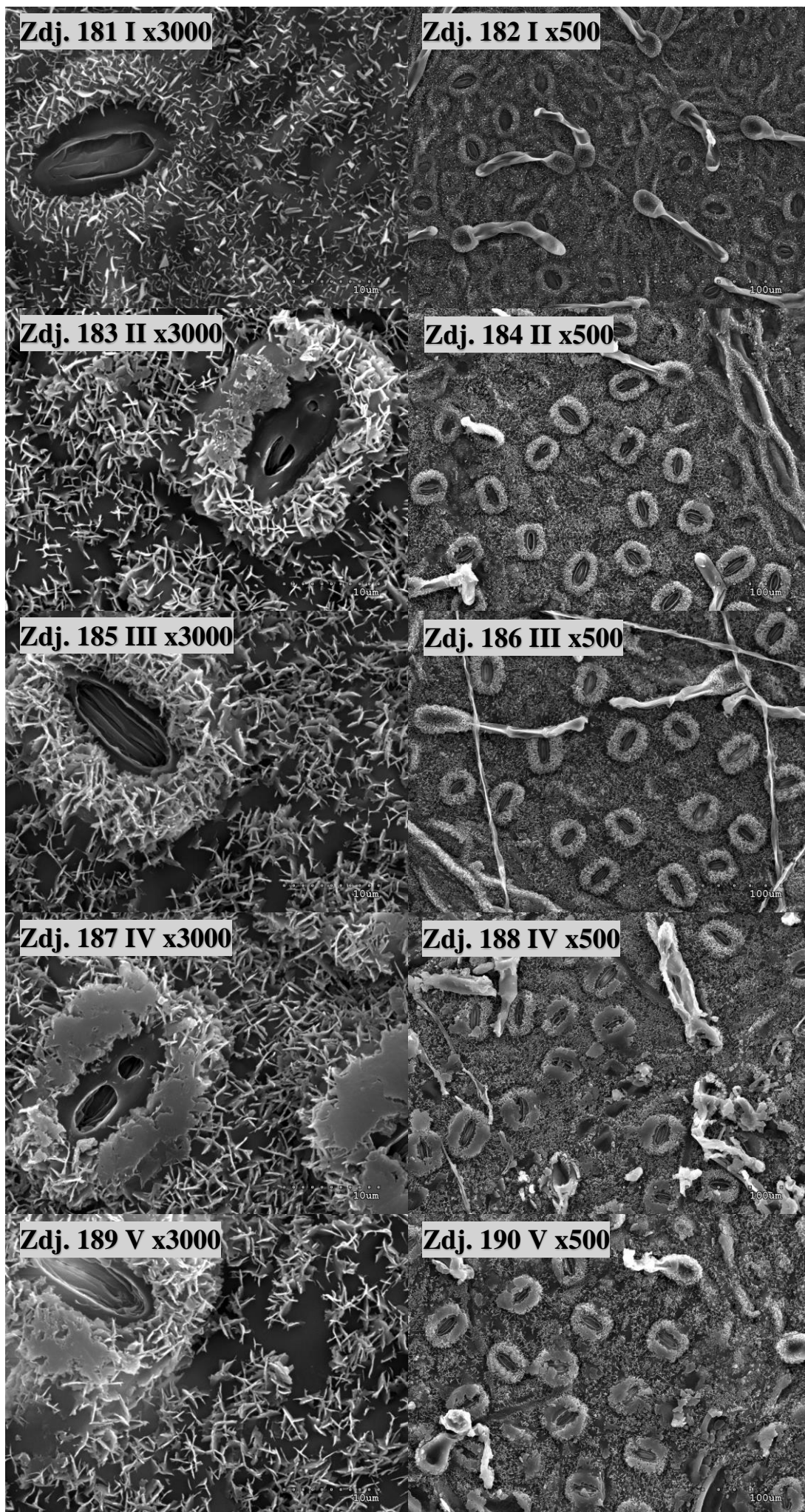
Zdj. 151-160. *Castanea sativa* w pięciu terminach na stanowisku zaciemnionym, strona doosiowa liścia



