

DIPLOMADOLGOZAT

Kovács Lilla

2023.



**MAGYAR AGRÁR- ÉS ÉLETTUDOMÁNYI EGYETEM
BUDAI CAMPUS
NÖVÉNYVÉDELMI INTÉZET
Növényorvos mesterképzési szak**

**RÉZTARTALMÚ NÖVÉNYVÉDŐ SZEREK
NEDVESÍTŐ KÉPESSÉGÉNEK VIZSGÁLATA BURGONYÁN,
KOLLOIDKÉMIAI, ANALITIKAI ÉS BIOLÓGIAI MÓDSZEREKKEL**

Belső konzulens: Dr. Horváthné Petrőczy Marietta
egyetemi docens
Növénykórtani Tanszék

Külső konzulens: Marczika Andrásné dr. Sörös Csilla
egyetemi docens
Élelmiszerkémia és –Analitika Tanszék

Készítette: Kovács Lilla

Budapest
2023.

1. TARTALOMJEGYZÉK

1. TARTALOMJEGYZÉK	3
2. BEVEZETÉS.....	5
3. CÉLKITŰZÉS.....	6
4. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	7
4.1. A burgonya bemutatása, termesztésének helyzete	7
4.2. A burgonya növényvédelme	7
4.2.1. <i>Phytophthora infestans</i> (MONT) DE BARY.....	8
4.2.2. <i>Alternaria solani</i> SORAUER.....	10
4.3. Réz tartalmú növényvédő szerek.....	12
4.3.1. A réz fungicidek története, korai fejlődése.....	12
4.3.2. A réz hatásmechanizmusa	13
4.3.3. Engedélyezett réztartalmú növényvédő szerek Magyarországon	14
4.3.4. A réztartalmú növényvédő szerekkel kapcsolatos legújabb kutatási irányok	16
4.3.4.1. <i>A talajok rézszennyezésének problémája.....</i>	<i>16</i>
4.3.4.2. <i>Lemosódási vizsgálatok a rézterhelés csökkentésének érdekében.....</i>	<i>16</i>
4.4. Kontakt nedvesedés a növényvédelemben	18
4.4.1. Bevezetés a kolloidok és határfelületek tudományába.....	18
4.4.2. A nedvesedés jelentősége a növényvédelemben	18
4.4.3. A növényi felület nedvesedés vizsgálatának mérés technikai problémái	19
5. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	23
5.1. A kísérletben felhasznált növényvédő szerek	23
5.1.1. Kocide 2000	23
5.1.2. Champion 50 WG.....	23
5.1.3. Vegesol R.....	23
5.2. A szabadföldi kisparcellás kísérleti helyszín bemutatása.....	24
5.3. Időzítés, előkészítés, permetezés és mintagyűjtés	25
5.4. Növénykórtani értékelés.....	26
5.5. Növényminták szermaradék mérése	27
5.6. Permetszerek és a növényi felület felületkémi mérése.....	27
5.6.1. A permetszerek és növényi felületek vizsgálatainak logikai felépítése.....	28
5.6.2. Mérés függőcsepp módszerrel	28
5.6.3. Ülőcseppes mérések.....	29

5.6.3.1.	<i>Levélfelület térképezés vízcseppekkel</i>	29
5.6.3.2.	<i>Döntött tálcás módszer</i>	30
6.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK	31
6.1.	Kontakt nedvesedés vizsgálatok	31
6.1.1.	A folyadékok felületi feszültségének méréstechnikai optimalizálása	31
6.1.1.1.	<i>A felületi feszültség változása az idő függvényében</i>	31
6.1.1.2.	<i>A lémenyiség befolyása a permetlé felületi feszültségére</i>	32
6.1.2.	A kísérletben alkalmazott permetlevek felületkémi vizsgálat	34
6.1.2.1.	<i>Felületi feszültség meghatározása</i>	34
6.1.2.2.	<i>Kontaktszög meghatározása sztenderdizált felületen</i>	34
6.1.3.	A növényi felület jellemzése nedvesedés-vizsgálati módszerekkel	35
6.1.3.1.	<i>A növényi felület inhomogenitásának vizsgálata</i>	35
6.1.3.2.	<i>Fenológia hatása a levelek nedvesíthetőségére</i>	38
6.1.4.	A növényvédő szer és a növény közötti kontaktus vizsgálata	38
6.2.	Szermaradék vizsgálatok eredménye	40
6.3.	Kórtani vizsgálatok eredménye	41
7.	ÖSSZEFOGLALÁS	42
8.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	44
9.	IRODALOMJEGYZÉK	45

2. BEVEZETÉS

A mai üzemi növénytermesztés elképzelhetetlen lenne kémiai növényvédelem nélkül. A réztartalmú növényvédő szerek felfedezése és elterjedése adta az első eszközt a gazdák kezébe a kórokozók elleni hatékony védekezéshez. A réz több-hatáshelyű hatóanyagként a preventív növényvédelem egyik sarokköve. Régóta tartó, sok esetben túlzott alkalmazása miatt hosszú távon toxikus koncentrációban halmozódott fel a talajokban. Az Európai Unióban egyre szigorúbb szabályozások jelentek meg használatával kapcsolatban, sőt, már a betiltásának kérdése is többször felvetődött. Témavezetőmmel részt vettünk egy előadáson, amely a réz kiváltásának lehetőségeiről szólt az ökológiai gazdálkodás vonatkozásában. Az előadás utáni beszélgetés során heves vita alakult ki a növényvédelmi szakemberek között a készítmények használatáról, azoknak kihagyhatatlan szerepéről a mai modern növényvédelemben. A piacon számos termék elérhető különböző réztartalommal, hatóanyaggal, formulációval, ajánlott rézdózissal. Vannak olyan gazdák, akik a magas réztartalomra, régi készítményeket részesítik előnyben. Velük szemben állnak azok, akik környezetvédelmi szempontokat megfontolva, alacsonyabb réztartalmú készítményeket használnak. De végső soron ki cselekszik helyesebben?

Kontakt növényvédő szer lévén, a réz a hatását a növény felületén fejt ki. Korábban számos lemosódási vizsgálatot végeztek, azonban gyakran elhanyagolják a permetlevek és a növényi felületek fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálatát. Pedig a határfelületek alapos ismerete alapvetően meghatározza a növényvédelmi kezelés sikerességét. A megfelelő hatékonyságban a permetlé borítottság, valamint növényi felületen történő megtapadás kiemelkedő szerepet játszik. Bár ezzel a diszciplínával már több, mint két évszázada foglalkozik a tudomány, a növényvédelemben mégis gyerekcipőben jár. *„Isten alkotta az anyagok belsejét, a határfelület az ördögtől való (God made the bulk; the surface was invented by the devil)”*. A híres fizikus, Wolfgang Pauli idézete rávilágít a terület nehézségének egyik okára: minden növényi felület és mezőgazdaságban alkalmazott folyadék más-más határfelületi tulajdonságokkal rendelkezik; fizikai és kémiai szempontból egyaránt heterogének. A nehézségek ellenére úgy gondoljuk, érdemes és fontos ezzel a kutatási területtel foglalkozni. Diplomadolgozatomban az általunk kiválasztott három réztartalmú készítmény és a burgonya közötti nedvesedési viszonyokat vizsgáltam, melynek növényvédelmében a réz történelmi szerepet játszott. Egyetemünknek ez egy új kutatási iránya, ezért a mérési módszerek lehetőségeinek megismerése és fejlesztése is elengedhetetlen volt a munkám során.

3. CÉLKITŰZÉS

Diplomadolgozatomban három különböző réztartalmú növényvédő szer növényi felületet nedvesítő képességét hasonlítottam össze. Ehhez (I.) felületkémiai módszereket alkalmaztam, melyekkel a szilárd és folyadék felületek között létrejövő kontakt nedvesedést igyekeztem számszerűsíteni, a szerek közötti különbségeket megvizsgálni. (II.) Permetezési kísérletet végeztem burgonya kultúrában a három növényvédő szerrel, majd beszáradás után mintát vettem a növényi részekből és analitikai módszerrel vizsgáltam a szermaradék mennyiséget fémrézben kifejezve. (III.) A kezelések biológiai hatásának összehasonlítása céljából szabadföldi kórtani vizsgálatot végeztem burgonyanövényeken.

Dolgozatomban az alábbi kérdésekre kerestem a választ:

- Függőcsepp módszer esetén mennyi időt érdemes várni az egyensúly beállásáig?
- A három réztartalmú növényvédő szert különböző lémenységgel lehet használni. Vajon a lémenység befolyásolja-e a folyadékok felületi feszültségét, ezáltal nedvesítő-képességüket?
- Az általam alkalmazott koncentrációban a három réztartalmú növényvédő szer felületi feszültség és nedvesítési tulajdonságai mennyiben térnek el egymástól?
- Nedvesíthetőségi szempontból mennyire egységes a burgonyalevél felülete?
- A növény életkora függvényében hogyan változik a burgonyalevél nedvesíthetősége?
- Hogyan alakul a nedvesedés (kontaktszög), amikor a permetlevek közvetlenül a növény felületére kerülnek?
- Egy modellanyaghoz képest, ha a kémiai különbséget nem tekintjük, a szőrözöttség (fizikai inhomogenitás) mennyiben segíti a csepp megtapadását a felületen?

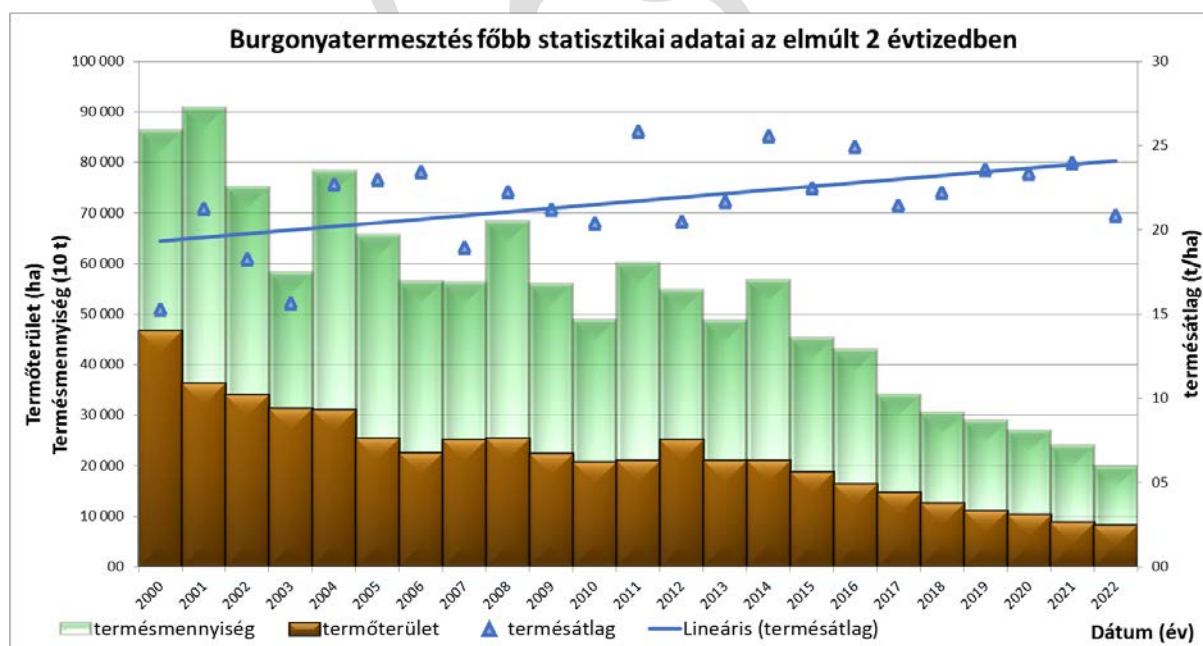
A fenti kérdésekre kapott válasz alapján sikerül megismernünk mind a növényvédő szerek, mind a növényi felület tulajdonságait. Végül soron arra a kérdésre keresem a választ, hogy végül hogyan alakul a szermaradék a különbözőképpen formulált készítmények esetén. A szermaradék adatokat végül összevetjük a felületkémiai adottságokkal és a kórtani eredményekkel is.

4. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

4.1. A burgonya bemutatása, termesztésének helyzete

A burgonya (*Solanum tuberosum* L.) a burgonyafélék (*Solanaceae*) családjába tartozó, lágy szárú, évelő növény. Dudvaszára van, levelei ép szélűek, páratlanul szárnyaltan összetettek. Bogernyőbe rendeződő öttágú, fehér-lila virágaiból zöld bogyótermés képződik. A növény összes zöld része szolanin nevű mérgező anyagot tartalmaz. Föld alatti hajtásmódosulását, a keményítőben gazdag ággumókat fogyasztjuk (Király, 2009). A növény dél-amerikai származású, az Andokban őshonos, Európába a 16., Magyarországra a 17. században érkezett. Hazánkban azóta az egyik alapélelmiszer, legjelentősebb szántóföldi zöldségnövényünk. A hazai termés 75%-át Csongrád, Szabolcs-Szatmár-Bereg és Bács-Kiskun vármegyékben termesztik (Internet 1). A burgonya csapadékos, mérsékelt meleg vidékeken, laza vagy középkött, jó hő- és vízgazdálkodású talajokon termesztethető gazdaságosan (Antal, 2000).

A klímaváltozás következtében az éghajlati feltételek egyre kevésbé optimálisak a termesztéshez, hiszen egyébként is a burgonya termesztésének déli határán helyezkedünk el (Internet 2). Az egyre nehezedő körülmények következtében, ahogy az 1. ábrán is látható, az elmúlt két évtizedben erősen csökkent a termesztési kedv. A kevés nyári csapadék és a gyakori hőségperiódusok miatt a burgonyagumó fejlődése hamar leáll, a nyugat-európaihoz hasonló magas terméshozamot öntözés nélkül nem lehet elérni. A termésátlag javulása az egyre inkább terjedő intenzív technológiának köszönhető (Internet 3).



1. ábra: A burgonya termésmennyiségének, termőfelületének és termésátlagának változása az elmúlt két évtizedben Magyarországon. (Forrás: Internet 1)

4.2. A burgonya növényvédelme

A burgonyának több, gazdasági szempontból súlyos károsítója van, amelyek az időjárási viszonyosságokon túl tovább nehezítik a termesztését. A kártevők közül az egyes területeken a termesztést ellehetetlenítő különböző fonálférgek, talajlakó pajorok és drótférgek, a lombot tarra rágó burgonyabogarak,

valamint a vírusos betegségeket terjesztő levéltetű fajok a leginkább említésre méltóak (Keszthelyi, 2016). A gyomok szempontjából célszerű a tarackos területeket kerülni, de időnként a kakaslábű, parlagfű, disznóparéj és libatop fajok is problémát jelenthetnek (Antal, 2000). A burgonya kórokozóit tekintve mind a vírusok, baktériumok, gombaszerű szervezetek és gombák között találunk a termesztés sikerességét befolyásoló fajokat. A burgonyáról több mint 50 különböző vírust és viroidot írtak le, közülük Európában hozzávetőlegesen 10 vírus fertőzi a burgonyát és okoz termés-kiesést. Fő terjesztőik a levéltetvek és az ellenőrizetlen vetőgumók (Glits és Folk, 2000).

A baktériumok között előfordulnak lágyrothadást okozó fajok, (Youdkes és mtsai., 2020), valamint két karantén baktérium, utóbbiak felderítése, terjedésük lassítása a hatóságok feladata (Internet 5). A kabóca vektoroknak köszönhetően hazánkban egyre gyakoribb a *Candidatus Phytoplasma solani* 16Sr XII-A (QUAGLINO, ET AL.) (Glits és mtsai., 2000).

A burgonya gumóját különböző kórokozó gombák és gombaszerű szervezetek is fertőzhetik: *Streptomyces spp.*, *Synchytrium endobioticum* (SCHILB.) PERC, *Colletotrichum coccodes* (WALLR.) S. HUGHES, *Rhizoctonia solani* KÜHN, *Fusarium spp.* *Helminthosporium solani* DURIEU & MONT., (Glits és mtsai., 2000).

A burgonyának két olyan jelentős kórokozója van, amely a zöld növényi részek közvetlen elhalását okozhatják, amelyek ellen fungicidekkel hatékonyan fel tudjuk venni a harcot. A továbbiakban ezt a két kórokozót mutatom be.

4.2.1. *Phytophthora infestans* (MONT) DE BARY

A burgonyavész kórokozója nem a korábban feltételezett valódi gombák (Eumycota), hanem tőlük viszonylag nagy filogenetikai távolságban lévő Chromista-k csoportjába tartozik. Az Oomycota törzs, Oomycetes osztályának Peronosporales rendjén belül a Peronosporaceae családjának tagja (Internet 4).

A világon a burgonyatermesztés legsúlyosabb kórokozója, becslések szerint a költségek és a veszteségek globálisan a burgonyatermelés 16%-át, mintegy 6,1 milliárd eurót tesznek ki. A leghírhedtebb a 19. század közepén súlyos éhínséget okozó írországi járvány, de azóta a világ más tájairól is számoltak be jelentős pusztításról (Campos és Ortiz, 2020).

A kórokozó géncentruma Mexikó területén található (Goss és mtsai., 2014), populációinak megfigyelését globális összefogással három szervezet, az EuroBlight, az USABlight és a TizonLatio végzi (Internet 6-8). A *Phytophthora infestans*-t heterotallikus párosodási típus jellemzi. Hosszú ideig kizárólag az A1-es párosodási típusú vonalak terjedtek el világszerte, később megjelentek az A2-es párosodási típusú vonalak is, Magyarországon az utóbbi az 1990-es években jelentkezett (Horváth, 2009). A géncentrumon kívül is lehetővé vált az ivaros szaporodás, kitarató spórák létrejötte. Ezek biztonságosan átvészelik a fagyos időszakokat és kora tavaszi fertőzéseket indíthatnak el. A rekombináció révén a kórokozó, gyorsabban alkalmazkodhat a változó környezethez, hamarabb ellenállóvá válhat a fungicidekkel szemben, a nemesített fajták rezisztenciáját könnyebben áttörheti. Az ivaros szaporodás elsősorban a hűvösebb éghajlatú országokban jellemző, ahol a kórokozónak szüksége van oospórákra a fagyos időszakok átvészeléséhez (Yuen és Andersson, 2013). Emellett

fedeztek fel homotallikus párosodási típusú vonalakat, így az öntermékenyülés lehetősége tovább árnyalja a kórokozóról kialakult képet (Zhu és mtsai., 2016).

A kórokozónak a magas páratartalmú, hűvös csapadékos időjárás kedvez. A légmozgás segítségével terjedő sporangiumok indirekt módon, zoospórákkal jutnak a növény szövetébe a gázcsere nyílásokon keresztül. Itt csíráznak, hausztóriumot fejlesztenek és miután effektorfehérjéik segítségével sikeresen áttörték a növényi sejtek védekező rendszerét, megtörténik a fertőzés. A kórokozó pár napig biotróf életmódot folytat, majd átvált nekrotróf stádiumba, amely a tünetek megjelenését okozza (2. ábra). A levél szélétől, csúcsi részétől, száron, levélnyel közelében, ahol a víz összegyűlik, sárga udvarú, vízzel átitatott szabálytalan alakú barna foltok jelennek meg. Kedvező időjárás esetén gyorsan terjednek, pár nap alatt az egész növény elhal (Campos és mtsai., 2020). A kórokozó feléli a szöveteket, majd magas relatív páratartalom esetén, megjelenik a fonákon a gyér sporangiumtartó gyp. A ritkán elágazó, folytonos növekedésű, helyenként megvastagodó sporangiumtartók a sztómákon keresztül törnek elő. A sporangiumok oválisak, csúcsi végükön papilláltak. A kórokozó a gumóba is lejuthat, amelyen enyhén bemélyedő, szabálytalan, barna foltokat okoz, illetve a gumó belsejében is elszíneződést tapasztalhatunk. A gumóban micéliummal át is tud telelni, ami a következő évben inokulumként szolgál az újabb járvány kialakulásához (Glits és mtsai., 2000).



2. ábra: Burgonyavész kórokozója által okozott kezdeti fertőzés burgonyán. (Saját felvétel)

A védekezés alapja a fertőzés megakadályozása, mivel a kór folyamat nagyon gyors lefolyású, a tünetek megjelenésekor az elhalás már nem visszafordítható. A fertőzési források csökkenthetők egészséges vetőgumók használatával és a növénymaradványok aláforgatásával. A kórokozó számára kedvezőtlen időszak, terület választásával, korai érésű fajtákkal csökkenteni lehet a fertőződés bekövetkezésének kockázatát (Glits és mtsai., 2000). Rezisztenciagéneket elsőként a *Solanum demissum* mexikói vadon élő fajban találtak: a nemesítők a burgonya vonalakba kezdetben 11 gént vezettek be, azóta pedig már több mint 50 gént írtak le. Napjainkban az új fajtákat általában szomatikus hibridizációval, illetve géntechnológia segítségével hozzák létre. A kórokozó előbb-utóbb alkalmazkodik az új genotípusokhoz, ezért folyamatos munka szükséges, mely során egyre jobban megismerjük a kórokozó és a gazdanövény biológiai kapcsolatát (Paluchowska és mtsai., 2022).

A kémiai növényvédelem alkalmazása a leggyakoribb stratégia a burgonyavész kórokozója ellen. A megfelelő fungicid és a kijuttatási technológia megválasztásához számos tényezőt figyelembe kell venni: az időjárást, a lombzat növekedési ütemét, fertőzési nyomás erősségét, fajta fogékonyságát (Campos és mtsai., 2020). Hazánkban a gazdáknak egyre nehezebbé válik a védekezés, az Európai Unió hatóanyag kivonásai (Internet 18), a növényvédő szerek magas költsége és a kórokozó egyre gyakoribb hatóanyag rezisztenciája miatt (Shattock, 1988). Magyarországon jelenleg 12 különböző hatásmechanizmusú 18 hatóanyag 52 készítményéből választhatunk (Internet 9). Az 1. táblázatban ezeket a hatóanyagokat gyűjtöttem össze hatásmechanizmussal (Internet 10.), kinetikai jellemzőkkel, illetve egy-egy kereskedelmi forgalomban kapható készítmény nevével.

