

Karolina JANUSZKIEWICZ¹, Anika MROZEK-NIEĆKO¹, Jacek RÓŻAŃSKI²

e-mail: karolina.januszkiewicz@adob.com.pl

¹ PPC ADOB Sp. z o.o. Sp.k. ADOB, Poznań² Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Wpływ morfologii powierzchni liści pszenicy na czas rozprzestrzeniania się i czas parowania roztworu nawozu ZnIDHA z dodatkiem surfaktantów

Wstęp

Nawożenie dolistne stanowi uzupełnienie nawożenia podstawowego i może być stosowane zapobiegawczo (intensywne technologie produkcji) albo interwencyjnie (niedobór składników pokarmowych) [Michałojć i Szweczek, 2003]. Za pomocą dolistnego nawożenia dostarczane są makro oraz mikro składniki odżywcze, w tym także cynk. Nawożenie roślin cynkiem jest niezwykle istotne z uwagi na globalny problem wywołany niską zawartością tego mikroelementu w glebach oraz roślinach [Cakmak, 2008].

ZnIDHA (chelate cynku i soli sodowej kwasu D,L-asparaginowego) to mikroelementowy nawóz dolistny, który wykorzystywany jest do korygowania niedoborów cynku w uprawach polowych [Januszkiewicz i in., 2018]. W celu zwiększenia efektywności nawożenia dolistnego stosowane są surfaktanty, które modyfikują zwilżalność powierzchni, a przez to powierzchnię pokrycia liści nawozem. Zwiększanie pobrania składników odżywczych z nawozów dolistnych uzależnione jest nie tylko od rodzaju oraz stężenia surfaktantów, lecz również od chropowatości powierzchni liści. W przypadku liści pszenicy chropowatość kształtowana jest na poziomie mikro przez budowę komórkową, włoski, aparaty szparkowe oraz nerwy, natomiast na poziomie nano przez woski epikutikularne.

Celem niniejszej pracy było określenie związku między kształtem, powierzchnią i czasem wysychania kropli roztworu ZnIDHA z dodatkiem mieszaniny dwóch surfaktantów produkowanych komercyjnie (alkilopolioglukozyd (APG) i oksyetylat alkoholu tłuszczowego (EO)), a morfologią górnej powierzchni liści pszenicy (*Triticum aestivum* 'Adana-99'). Użyte surfaktanty pełnią odmienną rolę w roztworach nawozów dolistnych. Alkilopolioglukozydy przyczyniają się do zwiększania przyczepności kropli roztworu nawozu do hydrofobowej powierzchni liścia [Geetha i Tyagi, 2012], a także wydłużają czas parowania kropli, natomiast oksyetylaty alkoholi tłuszczowych powodują wzrost zwilżalności powierzchni liści [Svitova i in., 1996].

Badania doświadczalne

Materiały. Badania przeprowadzono na górnej powierzchni blaszki liściowej pszenicy, która rosła przez sześć tygodni w warunkach szklarniowych. W szklarni utrzymywano wilgotność powietrza 60%, natężenie światła $350 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}^{-1}$, fotoperiod 16/8 (dzień/noc). Badania zrealizowano, gdy pszenica była w fazie rozwoju BBCH 30-31. W badaniach wykorzystano wodne roztwory ZnIDHA o stężeniu 0,75 % m/m z dodatkiem mieszaniny dwóch surfaktantów: alkilopolioglukozydu (*Agnique PG8105*, BASF, wzór sumaryczny $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6$) oraz oksyetylatu alkoholu tłuszczowego (*Rokanol NL5*, PCC *Exol*, wzór sumaryczny $\text{C}_9\text{-C}_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$). Stosunek masowy surfaktantów wynosił 6:1 (alkilopolioglukozyd/oksyetylat alkoholu tłuszczowego). Stężenie mieszaniny surfaktantów w roztworach mieściło się w zakresie od 0,02 % m/m do 0,1 % m/m (stężenie substancji czynnej).