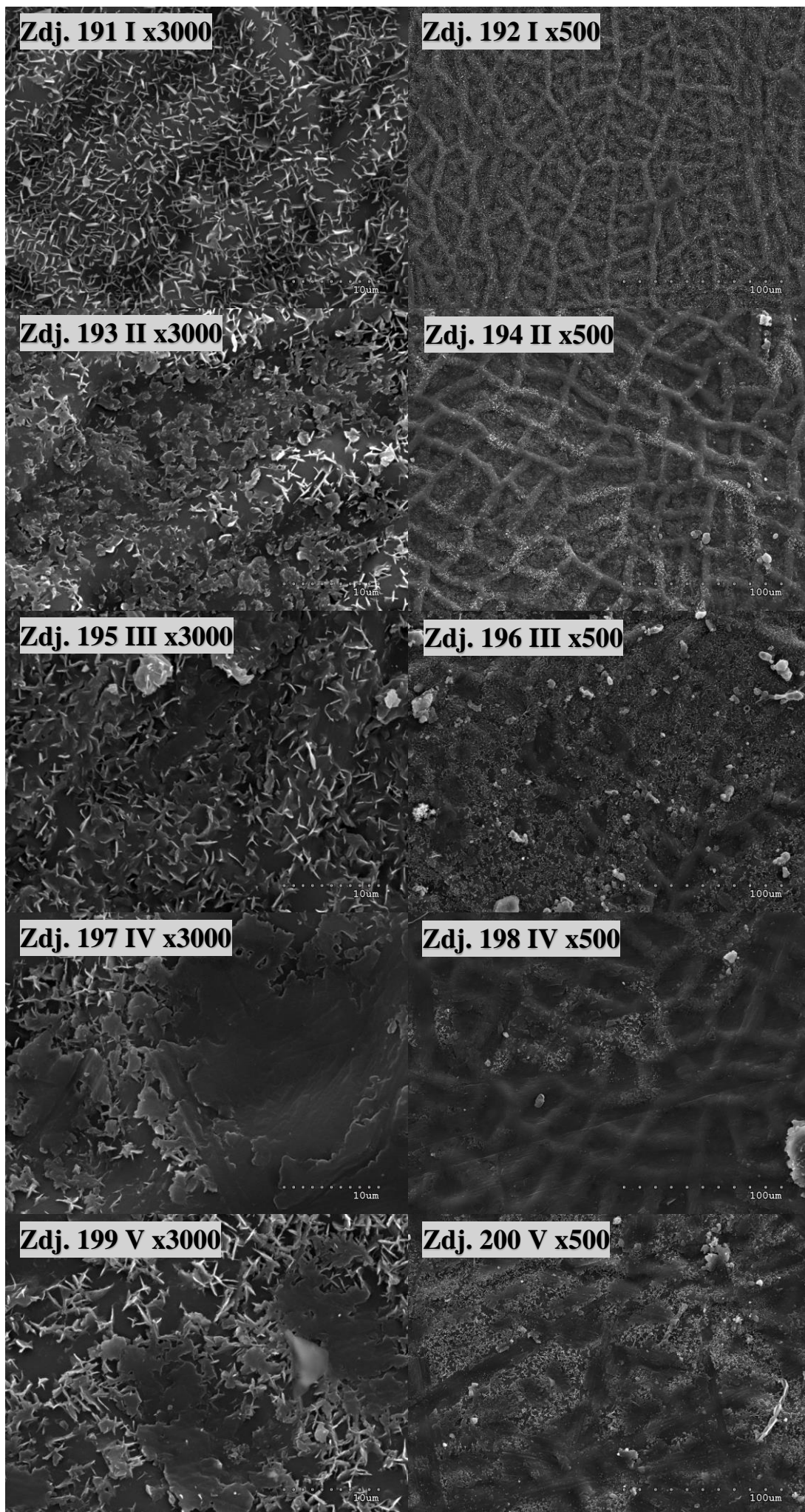
Zdj. 161-170. *Quercus robur* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona odosiowa liścia