1. táblázat: Magyarországon 2023 őszén *Phytophthora infestans* ellen engedélyezett hatóanyagok, hatásmechanizmusuk, kinetikájuk és kereskedelemben elérhető készítményeik. (Forrás: Internet 9-10)

Hatóanyag név	FRAC féle hatásmód kód	Kinetika	Készítmény
metiram	több. h.	kontakt	Polyram DF
bordói keverék			Bordói Por
réz-hidroxid	több	kontakt	Champion WG, Kocide 2000
réz-oxiklorid	hatáshelyű		Cuprablau Z 35 WP
réz-oxid			Nordox 75 WG
zoxamid	B3	epi-szisztémikus	Lieto (+cimoxanil)
fluopikolid	B5	xylem szisztémikus	Alitis (+propamokarb)
azoxistrobin	C3	xylem-szisztémikus	Vendetta (+fluazinam)
ciazofamid	C4	transzlamináris	Ranman Top
fluazinam	C5	loko-szisztémikus	Banjo
ametoktradin	C8	transzlamináris	Enervin Star
propamokarb	F4	xylem-szisztémikus	Proxanil 450 SC (+cimoxanil)
oxatiapiprolin	F9	xylem-szisztémikus	Zorvec Enicade
bentiavalikarb		xylem-szisztémikus	Zorvec Endavia (+oxatiapiprolin)
valifenal	H5	transzlamináris	Orvego (+ametoktradin)
mandipropamid		loko-szisztémikus	Revus
dimetomorf		xylem-szisztémikus	Voyager (+fluazinam)
cimoxanil	ismeretlen	floem-szisztémikus	Cymbal 45 WG, Sacron WG

4.2.2. *Alternaria solani* SORAUER

A burgonya alternáriás betegségének kórokozóját először Ellis és Martin ausztrál kutatók írták le, *Macrosporium solani* – ként 1883-ban, majd rövid időn belül számos jelentés készült róla világszerte. Hazánkban a kórokozó már 1909-ben ismert volt. A jelenlegi nemzetségébe 1896-ban került. Az *Alternaria* fajok az Ascomycota törzsének, Dothideomycetes osztályába, azon belül a Pleosporales rend Pleosporaceae családjába tartoznak (Internet 4). A kórokozó számos Solanaceae családba tartozó növényt is fertőz, de a burgonyán és a paradicsomon a legjelentősebb. A burgonyát egyéb *Alternaria* fajok is fertőzhetik (Campos és mtsai., 2020).

A tünetek először idősebb leveleken alakulnak ki: apró tüsszerű fekete vagy sötétbarna, egyre növekvő foltok. A napi hőingás következtében a foltok zónázottá válnak (3. ábra). A folt felületén megjelenik a sötét színű konídiumtartó gyepek, melyeken a csőrös, többsejtű, dupla falú konídiumok általában egyesével, néha rövid

láncokban állnak. A képletek változatos felépítésűek, méretűek, árnyalatúak lehetnek. A gumón a tünetek 10 mm átmérőjű, enyhén besüppedő, ráncos foltokként jelentkeznek, alatta mély, barnásfekete korhadás-rothadás látható, ami utat nyithat másodlagosan fertőző kórokozónak is (Glits és mtsai., 2000).



3. ábra: A burgonya alternáriás betegségének kezdeti fertőzése burgonyán. (saját felvétel)

A kórokozó micéliummal és konídiumokkal is fennmaradhat fertőzött növényi maradványokon, gumókon, talajban, egyéb gazdanövényeken. A tavasszal képződött konídiumok víz és szél segítségével terjednek. A meleg nappalok és a harmatos éjszakák kedveznek a fertőzésnek, akár jelentős lombvesztés is történhet (Campos és mtsai., 2020).

A betegség elleni védekezést 3-5 éves vetésfogóval, megfelelő fajtaválasztással, higiénával, harmonikus tápanyagellátással, egészséges szaporítóanyaggal jelentősen megkönnyíthetjük. A gumófertőzés is csökkenthető a megfelelő érettségű gumók kíméletes betakarításával és a tárolás során elősegítjük a sebgyógyulást (Glits és mtsai., 2000). A legelterjedtebb védekezés az állománypermetezés, amit foltbetegségek elleni készítményekkel végezhetünk. A kontakt hatóanyagok közül a réz, folpet, metiram, felszívódó fungicidek közül pedig fluxapíroxad, azoxistrobin, fluazinam, mandipropamid, difenokonazol, cimoxanil hatóanyag tartalmúak vannak jelenleg engedélyezve hazánkban (Internet 9). A fluxapíroxad és az azoxistrobin esetében magas a rezisztencia kialakulásának kockázata. Számos helyen találtak már ellenálló populációkat (Marek és mtsai., 2018). Éppen ezért fontos, hogy a specifikus hatásmechanizmusú készítményeket is preventíven alkalmazzuk járványveszélyes időben, figyeljünk oda a hatóanyag-rotációra és lehetőleg a több hatáshelyű készítményekkel együtt használjuk őket (Sörös, 2019).

4.3. Réz tartalmú növényvédő szerek

4.3.1. A réz fungicidek története, korai fejlődése

A réz a legősibb növényvédő szerünk. Felfedezése a 19. századba nyúlik vissza, amelynek viszontagságait Johnson foglalta össze. A Bordeaux-i keveréket A. Millardet 1885-ben szabadalmaztatta, amely hatékony védekezést tett lehetővé a szőlő egyik legjelentősebb kórokozója, a *Plasmopara viticola* ellen. A réz-szulfát korábbi használatáról az első említés gabonaüszög elleni védekezésként jegyezték fel, de kezelték vele juhok lábfertőződését is. Az írországi burgonyavész járvány idején Morren felvetette ötletként a réz-szulfát és mész keverékét a védekezésre, de sajnos nem kezdtek kísérleteket. Később a réz-szulfátot elkezdték faanyag tartósítására alkalmazni. Ez az egyik oka annak, hogy megjelent a szőlőtermesztésben. Az elterjedés másik oka a terméslopások megelőzésével kapcsolatos, mivel a gazdák az utak menti szőlőket réz-szulfáttal permetezték Franciaországban, Bordeaux-ban. Mire a peronoszpóra 1878-ban elérte Franciaországot, már mésszel keverve használták Millardet környezetében is. A professzor a kórokozó megjelenésekor elkezdte vizsgálni annak biológiáját, ennek kapcsán tette a felfedezést, hogy a meszes réz-szulfát a spórák csírázását akadályozza meg. Kísérletezett más réz- illetve vas-sókkal, külön mésztejjel, de a leghatékonyabbnak továbbra is a meszes réz-szulfát bizonyult (Johnson, 1935).

Az 1930-as '40-es években a rézvegyületek széles repertoárját vizsgálták fungicid tulajdonságuk szempontjából. Először csak a szervetlen vegyületeket, mint réz(I)-oxid, a réz(II)-oxid, a réz-cianid, a réz-szulfát, a réz-foszfát, a réz-ammónium-szilikát és a réz-oxiklorid. A tapadás szempontjából ezek a vegyületek általában rosszabb eredményt adtak, mint a Bordeaux-i keverék, hiszen a mészből és réz-szulfátból keletkező gipsz (CaSO_4) kiválóan a levélhez ragasztja a réz-hidroxid molekulákat (Marsh és mtsai., 1937). Az ásványi anyagok tapadásfokozó képességéről kevés irodalmat találunk, pedig fontos üzenete lehet a modern növényvédelem számára. A rézoxidok esetében a fungicid hatás hatékonyabbnak bizonyult, különösen a réz(I)-oxid esetében, ami annak jobb hozzáférhetőségéből, illetve eredendően nagyobb toxicitásából fakad (Horsfall és mtsai., 1937). A következő kutatás során 42 különböző rézvegyület in vitro spórák elleni toxicitását vizsgálták, aminek kapcsán remélték, hogy egy lépéssel közelebb jutnak a hatásmód megismeréséhez is. Ezek között megtalálhatóak voltak a szervetlen vegyületek is, de számos aminosav-komplex, illetve szerves-savakkal alkotott réz sók. A vegyületek közül a réz-malát bizonyult a legtoxikusabbnak, a spórákba történő gyors bejutás miatt, de komplex aminosav-származékok is jó eredményt adtak (Martin és mtsai., 1942).

Viszonylag korán elkezdődtek a kísérletek a tapadásfokozás javítására. A Bordeaux-i keverék a benne található gipsznek köszönhetően jól tapad a növényi felületre. Kazeines-gyanta tartalmú szappannal nem sikerült Bordeaux-i keverékhez hasonló tapadást elérni (Large és Beer, 1946). Bentonittal, egy vulkáni eredetű ásványi anyaggal – azonos fémréz tartalom mellett közel azonos tapadását érték el, míg adalékok nélkül csak fele rézmenyiség maradt a leveleken (Large, 1945; Large, Beer, és mtsai., 1946).

Az adjuvánsok használata nem csak a tapadásfokozás miatt lehet fontos a réztartalmú növényvédő szerek esetében. A réz nagyobb koncentrációban fitotoxikus lehet a kultúrnövényekre. A réz csak olyan esetben használható, amikor nincsenek fiatal, érzékeny szövetek, mint például virágszirmok, csíranövények. Burgonya

esetében is okozhat perzselést. Megfigyelték, hogy emulgeált paraffinvasz hozamnövekedést eredményezett a fitotoxicitás csökkentésével (McIntosh és mtsai., 1969).

4.3.2. A réz hatásmechanizmusa

A réz esszenciális elem minden élőlényben. Olyan fontos enzimek alkotórésze, mint például a citokrómoxidáz, vagy a szuperoxid-dizmutáz, amelyek a sejtlegzésben és az oxidatív stressz elleni védekezésben vesznek részt. Kis mennyiségben tehát minden élőlény számára nélkülözhetetlen, de nagyobb mennyiségben toxikus nehézfém. Az ember és a sertés kevésbé érzékeny, mert metallothioneinnel rendelkeznek, amely egy nehézfémek detoxifikálásáért felelős, ciszteinben gazdag fehérje, amely SH-csoportja lévén komplexálja a réz ionokat. A kénnel és a ciszteinnel való kölcsönhatás nem csak a detoxifikációban, hanem a toxicitásban is fontos szerepet játszik (Sörös, 2019).