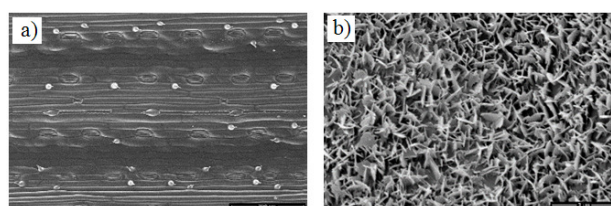
Metodyka. Analizę morfologii górnej powierzchni blaszki liściowej przeprowadzono w oparciu o zdjęcia SEM, które wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego *FEI Quanta FEG 250* w warunkach wysokiej próżni (ciśnienie $4 \cdot 10^{-3}$ Pa). W celu lepszego zobrazowania wosków epikutikularnych próbki liści pszenicy zostały napyłone złotem o grubości 30 nm w napyłarce próżniowej *Q150T ES* firmy *Quorum Technologies*. Pomiaru kąta zwilżania θ przepro-

wadzono dla kropli nawozu o objętości 2 μl w kierunku równoległym (θ_{\parallel}) i prostopadłym (θ_{\perp}) do nerwu głównego liścia pszenicy przy użyciu aparatu *Kriiss Drop Shape Analyzer DSA25*.

Pomiary powierzchni pokrycia liści nawozem oraz czasu parowania zrealizowano w komorze, w której wnętrzu była ustalona temperatura ($20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) oraz wilgotność względna ($60 \pm 1\%$). Jako czas parowania przyjmowano przedział czasu od momentu nałożenia na liściu pszenicy kropli nawozu ZnIDHA z dodatkiem mieszaniny surfaktantów o objętości 0,2 μl do momentu całkowitego jej zaniku. Jako powierzchnię pokrycia liści nawozem uznawano powierzchnię pozostałości składników nawozu na liściu po odparowaniu wody. Liście były fotografowane przy użyciu aparatu *Canon EOS 550D*, a powierzchnię obrazu pozostałości nawozu wyznaczano przy użyciu programu komputerowego *GIMP 2*. Kalibrację zdjęcia umożliwiło umieszczenie na liściu elementu o znanych wymiarach. Powierzchnia była wyznaczona z dokładnością $\pm 0,025 \text{ mm}^2$.

Wyniki i dyskusja

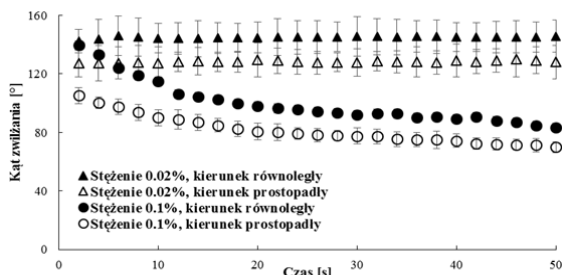
Elementami wierzchniej warstwy liści pszenicy, które mogą oddziaływać na rozprzestrzenianie się kropli nawozu jest ilość i rozmieszczenie włosków oraz aparatów szparkowych, kształt oraz ułożenie komórek, a także gęstość oraz struktura wosków epikutikularnych. Na górnej powierzchni liści pszenicy występują jedynie krótkie włoski (11 włosków/ mm^2), które są rozmieszczone wzdłuż nerwów równoległe do blaszki liściowej (Rys. 1a). Gęstość aparatów szparkowych na górnej powierzchni liści użytej w badaniach pszenicy wynosi 35 szt./ mm^2 . Pszenica ma długie komórki o regularnych krawędziach, które są ułożone równoległe do nerwów. Dodatkowo na wierzchniej warstwie liści występują podłużne bruzdy o głębokości około 60 μm (niewidoczne na zdjęciach SEM).



Rys. 1. Górna powierzchnia liści pszenicy (zdjęcia SEM): a) budowa komórkowa, b) woski epikutikularne