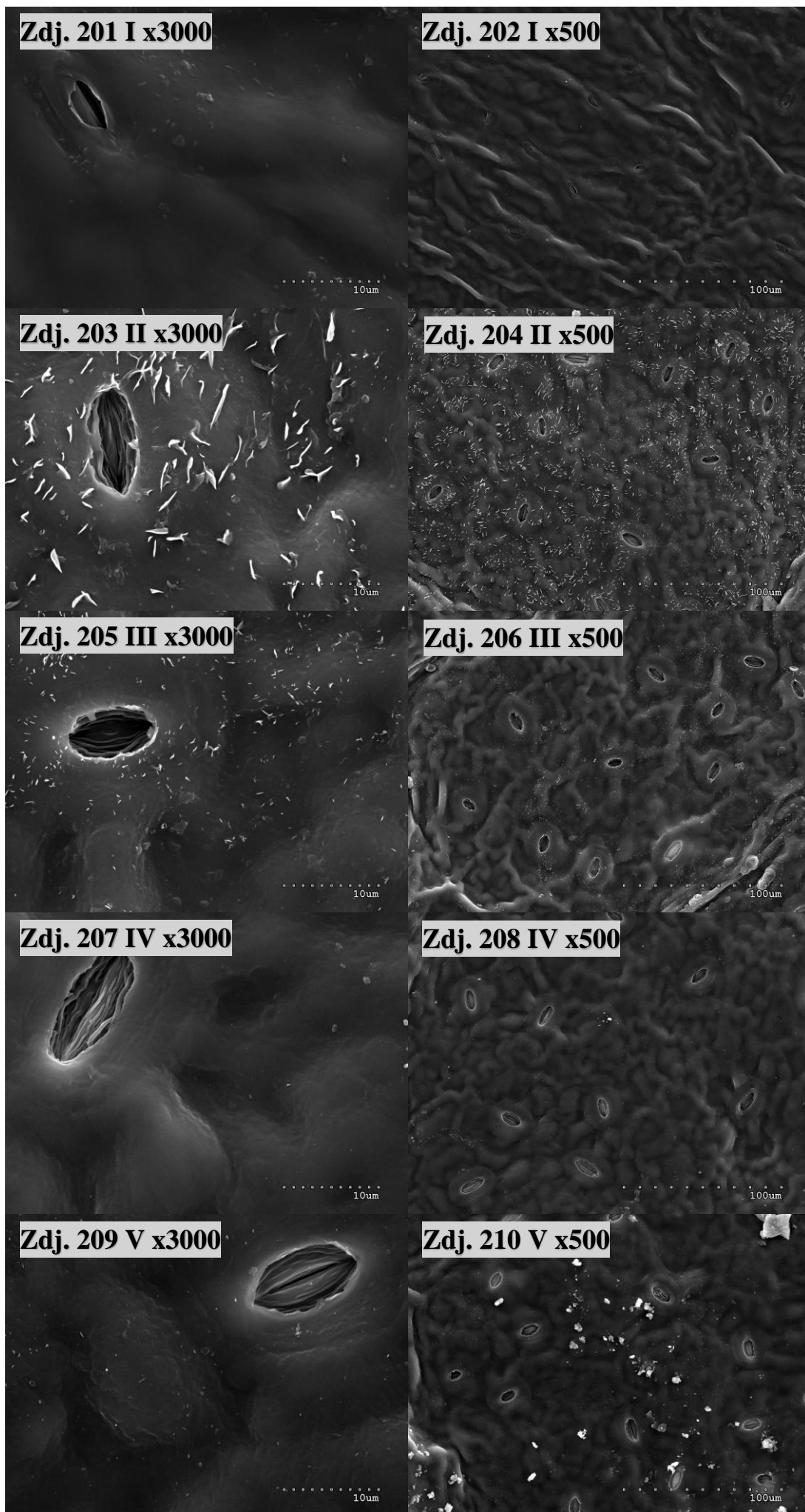
Zdj. 171-180. *Quercus robur* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona doosiowa liścia