A réztartalmú hatóanyagokat vízben oldhatatlan formában juttatjuk ki a növényi felületre. Ezek a vegyületek a réz-hidroxid, réz-oxi-klorid, réz(II)-oxid. A réz szulfát a Bordeaux-i keverék prekursora, ami önmagában vízben jól oldódik, azonban mészhozzáadásával tribázisos, vízben oldhatatlan komplexet alkot, míg a keletkező kalcium-szulfát, vagyis gipsz segédanyagként fokozza a tapadást. A növény felületén lerakódott rézvegyületekből a réz nem ionos, hanem komplex formájában oldódik ki. A komplexálódás mind a növényi levél sérüléseiből (Arman és Wain, 1958, 1960, 1963), mind a gombák és baktériumok exudátumából származó szerves vegyületekkel történik (Large, 1943; McCallan, 1949; Wain és Wilkinson, 1946). Ezek a karbonsavak és aminosavak kelátkomplexeket képeznek a rézzel, így a rézionok a sejtekhez szállíthatók és könnyedén átjutnak a membránon (Montag és mtsai., 2006b). A citoplazmában ezek a komplexek szétesnek és a rézionok sokkal erősebb komplexeket alkotnak a cisztein aminosavak kén ligandumaival. A hipotézis szerint a membrán két oldalán különböző vegyületformáknak köszönhető, hogy a rézion rendkívüli gyorsasággal, a környezeti koncentráció százszorosára dúsul fel a gombaspórákban (Sörös, 2019).

A rézion alapvetően kétféle kémiai reaktivitással rendelkezik, amely alapján a hatásmechanizmusa is két hipotézissel magyarázható. Az egyik hipotézis szerint a rézion sejtlegzés elektron transzportláncánál képes elektront felvenni, majd az elektront egy oxigén molekulának leadni, amelyből így egy szuperoxidgyök-anion keletkezik. Ezáltal oxidatív stresszt idéz elő a sejtben. Ezt a hipotézist Montag és társai cáfolták, mivel nem tapasztalták reaktív oxigénformák keletkezését a rézionok jelenlétében (Montag és mtsai., 2006a). A rézion másik lehetséges jellemző reaktivitása a már korábban említett kénhez, azaz a cisztein molekulák tiolcsoportjaihoz kapcsolódik. A sejtben számos fehérje tartalmaz ciszteint, amelyekhez a rézionok kötődni tudnak. A rézionnal alkotott komplexek fehérje szerkezete megváltozik, nem tudja ellátni funkcióját. A rézionnak köszönhetően számos anyagcsere folyamat megbénul, ami végül sejthalálhoz vezet (Sörös, 2019). A sejthalált a sejtlegzés enzimeinek visszafordíthatatlan károsodása okozza. A réz a citokrómoxidáz enzim fontos kofaktora, amely a sejtlegzéshez kapcsolódik, ezért érthető, hogy a sejt ide szállítja a felvett rézet, amely ha túl nagy mennyiségben jelentkezik, a környező fehérjék károsodását okozza (Montag és mtsai., 2006a).

4.3.3. Engedélyezett réztartalmú növényvédő szerek Magyarországon

Magyarországon jelenleg 27 alapengedéllyel rendelkező réztartalmú növényvédő szer van forgalomban, amelyeket a 2. táblázatban gyűjtöttem össze. Hatóanyag szempontjából a réz-hidroxid és a réz-oxi-klorid egyforma arányban van jelen a piacon. Legtöbbjük széleskörű felhasználásra engedélyezett a kertészeti kultúrákban. Néhány készítményt nanotechnológia segítségével formuláltak, amelynek köszönhetően a rézszemcsék apró mérete miatt a permetlevelek kolloid tulajdonságokkal rendelkeznek. Az egyes készítmények réztartalma akár 15%-tól 50%-ig terjedhet. Ráadásul a hektárdózis viszonylag hasonló, így eltérő rézterhelést okozhatnak a különböző termékek. A biológiai hatás egyik jelentős befolyásoló tényezője szemcseméret, mivel a kisebb szemcseméret azonos réztartalom mellett jobb biohasznosíthatóságot eredményez, viszont a túl kicsi szemcseméret sem jó, mert hamar lemosódik. A másik fontos tulajdonság a tapadás, valamint az esőállóság. Az adjuvánsok a cseppek jobb elterülését segítik, a lemosódást pedig terpénszármazékok és növényi olajok (közös néven penetráns olajok) akadályozhatják meg. A legmodernebb készítmények minden szempontból kielégítőek lehetnek alacsonyabb réztartalmuk ellenére (Internet11).

2. táblázat: Magyarországon alapengedéllyel rendelkező réztartalmú növényvédő szerek. A sorba rendezés fémréz-tartalom alapján történt.

készítmény neve	Formula	hatóanyag	rézvegyület koncentráció	javasolt dózis	Fémréz tartalom	egyéb összetevő	kezelés- szám	kultúra
Pergado Cu	WG	réz-oxi-klorid	245 g/kg	4-5 kg/ha	14%	25g mandipropamid	4	szőlő
Cuproxat FW	SC	tribázikus rézszulfát	350 g/L	2-5 kg/ha	15%		6-7	széleskörű felhasználás
Valis Plus	WG	réz-hidroxid, -oxi-klorid	2×150 g/kg	1,5 kg/ha	15%	60g valifenalát	2	szőlő
Vegesol R	SE	réz-hidroxid	240 g/L	2-5 L/ha	16%	20 g napraforgóolaj		széleskörű felhasználás
Badge SC	SC	réz-oxi-klorid	236,64 g/L	1,3-5,5 kg/ha	20%	239,36 g/L réz-hidroxid	2-7	gyümölcs, burgonya, komló
Bordói por	WP	bordói keverék	nincs adat	3,5-10 kg/ha	20%			széleskörű felhasználás
Bordóimix DG	WG	bordói keverék	nincs adat	4-5 kg/ha	20%			széleskörű felhasználás
Cuprozin Progress	SC	réz-hidroxid	383 g/L	0,8-4 L/ha	20%		3-8	széleskörű felhasználás
Champion 2 FL	FL	réz-hidroxid	360 g/kg	1,75-3 L/ha	24%			széleskörű felhasználás
Copernico Hi Bio	WG	réz-hidroxid	423,7 g/kg	2-2,4 kg/ha	25%		3-6	szőlő, paradicsom, padlizsán, burgonya, őszibarack
Montaflow	SC	réz-oxi-klorid	638 g/kg	1,5-4 kg/ha	25%			széleskörű felhasználás
Badge WG	WG	réz-oxi-klorid	244 g/kg	1,3-7 kg/ha	28%	245 g/kg réz-hidroxid	2-5	gyümölcs, burgonya, komló
Copforce Extra	WG	réz-hidroxid	461 g/kg	2 L/ha	30%	60 g cimoxanil	6	burgonya
Pesmus	WG	réz-hidroxid	461 g/kg	2 kg/ha	30%	60g cimoxanil	4-5	szőlő, burgonya, paradicsom
Cuprablau 35 WP	WP	réz-hidroxid	615 g/kg	3 kg/ha	35%		3	gyümölcs, burgonya, paradicsom
Funguran Progress	WP	réz-hidroxid	537 g/kg	1-5,4 kg/ha	35%		3-4	gyümölcskultúrák, burgonya, komló, dísnövények
Kocide 2000	WG	réz-hidroxid	538 g/kg	1,75-3 kg/ha	35%			széleskörű felhasználás
Neoram 37,5 WG	WG	réz-oxi-klorid	630 g/kg	1,5-4 kg/ha	37,5%			széleskörű felhasználás
Nordox 75 WG	WG	réz(I)oxid	860 g/kg	0,8-3 kg/ha	37,5%			széleskörű felhasználás
Armetil C	WP	réz-oxi-klorid	702 g/kg	2,5 kg/ha	40%	80 g metalaxil	2	szőlő, paradicsom, tojásgyümölcs, burgonya
Melody Compact 49 WG	WG	réz-oxi-klorid	406 g/kg	1,5 kg/ha	40%	84 g iprovalikarb		szőlő, burgonya, paradicsom, borsó, uborka
Kupfer Fusilan WG	WG	réz-oxi-klorid	781 g/kg	1,8-3 kg/ha	43%	43 g cimoxanil		
Astra Réz-oxi-klorid	WP	réz-oxi-klorid	880 g/kg	2-4 kg/ha	50%		3-5	széleskörű felhasználás
Champion 50 WG	WG	réz-hidroxid	768 g/kg	2 kg/ha	50%		4	széleskörű felhasználás
Cuprosan 50 WP	WP	réz-oxi-klorid	841 g/kg	2-7 kg/ha	50%		2-5	széleskörű felhasználás
Joker 77 WP	WP	réz-hidroxid	770 g/kg	2-4 kg/ha	50%			széleskörű felhasználás
Vitra Réz-hidroxid	WP	réz-hidroxid	770 g/kg	2-4 kg/ha	50%		3-4	széleskörű felhasználás

4.3.4. A réztartalmú növényvédő szerekkel kapcsolatos legújabb kutatási irányok

4.3.4.1. A talajok rézszennyezésének problémája

A talajokban a réz természetes módon jelen van az alapkőzet mállása révén. A rézionok zömmel adszorpciós felületekhez, vagy egyes humuszformákhoz kötődnek kétértékű formában. Hazánkban a művelt talajrétegben általában kevés (5,4 mg/kg), de általában elegendő réz található a növények szükségleteinek kielégítésére, amennyiben a felvétel egyéb tényezők miatt nem gátolt (Internet 17). Azonban a hagyományosan szőlőtermesztő vidékeken, ahol régen a peronoszpóra ellen kizárólag rézzel védekeztek, sokkal magasabb réztartalom mérhető. Ugyanez mondható el a mai ökológiai gazdálkodást – leginkább szőlőtermesztést – folytató területek esetén. Magyarországon legfeljebb csak egy nagyságrenddel haladja meg a normál értéket a réz talajbeli koncentrációja, a maximumot figyelembe véve is határérték (75 mg/kg) alattiak az eredmények. Nyugat-Európa egyes vidékein, ahol a peronoszporafélék támadása gyakoribb, a talajok réztartalma akár az 1000 mg/kg szintet is elérheti (Internet 11). Miután a réz jól kötődik, a talaj felső, termékeny rétegében halmozódik fel. Erősen szennyezett talajokon fitotoxicitást tapasztalhatunk, ami savanyú kémhatású, kis kationcserélő kapacitású talajokon hatványozottabban jelentkezik, mert ilyenkor a rézion felvehető formában van jelen. A rézszennyezés következtében a talajélet is súlyosan károsodik, ami legfeltűnőbb módon a földigiliszták testsúlycsökkenésében, valamint mortalitásában mutatkozik, míg a talajban élő mikroorganizmusok esetében a káros hatás nem ilyen egyértelmű (Nunes és mtsai., 2016). A talajerózió következtében a felszíni vizekbe is bekerülhet a rézion, amellyel tovább növekszik a környezeti problémák száma (Internet 12). Az Európai Unió a talajok védelme érdekében számos óvintézkedést vezetett be. Korábban 6 kg/év/ha ötéves átlag volt meghatározva a kijuttatható fémréz mennyisége (Internet 13), amely 2019-től 28 kg/ 7 év /ha, azaz átlagosan 4 kg/év-re csökkent (Internet 14).