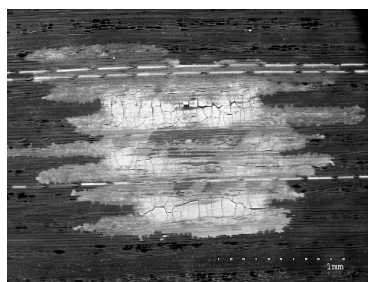
Widoczne na rys. 1b woski powierzchniowe mają strukturę gęsto ułożonych płytek prostopadle do powierzchni liści (Rys. 1b). Wartość kąta zwilżania dla kropli wodnego roztworu ZnIDHA nałożonych na górną powierzchnię liści wynosiła $145^{\circ} \pm 5^{\circ}$ niezależnie od kierunku pomiaru kąta. Pszenicę użytą w badaniach można zatem zaliczyć do odmian wysoce niezwilżalnych (zgodnie z kwalifikacją zaproponowaną przez *Aryal i Neuner* [2010] w zależności od kąta zwilżania: $\theta < 40^{\circ}$ – superhydrofilowe, $40^{\circ}\text{-}90^{\circ}$ – wysoce zwilżalne, $90^{\circ}\text{-}120^{\circ}$ – zwilżalne, $120^{\circ}\text{-}150^{\circ}$ – wysoce niezwilżalne, $\theta > 150^{\circ}$ – superhydrofobowe). Tak wysoka wartość kąta zwilżania może wynikać nie tylko z dużej ilości płytek wosków epikutikularnych, ale również z ich ułożenia. Po nałożeniu kropli wody między prostopadle do powierzchni liścia ułożonymi płytkami wosków może zostać uwięzione powietrze, co zgodnie z modelem *Cassie-Baxtera* prowadzi do wzrostu kąta zwilżania.

W przypadku wysoce niezwilżalnych powierzchni roślin nawożenie dolistne jest możliwe jedynie po wprowadzeniu do roztworów nawozów surfaktantów. Na rys. 2 zaprezentowano wpływ stężenia mieszaniny surfaktantów oraz kierunku rozprzestrzeniania się kropli nawozu na zmianę kąta zwilżania w funkcji czasu. Dla stężenia mieszaniny APG/EO 0,02% kąt zwilżania nie zmienia się w czasie, a jego wartość w kierunku równoległym do nerwu głównego jest zbliżona do wartości zarejestrowanych dla wodnego roztworu ZnIDHA (wynosi $145,4^\circ \pm 9,9^\circ$), natomiast wartość kąta θ_L zmalała i wynosi $128,2^\circ \pm 7,5^\circ$.



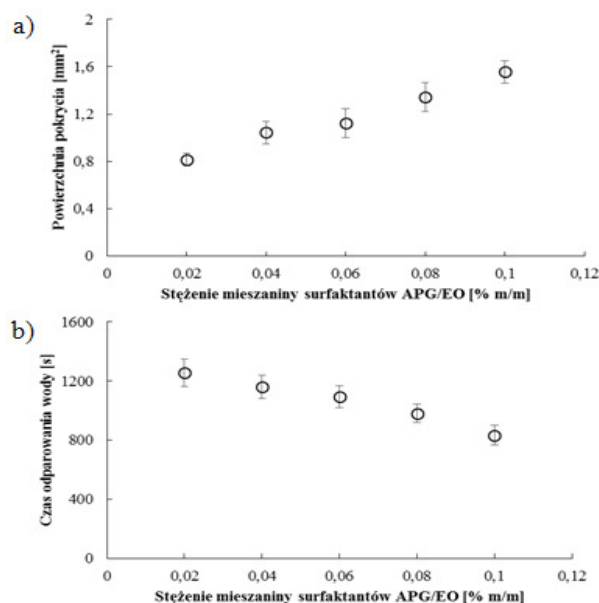
Rys. 2. Wpływ stężenia mieszaniny surfaktantów APG/EO oraz kierunku rozprzestrzeniania się kropli nawozu ZnIDHA na zmianę kąta zwilżania w czasie

Inny jest przebieg zależności kąta zwilżania w funkcji czasu dla roztworu nawozu z 0,1 %-owym dodatkiem mieszaniny surfaktantów. Również w tym przypadku kąt θ jest mniejszy od kąta θ_L , natomiast ich wartości zaczynają się stabilizować dopiero po około 27 s. Jak można było się spodziewać wzrost stężenia APG/EO spowodował znaczne obniżenie kąta zwilżania. Po 50 s jego wartości wynoszą $83,5^\circ \pm 7,2^\circ$ i $69,9^\circ \pm 3,6^\circ$ odpowiednio w kierunku równoległym i prostopadłym do nerwu głównego. Różnice w wartościach kąta zwilżania mierzonego w różnych kierunku można wyjaśnić w oparciu o zdjęcie powierzchni pokrycia liści nawozem ZnIDHA zamieszczone na rys. 3. Krawędzie obszaru zajętego przez pozostałości nawozu są wyraźnie postrzępione w kierunku równoległym do nerwu głównego, co świadczy, że w podłużnych wąskich bruzdach wystąpił efekt kapilarny, który wpływa na kierunek rozprzestrzeniania się kropli nawozu i wartość kąta zwilżania.