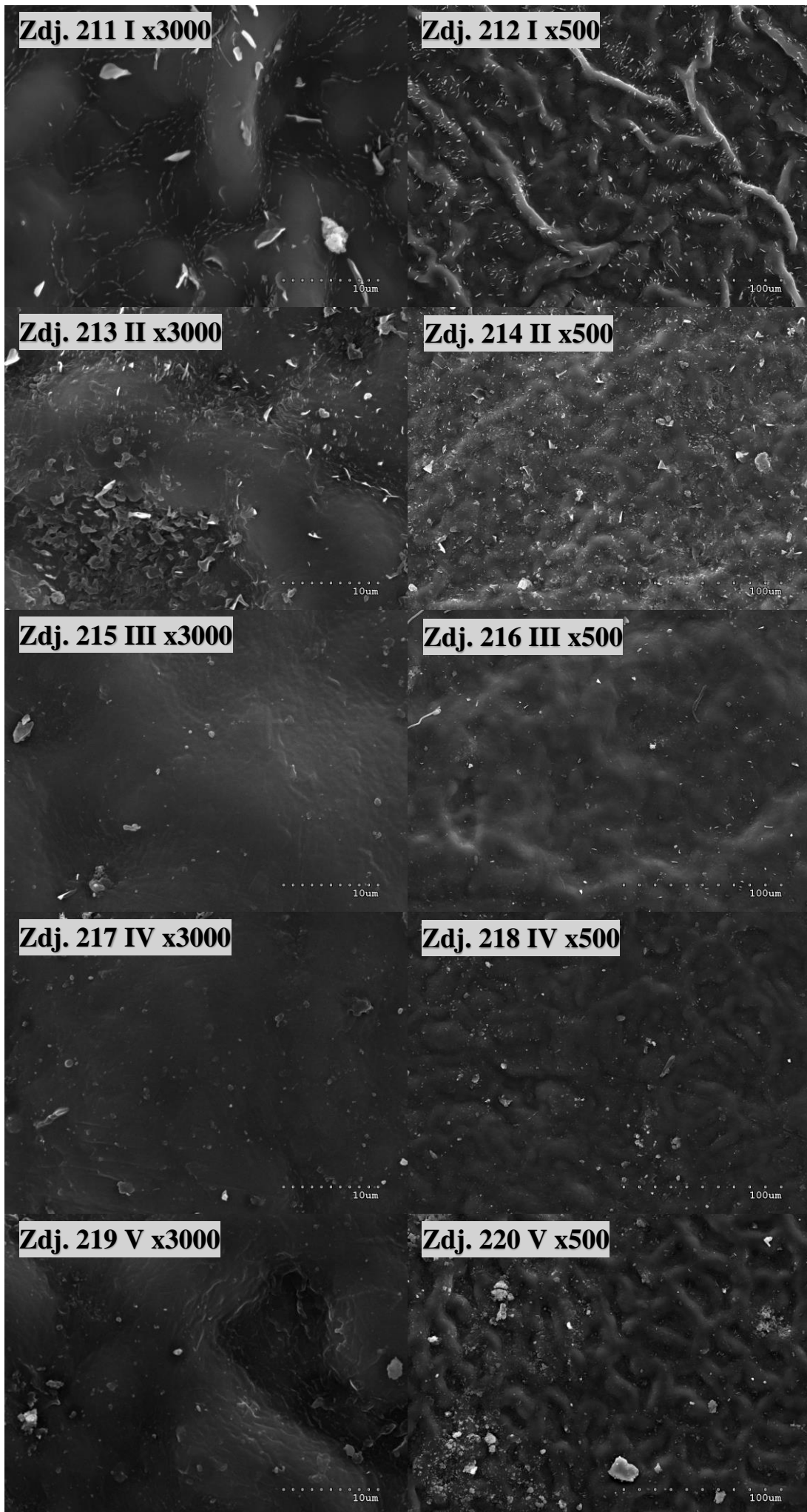
Zdj. 181-190. *Quercus robur* w pięciu terminach na stanowisku zacienionym, strona odosiowa liścia