4.3.4.2. Lemosódási vizsgálatok a rézterhelés csökkentésének érdekében

A réz a kontakt kinetikájú hatóanyagok közé tartozik, de ismeretes, hogy formulálással sokat javíthatunk a készítmények esőállóságán. A csapadék által lemosott rézmennyiség ugyanis a talajra kerül, ahol a fentiek értelmében felhalmozódhat. Az alma ventúriás varasodás ellen Stensvand és Amundsen végeztek kísérleteket, különböző rézformák fungicid hatásának összehasonlítására. A réz-hidroxid 100 és 50 g, a réz-oxid 200 és 100 g és réz-oxi-klorid pedig 250 és 125 g dózisokban kerültek a kijuttatásra. A kontrolhoz képest mindhárom hatóanyag jelentősen csökkentette a betegség előfordulását. A réz-hidroxid valamivel gyengébb gombaölő hatással bírt, mint a másik két vegyület, melyek esetében nem találtak a gyümölcsökön varas foltokat. A dózis nem befolyásolta a fertőzöttség mértékét. A réz-oxiddal és réz-oxi-kloriddal kezelt parcellákon azonban alacsonyabbak voltak a hozamok korai gyümölcselhullás miatt a réz-hidroxiddal kezelt parcellákhoz képest. Ez utóbbi gombaölő szer kevesebb gyümölcsrepedést és torzulást okozott, mint a másik két vegyület (Stensvand és Amundsen, 2000).

Szintén almafa levelein mérték 3 etoxilált növényi olaj esőállóság javítását réz-hidroxid és réz-oxi-klorid hatóanyagokkal. Öt mm heves esőzés adjuválás nélkül mindkét növényvédő szer esetén 80%-os lemosódást tapasztaltak. A réz-oxidot tartalmazó készítmény esetében az etoxilált olajokkal 40-47% körülre lehetett csökkenteni a veszteségeket, míg a réz-hidroxid esetében nem történt javulás. Megállapították, hogy az esőzés

megváltoztatta a rézkristályok alakját, a lerakódások nagyobb felületen terültek el, de csökkent a fedettségi hatékonyság. Adjuváns jelenlétében a hatóanyag az adjuvánsrétegbe ágyazódott. Az olajok segítették a cseppek terülését, de nem befolyásolták jelentősen a lemosódást követő fedettséget (Hunsche és mtsai., 2011).

Kivi ültetvényekben szimulált eső hatását vizsgálták kereskedelmi forgalomban kapható (Norodox 75WG 750 g/kg rézoxid, Kocide Opti 300 g/kg réz-hidroxid, Champ DP 375 g/kg réz-hidroxid, Bordeaux-i keverék), réztartalmú permetszerek lemosódására. A permetezett növényeket 25, 50, 100 mm csapadékkal kezelték, majd külön értékelték a levélről, gyümölcsről, vesszőről történő lemosódásokat. A levelek esetében 25 mm csapadék a szermaradványok 50 %-át távolította el, míg a gyümölcsök és vesszők esetében 50 mm eső ellenére a kezdeti rézmennyiség 100%-a is megmaradt. A készítmények között nem mutatkoztak egyértelmű különbségek (Gaskin és mtsai., 2013).

Pérez-Rodríguez és munkatársai négy különböző lemosódási kísérletet végeztek az általuk kiválasztott három, kereskedelmi forgalomban is kapható készítménnyel: Bordeaux-i keverékkel (20%), réz-oxi-kloriddal (50%), 2% propilén-glikollal kevert réz-oxi-kloriddal (64,5%). Első kísérletükben permetezett polipropilén felületet helyeztek egy forgó mintaelosztóba, majd felülről vizet engedtek rá. A réz lemosódás kiszámítására tapasztalati egyenleteket alkottak a forgási sebesség, a mosóvíz mennyisége és a dózis, valamint ezek kölcsönhatásai alapján. A veszteségek összhangban voltak a részecskék leválásának modelljével, amelyben a részecskék mozgásának megindulása a nyírófeszültségtől függ. A különböző készítmények között szignifikáns különbségek adódtak a lemosódásban: a polietilén-glikollal dúsított réz-oxi-klorid, majd a Bordeaux-i keverék mutatkozott a legellenállóbbnak a felszínt érő lineáris impulzussal szemben (Paradelo és mtsai., 2008). Második alkalommal burgonyaleveleken (Pérez-Rodríguez és mtsai., 2013), harmadik alkalommal mesterséges polipropilén felületen, ismert cseppmérettel és esési magassággal végezték el a kísérleteket. Az utóbbi két vizsgálat esőcsepp szimulátorral történt, két különböző cseppméretre, sztochasztikus modell segítségével. Megállapították, hogy réz nagyrészt részecskék formájában veszett el, nem oldatként. A rézdózist találták a leginkább befolyásoló tényezőnek a lemosódás során. A modell alapján az esőcsepp energiájának szerepére a réz oldódásában illetve részecskék leválásában nem tudtak egyértelműen következtetni (Pérez-Rodríguez és mtsai., 2015).

Végül negyedik kísérletüket szőlő kultúrában végezték, Bordeaux-i keverékkel és réz-oxi-kloriddal. Továbbra is a réz lemosódását vizsgálták, ezúttal esőcseppek által, szántóföldi körülmények között. A hatóanyag nagy részét az első néhány milliméter eső távolította el, ami egybevágott Hunsche és munkatársai eredményeivel (Hunsche és mtsai., 2011). Kísérleteik alapján elmondható, hogy a permetezést követően, a cseppek beszáradása után a réztartalom kristályos állapotban jelenik meg a levélen (kikristályosodik), mely során a részecskék gyengén kötődnek a növényi felülethez. Az eső intenzitása és a lemosódás között továbbra sem találtak szignifikáns összefüggést (Pérez-Rodríguez és mtsai., 2016).

4.4. Kontakt nedvesedés a növényvédelemben

4.4.1. Bevezetés a kolloidok és határfelületek tudományába

A kolloidok és a határfelületek tudománya multidiszciplináris terület, mivel a kémia mellett a fizika és a biológia szakismereteit is érinti. Egy viszonylag új tudományterületről beszélünk, amint az egyik európai alapító, Wolfgang Ostwald 1916-ban megjelent „Az elhanyagolt dimenziók világa” művének címe is utal erre. Ez a diszciplína a határfelületek közötti kölcsönhatással foglalkozik. A molekulák, amennyiben lehetőségük van rá, energetikailag a legkedvezőbb módon rendeződnek el. A diszperz rendszereken belül a kolloid rendszerek átmenetet képeznek a valódi oldatok (homogén) és a durva diszperz rendszerek (heterogén) között. A kolloid rendszerek esetében a szemcseméretük 1-500 nm között változik. Nagy felület jellemzi őket, ezért a kolloid rendszer molekuláinak határfelületen történő elrendeződését ezeknek a felületi erőknek a megnyilvánulása és összeadódása irányítja. A rendszer szabad energiájának csökkenésével nő annak kinetikai állandósága. A folyamatot tehát egy egyensúlyi helyzetre törekvés jellemzi, melynek sebességét számos kémiai és fizikai faktor befolyásolja (Dékány, 2017).

A folyadék-gáz, a szilárd-gáz és a szilárd-folyadék határfelületek fizikai-kémiai tulajdonságainak leírásánál alapvető szerepe van a felületi feszültségnek, pontosabban a felületi szabad energiának. A határfelületnél kialakult heterogén háromdimenziós réteget dinamikus egyensúly jellemzi. Az energetikailag legkedvezőbb elrendeződés a gömb. Az egységnyi, új felület létrehozásához szükséges munkát felületi feszültségnek nevezzük. A határfelületen megvalósuló elrendeződés többletenergiát biztosít a rendszerben, ami a csepp felszínének növekedésében nyilvánul meg. Tehát a definíciót úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a felületi feszültség egységnyi felület szabad energiátöbblete (Wolfram, 1971).

4.4.2. A nedvesedés jelentősége a növényvédelemben

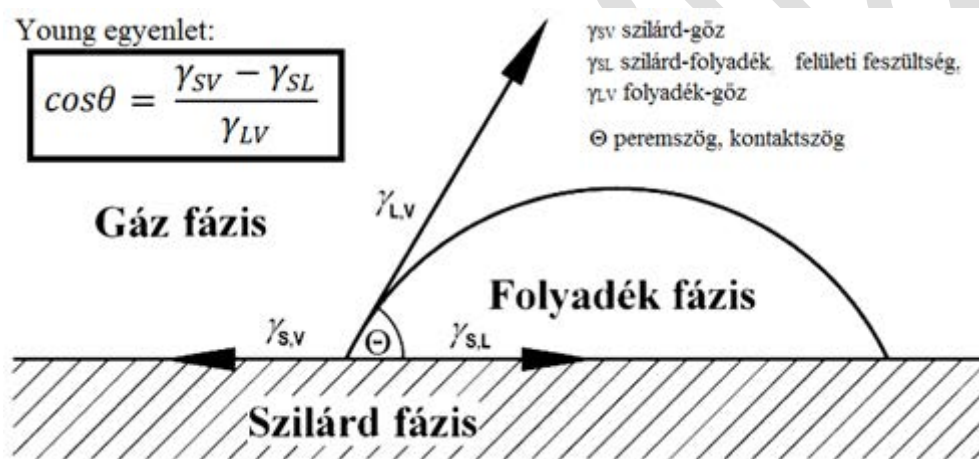
A növényvédelmi kezelés során a permetecseppet érő hatások négy szakaszra különíthetők el: repülés (a csepp a szórófejtől a felületig jut, közben sodródik/párolog), levélre érkezés (következménye a tapadás/pattanás/száttörés lehet), a levél felületén bekövetkező események (terülés, párologás, hatóanyag eloszlás lehet), végül a hatóanyag kinetikája (perzisztencia, penetráció, abszorpció, transzlokáció) (Nairn és mtsai., 2016). Ezek közül a határfelületek tudománya a permetecsepp és a növényi felület közötti interakciót hivatott vizsgálni. A csepp tapadása és terülése, azaz a növényi felületet nedvesítő képessége alapján véve határozza meg a növényvédelmi kezelés hatásosságát. Amennyiben a permetecsepp gömbszerűen helyezkedik el a levélen, a benne lévő hatóanyag csak kis felülettel érintkezik, nem tud megfelelően transzlokálódni, penetrálódni. A csepp könnyen legördül, a növényvédelmi hatás elmarad, a környezetterhelés pedig nő. Minél nagyobb a nedvesedés mértéke, annál jobb permetlé-fedettséget tudunk elérni. A hatóanyag penetráció is optimálisabb lesz, összességében fokozódik a növényvédelmi hatás (Gimenes és mtsai., 2013).