Rys. 3. Powierzchnia kropli ZnIDHA z dodatkiem mieszaniny APG/EO (0.06%) po odparowaniu wody (zdjęcie SEM)

Dodatek mieszaniny APG/EO wpływa na powierzchnię pokrycia liści pszenicy przez krople nawozu, o czym świadczą wyniki badań przedstawione na rys. 4a. Dla stężenia mieszaniny surfaktantów 0,1 % powierzchnia pokrycia liści nawozem ZnIDHA wynosi $1,6 \text{ mm}^2$ i jest dwa razy większa niż dla stężenia 0,02 %. Wzrost powierzchni pokrycia świadczy, że ze zwiększeniem stężenia mieszaniny surfaktantów następował wzrost powierzchni kropli nawozu nałożonych na liście. Przekłada się to na szybkość odparowania wody, która maleje ze wzrostem stężenia surfaktantów (Rys. 4b). Dla najniższego stężenia mieszaniny surfaktantów czas parowania wody z kropli nawozu jest 1,5 razy dłuższy aniżeli dla stężenia największego. Wyniki te świadczą, że wzrost szybkości parowania nie jest proporcjonalny do powierzchni pokrycia liści nawozem. Wynika to ze specyficznych właściwości surfaktantów. Z jednej



Rys. 4. a) Powierzchnia pokrycia liści pszenicy nawozem ZnIDHA
b) Czas odparowania wody w funkcji stężenia mieszaniny surfaktantów APG/EO

strony wzrastająca powierzchnia kropli wywołana zwiększeniem zwilżalności powierzchni liści powoduje szybsze odparowanie wody, z drugiej strony formująca się na powierzchni kropli monowarstwa adsorpcyjna na granicy faz powietrze-woda spowalnia proces parowania [Barnes, 2008].

Wnioski

Wykazano, że istnieje związek między morfologią górnej powierzchni liści pszenicy, powierzchnią jej pokrycia nawozem ZnIDHA oraz czasem parowania wody. Budowa komórkowa oraz obecność głębokich bruzd wzdłuż nerwu głównego powoduje, że na kąt zwilżania i kierunku rozprzestrzeniania się kropli nawozu z dodatkiem mieszaniny surfaktantów APG/EO wpływa efekt kapilarny.

Dodatek mieszaniny APG/EO do nawozu zwiększa powierzchnię pokrycia liści nawozem, przy jednoczesnym skróceniu czasu parowania kropli. Skrócenie czasu parowania wody skraca czas pobierania składników odżywczych przez roślinę z nawozów dolistnych, stąd określenie najkorzystniejszego stężenia surfaktantów w nawozie wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań nad ilością pobranego przez roślinę cynku.

LITERATURA

- Aryal B., Neuner G., (2010). Leaf wettability decreases along an extreme altitudinal gradient. *Oecologia*, 162(1), 1-9. DOI: 1007/s00442-009-1437-3
- Barnes G.T., (2008). The potential for monolayers to reduce the evaporation of water from large water storages. *Agr Water Manage*, 95(4), 339-353. DOI: 10.1016/j.agwat.2007.12.003
- Cakmak I., (2008). Enrichment of cereal grains with zinc: agronomic or genetic biofortification? *Plant Soil*, 302, 1-17. DOI: 10.1007/s11104-007-9466-3
- Geetha D., Tyagi R., (2012). Alkyl poly glucosides (APGs) surfactants and their properties: A review. *Tenside Surfact Det*, 5, 417-427. DOI: 10.3139/113.110212
- Januszkiewicz K., Mrozek-Niećko A., Różański J., (2018). Wpływ surfaktantów na pochłanianie i oddawanie wody przez nawóz ZnIDHA. *Inż. Ap. Chem.*, 57(2), 29-30
- Michałowicz Z., Szewczuk C., (2003). Teoretyczne aspekty dolistnego dokarmiania roślin. *Acta Agroph.*, 85, 9-17
- Svitova T., Hoffmann H., Hill R.M., (1996). Trisiloxane surfactants: surface/interfacial tension dynamics and spreading on hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 12, 1712 – 1721. DOI: 10.1021/la9505172

Praca została sfinansowana przez PPC ADOB Sp. z o.o. Sp. k. oraz Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant 03/32/DSPB/0802).