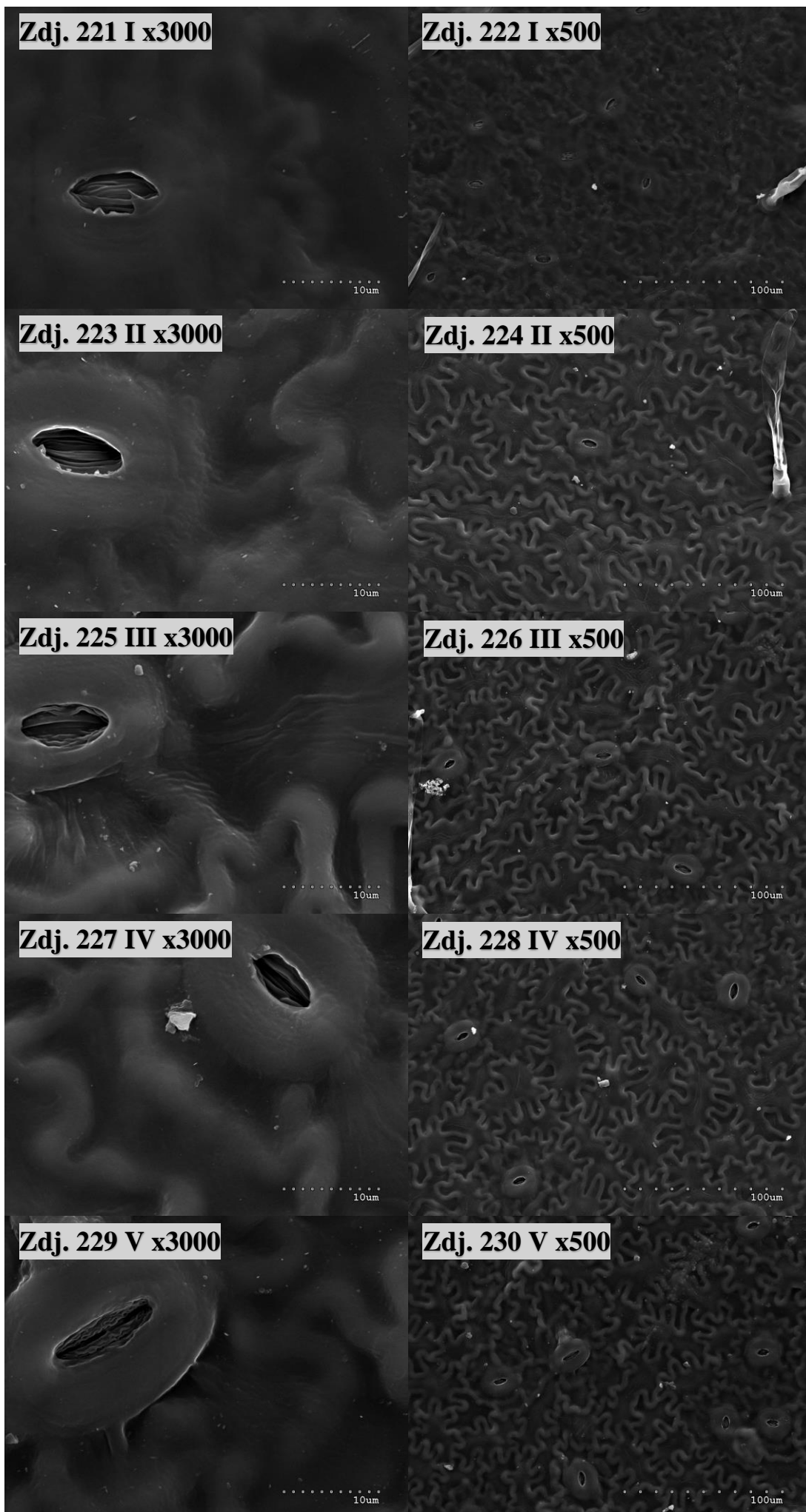
Zdj. 191-200. *Quercus robur* w pięciu terminach na stanowisku zacienionym, strona doosiowa liścia