Az energetikai viszonyok miatt a szétterülés szükséges feltétele, hogy a szilárd felület nagyobb felületi energiátöbblettel rendelkezzen, mint a folyadék. A folyadék kohéziós energiája lehetőleg minél kisebb, az adhéziós energiája minél nagyobb legyen (Wolfram, 1971). A növényi felületek gyakran kis energiátöbblettel rendelkeznek, mivel viaszosságuk miatt apolárisak. Ezzel szemben a mezőgazdaságban a permetlevek víz

alapúak, amely oldószernek nagy a felületi feszültsége. A nedvesítés növelésének érdekében a permetlé felületi feszültségét csökkentenünk szükséges. A növényvédő szer formulálás során, a hatóanyag mellé felületaktivitással rendelkező segédanyagokat keverve csökkenthető a permetlé felületi feszültsége. Ez gyárilag, de a tankkeverék összeállításakor is megtörténhet (Sörös, 2019).

4.4.3. A növényi felület nedvesedés vizsgálatának mérés technikai problémái

A nedvesedés vizsgálatára több módszer terjedt el az irodalomban. A kontakt nedvesedést először Young írta le 1805-ben a róla elnevezett egyenlettel (4. ábra). Elmélete szerint a szilárd-folyadék-gáz fázis találkozásánál kialakuló peremszöggel jellemezhető a szilárd-folyadék fázis közötti adhézió, ezáltal a folyadék szétterülésének mértéke. Ez alapján számszerűsíthető a szilárd felület és a folyadék közötti kontaktus, azaz a szilárd felület nedvesedése. A nedvesedés fokozódásával a kontaktszög (CA) értéke csökken, a folyadék akár a teljes szétterülést is elérheti – ez különösen tenzidek jelenlétében jellemző (Wolfram, 1971).

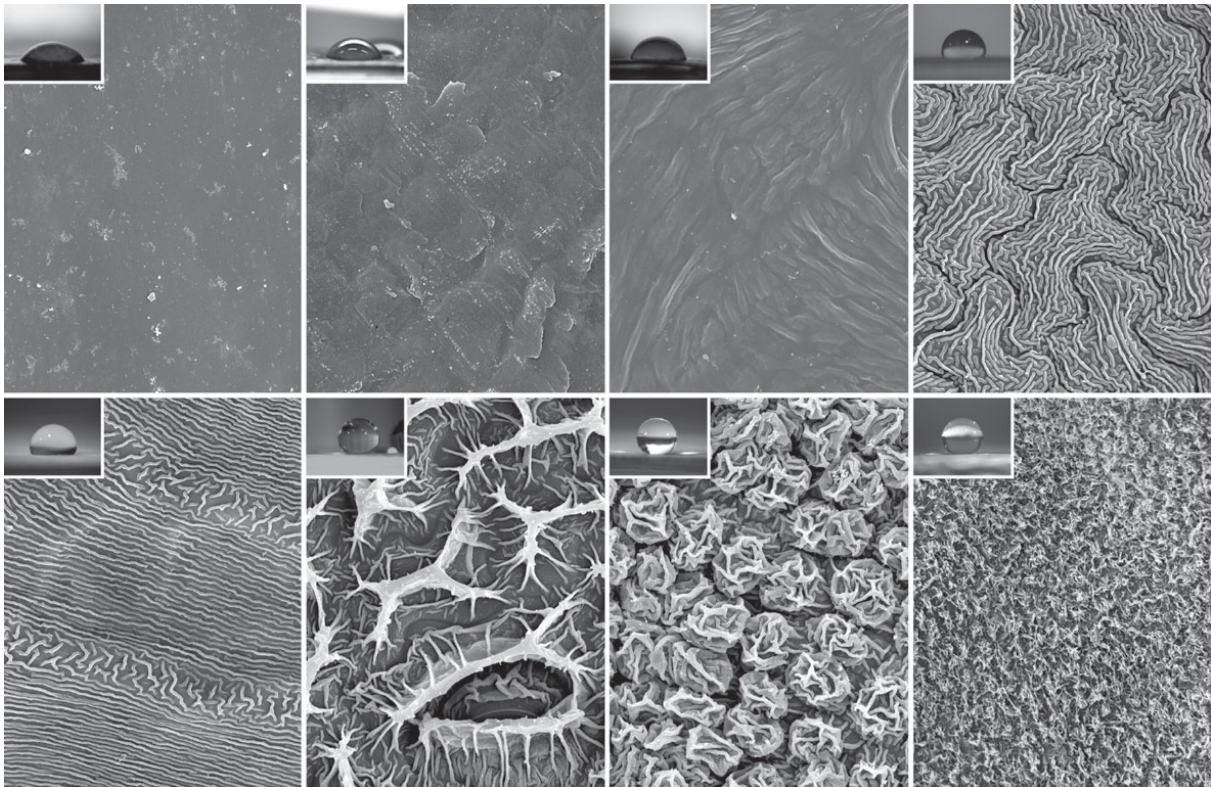


4. ábra: A Young egyenlet és a kontakt nedvesedés fázisai és az azt befolyásoló erők (Internet 16).

A Young egyenlet legnagyobb hátrányaként említik, hogy az összefüggés termodinamikai egyensúly esetén igaz, azonban a gyakorlatban lehetetlen egyensúlyi kontaktszöget mérni, a csepp valamely metastabil energiaállapotot vesz fel. A Young-egyenlet szerint statikusan mért kontaktszöget emiatt látszólagos kontaktszögnek (rövn.: APCA, más néven makroszkopikus CA) hívhatjuk (Kung és mtsai., 2019). Ugyanis hiányossága, hogy nem veszi figyelembe a mikroszkopikus folyamatokat, vagyis azt a valódi kontaktszöget, amelyet a csepphez csatlakozó nedvesítő film ténylegesen bezár a szilárd felülettel (Wolfram, 1983). A CA méréséhez alkalmazott kísérleti technikák érzékenysége és precizitása is változó lehet. A kép minőségét is számos faktor befolyásolja, valamint a CA számolásához alkalmazott különböző illesztési modellek között jelentős – akár 20%-os eltérés is kialakulhat, ami szélsőséges CA esetében kifejezettebb (Wolfram, 1983; Kung és mtsai., 2019).

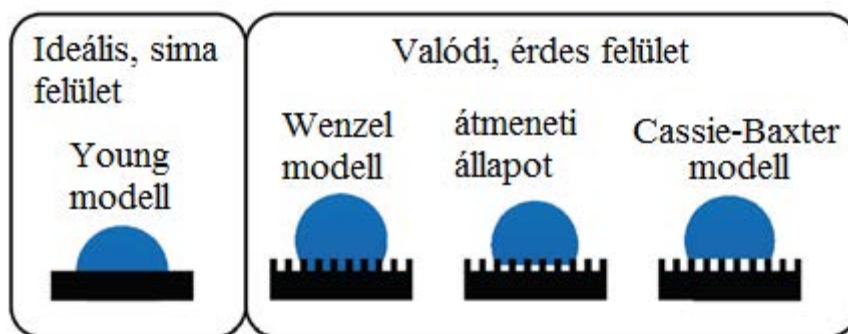
A szilárd felületek jellemzése esetén a vízzel alkotott CA-t mérik, mely alapján a felület hidrofilitását fejezik ki: a hidrofil és hidrofób kategória a 90°-nál különül el (Kung és mtsai., 2019). Amennyiben összehasonlítás a cél, valóban érdemes kategóriákat - akár többet is - létrehozni a számszerűsítés érdekében, ahogyan ezt növényi felületek esetében is gyakran alkalmazzák (Gaskin és mtsai., 2005), de mivel a kontaktszög értéke bizonytalansággal terhelt, nem célszerű ilyen merev kategóriák meghatározása (Kung és mtsai., 2019). A

felület fizikai és kémiai karaktere egyaránt befolyásolja a felület nedvesedését, egyúttal a kialakult CA-t is. Ideális felület, mely csupán kémiai szempontból determinálja a kontaktszöveget, a valóságban nem létezik, sőt a növényi felület hatványozottan eltér ettől. A növényi felületet makro és mikro-érdesség is jellemzi (Nairn és Forster, 2017), valamint a felületét borító kutikula kémiai összetétele is változatos. Meghatározó lehet a növényfaj, fajta, a növényi szerv típusa, a fenológia, valamint a klimatikus tényezők is (Gückel és Synnatschke, 1975). A felszín morfológiai heterogenitása pásztázó-elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgálható (5. ábra), mely hasznos kiegészítő adatot szolgáltat az efféle vizsgálatokhoz (Prüm és mtsai., 2011).



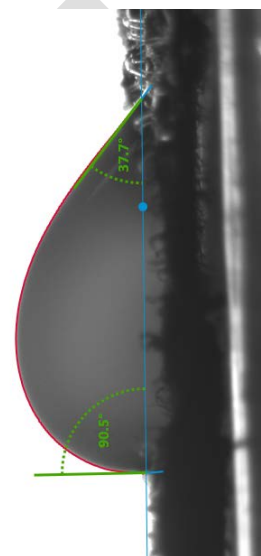
5. ábra: Különböző növényi felszínekről készült elektronmikroszkópos felvétel és vízzel való nedvesíthetőségük (Prüm és mtsai., 2011).

A Young-egyenlet korrekciójára két megközelítés született (6. ábra), a felület fizikai heterogenitását figyelembe vételére. Wenzel korrekciója a morfológiai heterogenitás miatt megnövekedett felülettel számol, amit 'r' inhomogenitási faktorról fejez ki. Jól nedvesedő felületek esetén ez felerősíti a fázisok közötti kölcsönhatást, ellenkező esetben gyengíti. Viaszos növényi felületeknél megfigyelték, hogy az érdesség nehezíti a vízzel történő nedvesedést, viszont ha tenzidekkel csökkentik a folyadék felületi feszültségét, az érdesség segíti a nedvesedést (Gaskin és mtsai., 2014; Nairn és mtsai., 2017). A Cassie-Baxter nedvesedési modell esetén a folyadék és a szilárd felület között levegővel töltött zsebek alakulnak ki. Ezek úgy tekinthetők, hogy egyáltalán nem nedvesednek, tehát az erősen csökkent felülettel kell számolni. Logikus megközelítésük ellenére a kísérleti eredmények ritkán igazolják az egyenleteket. Emellett számos változatuk is elterjedt, ami kihívássá teszi a kísérletünkhöz megfelelő modell kiválasztását (Kung és mtsai., 2019). A korrekciós faktorról történő számítás hátránya, hogy torzítja az adatokat, ezért szélsőséges nedvesedési viszonyok esetében nem alkalmazható.



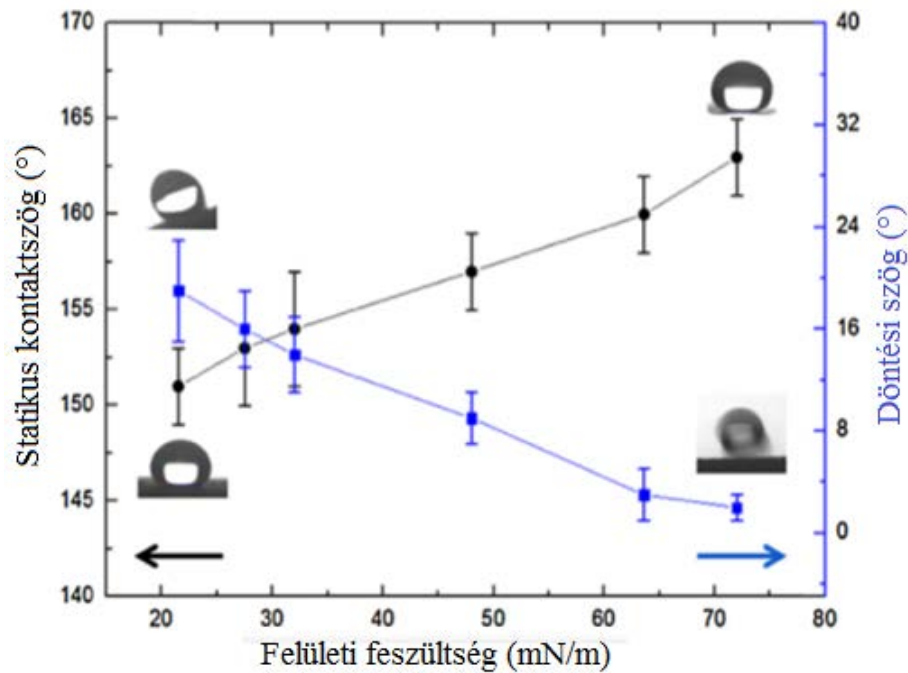
6. ábra: A felületi egyenetlenségek eltérően befolyásolhatják a nedvesedést (Kung és mtsai., 2019).

Egy csepp a látszólagos kontaktszöggel jellemezhető állapotot véges sebességgel éri el, azaz a nedvesedésnek időbeli lefutása is van. A kontakt nedvesedés dinamikájára irányuló vizsgálatok elsődleges célja a nedvesedés létrejöttéhez illetve megszűnéséhez szükséges energiák számszerűsítése. Két mérési módja van: a térfogat-változtatásos módszer és a döntött tálcás módszer. Ezek alkalmasak a nyíró hidrofóbitás leírására, - amely az új szilárd fázis nedvesítéséhez szükséges energiát határozza meg, - a csepp tömegéből adódó és arra ható gravitációs gyorsulás alapján számolható, valamint a húzó hidrofóbitás a felületről történő leváláshoz szükséges erőt, tehát az adhéziós munkát fejezi ki (Wolfram, 1983). Ennek az utóbbinak a mérése sokkal bonyolultabb és hibával terhelt, különösen növényi felületek esetén. A döntött tálcás módszer esetén a kétféle CA-t a háromfázispont elmozdulásának pillanatában mérjük, melyek a döntési irány függvényében haladó és hátráló kontaktszögek. A két szög különbségéből adódik a kontaktszög hiszterézis. A kontaktszög hiszterézist a szilárd felület egyenetlenségei okozzák, ezért a szilárd felületek jellemzésére használható. Ez egy fontos folyamat a mindennapi életünkben, ugyanis e jelenségtől függ, hogy egy csepp mennyire tartható vissza vízszintestől eltérő felületeken. A



7. ábra: A kontaktszögek alakulása növényi felületen függőleges helyzet esetén. 90,5° a haladó, 37,7° a hátráló CA (saját felvétel).

vízálló bevonatok esetében az a cél, hogy a hiszterézis minél kisebb legyen, azaz minél gyorsabban lefolyjon a csepp a függőlegeshez hasonló felületről (pl. autó szélvédő). A növényvédelemben az elvárás fordított: a formulától azt várjuk el, hogy a függőleges (pl. vöröshagyma) levélen is legyen a cseppnek visszatartása, hogy a növényvédelmi hatás létrejöjjön (7. ábra). A tényleges nedvesedési viszonyok megismeréséhez feltétlenül szükségesek a kinetikai természetű vizsgálatok. Ez irányba élénk a kutatási érdeklődés, ám mind a mérés technikát, mind az elméleti összefüggéseket tekintve még ma is sok a bizonytalanság. E módszernél a kritikus döntési szöget is mérhetjük, amikor a csepp haladó illetve hátráló háromfázis pontja megmozdul. Amikor a hiszterézis kicsi, akkor döntési szög is kicsi, ugyanis a csepp már kisebb „lejtőn” is lefolyik. (Kung és mtsai., 2019). Emiatt általában, de nem minden esetben, elmondható, hogy apoláros felületen a nagyobb felületi feszültséggel rendelkező folyadékok döntési szöge kisebb. Barthwal és munkatársai kísérletileg is alátámasztották ezt az állítást, mely szerint a kontaktszög és a döntési szög fordítottan arányos (8. ábra) (Barthwal és Lim, 2015).



8. ábra: A kontaktszög és a döntési szög értéke fordítottan arányos (Barthwal és Lim, 2015).

Másik lehetőség a szilárd felületek jellemzésére a Fowkes-féle számolós módszer, amit a szilárd fázis szabad felületi energiájának (SFE), valamint polár/diszperz hozzájárulásának meghatározására használnak, ideális felületek esetén. Az említett paramétereket ismert felületi feszültségű folyadékok szilárd fázissal alkotott CA-k értékéből számolják. Vannak próbálkozások növényi felületek SFE értékének meghatározására, ahol az általánosan bevett poláris és apoláris folyadék (víz, dijódmétán) szilárd fázissal alkotott kontaktszögeinek mérése mellett kiegészítésként egy harmadik típusú folyadékot is használnak (Fernandez és Khayet, 2015). Azonban ez az irány növényvédelmi vizsgálatokban – véleményünk szerint - zsákutca, hiszen a növényi felület a mesterséges felületeknél is sokkal inhomogénebb, kémiai és fizikai szempontból egyaránt, ezáltal messze nemideális felület (Nairn és mtsai., 2017).

Összességében tehát számos elmélet és modell készült a nedvesedés számszerűsítésére és kísérleti leírására, melyeket mesterséges felületek és folyadékok használatával validáltak. Általánosságban elmondható azonban, hogy a növényvédelemben használt bonyolult összetételű növényvédő szerek és a speciálisan heterogén és változatos felszínű növényi felületek közötti nedvesedési viszonyok tanulmányozására ezek az elméletek legtöbbször nem használhatók, sokkal inkább az empirikus adatok a leghitelesebbek a valóság leírásában.

5. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

5.1. A kísérletben felhasznált növényvédő szerek

A kísérlethez a növényvédő szereket a következő szempontok alapján választottam ki. A piacon rendkívül különböző fémréz található az egyes készítményekben, ezért fémréz tartalom alapján rendeztem sorba őket. Ezután egy alacsony, egy közepes és egy magas fémréz tartalmú készítményt választottam ki. Annak érdekében, hogy a hatóanyag minősége ne befolyásolja a mérési eredményeket, a réz-hidroxidot tartalmazó termékeket vettem figyelembe. Az általam kiválasztott készítményeket a következőkben mutatom be.

5.1.1. Kocide 2000

A Kocide 2000 2000-ben kapta meg első magyarországi engedélyét. Jelenleg a Cosaco LLC állítja elő. 53,8% réz-hidroxidot, azaz $35 \pm 1,5$ m/m % fémrézet tartalmazó gombaölő szer, vízben diszpergálható granulátum (WG). Szabadforgalmú növényvédő szer. Számos kertészeti kultúrában használható. Az engedélyezett dózis kultúrától függően 1,75-3 kg/ha között változik. Ha tartani akarjuk az évente átlagosan 4 kg kijuttatható fémrézet, akkor dózistól függően 4-6 alkalommal kezelhetjük a növényállományunkat ezzel a készítménnyel.

Munkaegészségügyi várakozási ideje 0 nap, élelmezés-egészségügyi várakozási ideje kultúrától függően 3-21 nap között változhat, de a megengedett fémréz maradék minden esetben maximum 10 mg/kg lehet. Az engedélyokiratában szerepel, hogy viaszos levelű kultúrák esetében, mint például a zöldborsó és a hagyma, a permetlé jobb tapadása érdekében célszerű nedvesítőszerrel fokozni a tapadást (Internet 9).

5.1.2. Champion 50 WG

A Champion 50 WG 2010 óta elérhető hazánkban. A Nufarm GmbH & Co KG gyártja. A Championnak ezt a formulációját jelenleg a Kwizda forgalmazza. 77% réz-hidroxidot, azaz $50 \pm 2,5$ m/m % fémrézet tartalmaz. Formulációja vízben diszpergálható granulátum (WG), zöldeskék színű, vegyszer szagú szemcsés por. A zöldeskék színét a benne nagy arányban található réz-hidroxid adja. Szabadforgalmú növényvédő szer, számos kertészeti kultúrában engedélyezett. Az egyszerre kijuttatható dózis 2 kg/ha, egy évben legfeljebb 3-4 alkalommal használhatjuk. Élelmezés-egészségügyi várakozási ideje kultúrától függően szintén 3-21 nap között változhat, hüvelyesekben, hagyma- és salátafélékben a permetlé megfelelő tapadása érdekében nedvesítő szer használata indokolt. Méhekre mérsékelten veszélyes, ezért méhektől látogatott kultúra esetén kizárólag méhkímélő technológiával juttatható ki. A vízi élővilágra nagyon mérgező, ezért a megfelelő védőtávolság betartása kifejezetten fontos (Internet 9).

5.1.3. Vegesol R

A Vegesol R egy magyar fejlesztésű, modern formájú növényvédő szer. A Budapesti Vegyiművek Rt. állította elő, először 2000-ben kapott engedélyt. Jelenleg a BVN Növényvédő Kft. gyártja és forgalmazza, ami egy növényvédő szer formulálásra specializálódott cég. A termék 24% réz-hidroxidot, azaz 16 m/m % fémrézet tartalmaz. A tapadás elősegítéséhez 20% napraforgóolajat adtak hozzá. A növényi olaj nem károsítja a környezetet, illetve a cég hirdetése szerint megvédi a rezet a lemosódástól, így ugyanolyan védelmet biztosít,

mint a magas réztartalmú növényvédő szerek. Így egy vizes szuszpo-emulzió (SE) formulációról beszélünk, ami égkék, sűrű, napraforgóolaj szagú folyadék. Szintén szabadforgalmú növényvédő szer, számos kertészeti kultúrában engedélyezett gombás és baktériumos betegségek elleni preventív védekezésre. Az ajánlott dózis 2-5 l/ha. 195 g/L fémréz tartalom mellett akár 10 kezelést is lehetővé tesz egy évben. Az élelmezés-egészségügyi várakozási ideje 5-21 nap között változik. Valószínűleg ebben az esetben azért van magasabb érték megadva alsó határként, mert az olajnak köszönhetően lassabban kopik le a növényi felületről (Internet 9).

5.2. A szabadföldi kisparcellás kísérleti helyszín bemutatása

A szabadföldi kísérletet Heves Vármegyében, Kál belterületén, egy családi gazdaságban állítottam be (9. ábra).



9. ábra: Műholdfelvétel a kísérleti helyszínről (Internet 19). A kísérleti helyszínt nyíllal jelöltem.