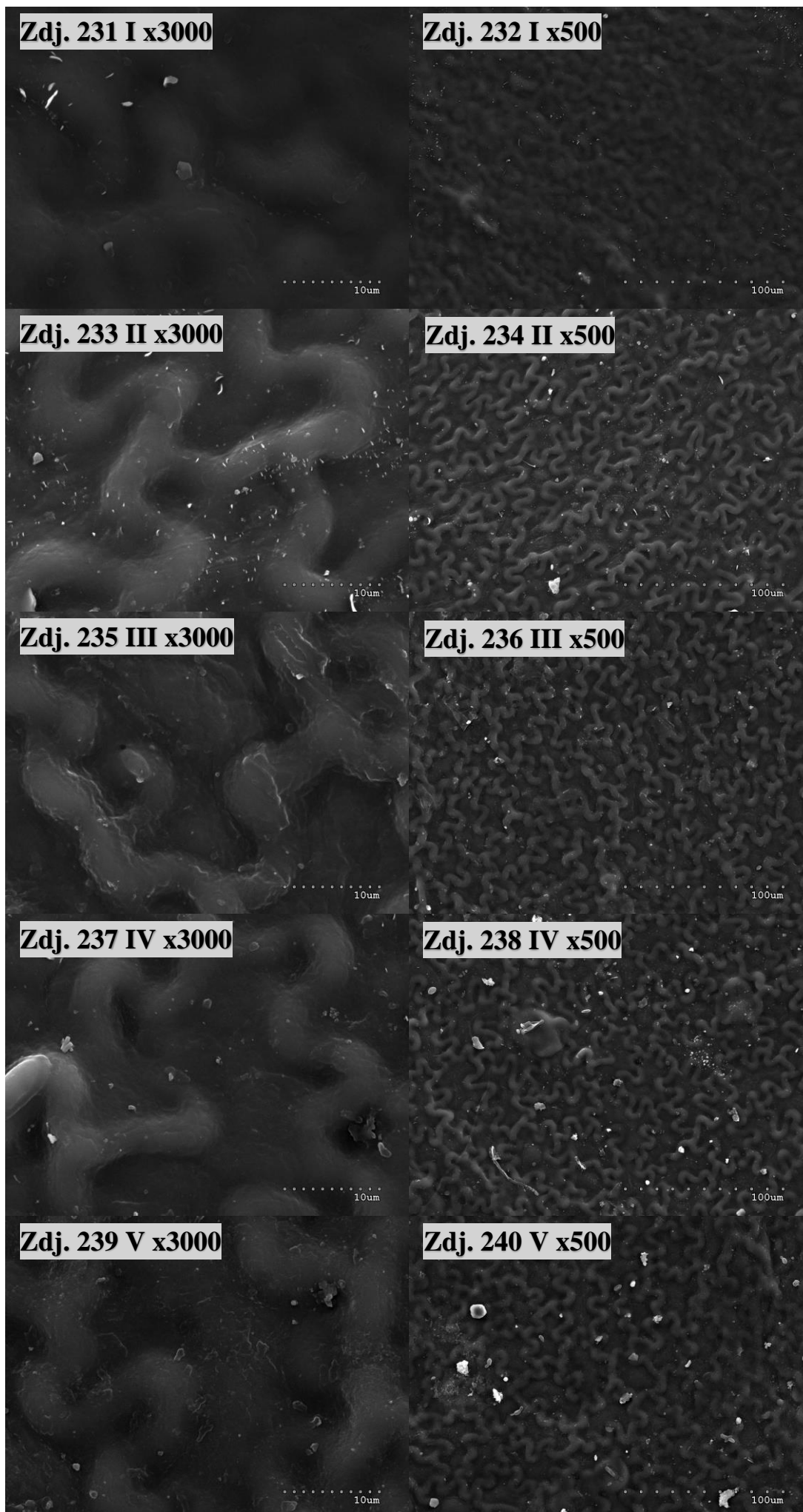
Zdj. 201-210. *Fagus sylvatica* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona odosiowa liścia



Zdj. 211-220. *Fagus sylvatica* w pięciu terminach na stanowisku nasłonecznionym, strona doosiowa liścia



Zdj. 221-230. *Fagus sylvatica* w pięciu terminach na stanowisku zaciemnionym, strona odosiowa liścia



Zdj. 231-240. *Fagus sylvatica* w pięciu terminach na stanowisku zaciemnionym, strona doosiowa liścia

2) Płyta CD z nagraniami:

a) elektronicznej wersji rozprawy doktorskiej w formacie PDF pt.:

Zastosowanie metod geometrycznych określania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni liści

b) pliku Excel z wprowadzonymi formułami na obliczanie kątów zwilżania formułą Macka oraz Bikermana

I. w arkuszu „widok z góry” znajduje się dodatkowo:

- sprawdzenie matematyczne równania [6]
- wysokość kropli obliczona na podstawie kąta zwilżania według formuły Bikermana oraz przekształcenia równania [5]:

$$h = r \times \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad [33]$$

- pole powierzchni kopuły mierzonej kropli (P):

$$P = 2\pi \times R \times h \quad [34]$$

- promień krzywizny powierzchni mierzonej kropli (R):

$$R = \frac{r}{\sin \theta} \quad [35]$$

- wysokość kropli (x) [mm] w dowolnej odległości (δ) [mm] od środka kropli obliczona na podstawie twierdzenia Pitagorasa oraz równań [33 i 35]:

$$x = \sqrt{R^2 - \delta^2} + h - R \quad [36]$$

II. w arkuszu „widok z boku” znajduje się dodatkowo:

- objętość analizowanej kropli:

$$V = \frac{\pi}{6} h(3r^2 + h^2) \quad [37]$$

- pole powierzchni kopuły analizowanej kropli (tak samo jak w równaniu [34])

- promień krzywizny powierzchni analizowanej kropli (tak samo jak w równaniu [35])

- wysokości kropli (x) [mm] w dowolnej odległości (δ) [mm] od środka kropli obliczona na podstawie twierdzenia Pitagorasa oraz równań [33 i 35] (tak samo jak w równaniu [36])

- kąt zwilżania obliczony na podstawie równań [5 i 37]; wzór bazuje na wysokości oraz objętości kropli widzianej z boku:

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3\pi h^3}}{\sqrt{6V - \pi h^3}} \right) \quad [38].$$