A kísérletre kijelölt területen 'Esmee' fajtájú burgonyát termesztettek, ami egy piros héjú, sárga húsú, ovális alakú, sima bőrű, nagyon piacos megjelenésű burgonya. Gyors növekedésű, szőrözött levelű, halványlila virágú, nagy termésre képes, kissé rövid nyugalmi idejű fajta. Nem szétfővő típus, szárazanyag tartalma 18 %. A *Phytophthora*-ra kissé fogékony, vírusoknak viszont jól ellenálló burgonyát intenzív technológiával termesztették. A sortávolság 75 cm, a gumók ültetési távolsága 20-30 cm, bakhát kb. 25 cm magas volt, az öntözés csepegtetőszalag segítségével történt.

A tábla kb. 200 méter hosszú, 8 sorból (6 méter széles) állt. A kísérlethez 10 métert jelöltem ki a tábla végéből. A parcellákat 10. ábrán a látható módon hoztam létre és jelöltem meg. A hagyományosan kezelt táblától kb. 2,5 méter puffer sáv választotta el. A

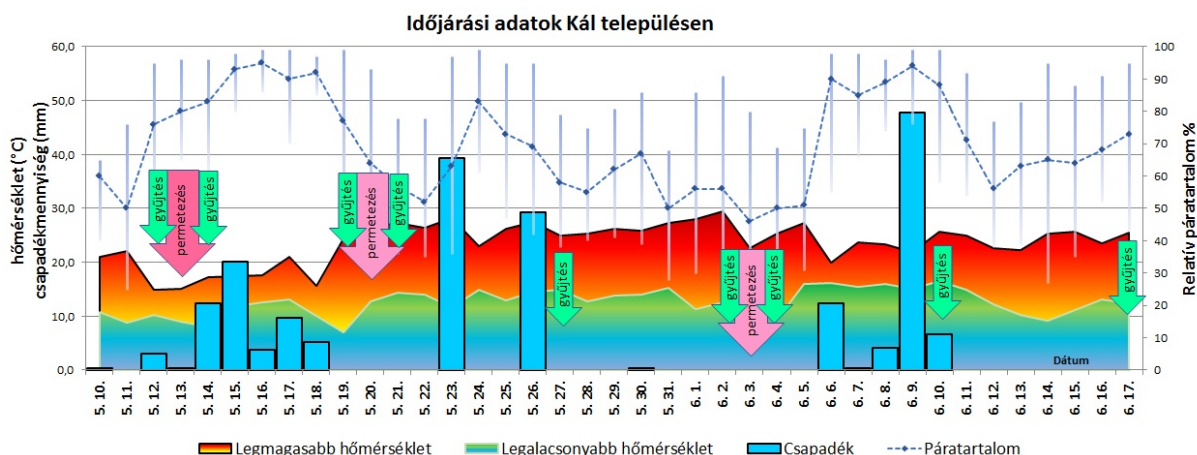
1 sor					
2 sor	V1	Ø1	C1	K1	
2 sor	K2	C2	V2	Ø2	
2 sor	Ø3	V3	K3	C3	
1 sor					
	2,5 m	2,5 m	2,5 m	2,5 m	
	Kocide	Champion	Vegesol	Kontrol	puffer

szegélyhatás kiküszöbölése érdekében a 10. ábra: A szabadföldi kísérleti terület kisparcellás felosztása.

két szélső sort is pufferként (3. ábra) jelöltem meg.

5.3. Időzítés, előkészítés, permetezés és mintagyűjtés

A burgonyában összesen 4 kezelést végeztünk, az integrált növényvédelmi elveknek megfelelően, időjárási előrejelzésre alapozva. Az időjárási körülmények a kísérlet során az alábbiak szerint alakultak. Az adatokat egy online adatbázisból gyűjtöttem (Internet 20), melyeket egy, a helyszíntől 200 méterre lévő meteorológiai állomás rögzített. A 11. ábrán, grafikonon jelöltem a permetezések, valamint a szermaradék vizsgálatához történő mintagyűjtés időpontjait is. A kezeléseket 7 illetve 14 naponta végeztem, minden alkalommal a permetezés előtt és után is gyűjtöttem mintát, illetve azokon a hétvégéken is gyűjtöttem, amelyeken nem végeztünk növényvédelmi kezelést.



11. ábra: A hőmérséklet, csapadék és páratartalom alakulása a kísérlet ideje alatt (Internet 20).

A tábla többi része Cuproxat FW-val volt kezelve, ezért úgy határoztuk meg a kijuttatott fémréz mennyiségét, hogy azonos legyen a Cuproxat fémréz tartalmával. Az első két alkalommal kevesebb lémennyiséget alkalmaztam, a kisebb lombfelület miatt. Később, ahogy nőtt az állomány, a lémennyiséget az eredeti 1,5-szeresére emeltem (3. és 4. táblázat).

3. táblázat: Ebben a táblázatban a Cuproxat-tal történő számolást mutatom be, amely során a kijuttatandó lémennyiséget és a fémréz mennyiségét határoztam meg.

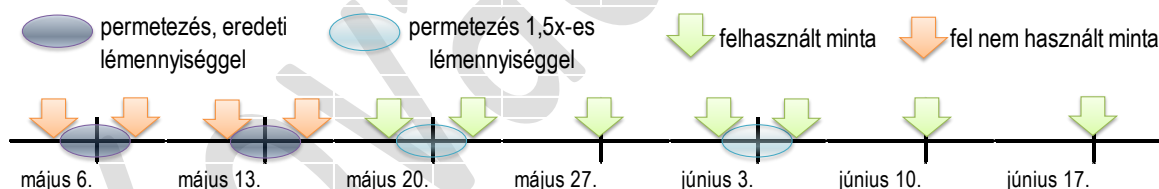
Cuproxat FW	35%	4-5 L/ha	4 L => 760 g Cu
Kísérleti felület:			
6 m × 10 m =	60 m ²	3 növényvédő szer + kontrol = 4 egyenlő rész	
60 m ² / 4 =	15 m ²		
		Lémennyiség	
Rézmennyiség		Eredeti	1,5 x-es
10.000 m ²	760 g Cu	400 L	600 L
15 m²	1,14 g Cu	0,6 L	0,9 L

4. táblázat: A különböző növényvédő szerekből készített permetlevelek koncentrációjának számolása a meghatározott fémréz tartalom alapján.

Eredeti lémenyiség	Fémréz koncentráció	1,9 g /L	1,5 x-es lémenyiség	Fémréz koncentráció	1,26 g/L
Permetlé koncentráció	Vegesol (16 %)	11,875 g/L	Permetlé koncentráció	Vegesol (16 %)	7,92 g/L
	Kocide (35 %)	5,43 g/L		Kocide (35 %)	3,62 g/L
	Champion (50%)	3,8 g/L		Champion (50%)	2,53 g/L

A permetleveket feliratozott, leselejtezett PET-palackokba kevertem be, majd öt literes háti permetezővel juttattuk ki. Az elsodródást két plexilappal akadályoztuk meg. A kezelés minden esetben Kocide, Champion, Vegesol sorrendben történt. Az eszközt kétszer alaposan átöblítettük az egyes növényvédő szerek között. A kontroll parcellák nem részesültek vizes kezelésben sem. A felületkéimiai vizsgálatokhoz 50 ml-t tettem félre az egyes permetlevekből. A növényi levelek felületkéimiai vizsgálatát minden alkalommal frissen kiásott és cserépbe átültetett burgonya növényen végeztem. Igyekeztem a növényeket mihamarabb a laboratóriumba szállítani, locsolással fenntartani a levelek turgorát annak érdekében, hogy a valósághoz leginkább hasonló helyzetben vizsgáljam a növényi részeket.

A kísérletben a szermaradék vizsgálathoz is vettem mintákat. A kezelés előtt, valamint a kezelést követően közvetlenül beszáradás, 7 majd 14 nap elteltével szedtem levélmintát a növényekről. A permetezések és mintavételek időpontjait és gyakoriságát az 12. ábrán részletesebben is megjelenítettem. A szermaradék vizsgálatokhoz parcellánként 4-5 közepes méretű és 2 kisebb levélből álló mintát szedtem. A mintákat feliratozott nejlonzacskókba tettem, majd frissen lemértem a tömegüket. A kezelést és a mintavételt minden esetben szombaton végeztük. A mintákat 2 napig hűtőszekrényben tároltam, hogy épek maradjanak a feldolgozásig.



12. ábra: A permetezések és a mintaszedések időpontjai a szabadföldi kísérlet során.

A mintákat szárítással tartósítottam a nedves roncsolásig. Először a megszámozott Petri-csészéket készítettem elő: kiszáritottam, majd kihülésig exsikkátorba helyeztem őket. A lehűlt Petri-csészéket lemértem, beletettem a mintát, megszáritottam a leveleket, lehűtöttem őket, majd ismét egy tömegmérés következett. A megszáritott mintákat simítózáras tasakokba helyeztem, feliratoztam és a további feldolgozásukig szobahőmérsékleten tároltam.

5.4. Növénykórtani értékelés

A növénykórtani értékeléshez minden parcellában 5 növényt jelöltem meg műanyag karikákkal. Ezeket a megjelölt növényeket hetente értékeltem fertőzési szempontból. Külön vizsgáltam a növény alsó, középső illetve felső leveleit, amelyeken megállapítottam a kórtani eredetű fertőzések típusát és mértékét.

5.5. Növényminták szermaradék mérése

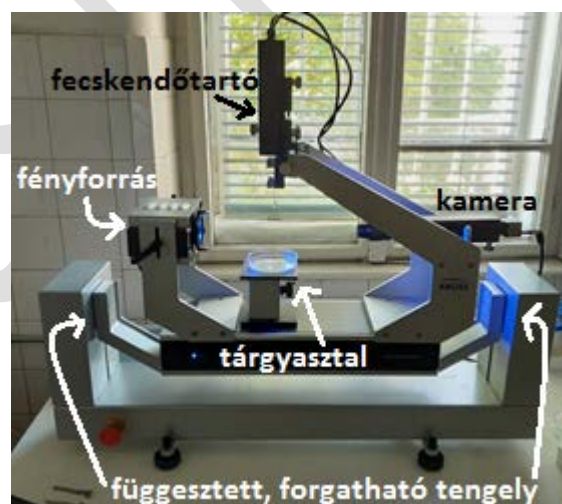
A réz szermaradék mérést az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszéken végeztem. A növényi minták réztartalmát nedves roncsolást követően ICP-OES műszer segítségével határoztuk meg. A nedves roncsolásban Lengyelné Dr. Kónya Éva tudományos munkatárs, az ICP-OES mérésben pedig Jókainé Dr. Szatura Zsuzsanna egyetemi docens segített.

A mintákból 1 g-ot mértem ki, 1 ml desztillált vízzel 30 percig nedvesítettem, majd hozzáadtam 10 ml nagy tisztaságú cc. HNO_3 -t és egy éjszakán keresztül állni hagytam. Másnap reggel 6 ml H_2O_2 -t adtam a mintákat tartalmazó tefloncsövekhez. A minták roncsolása Milestone Ethos Up berendezésben magas hőmérsékleten és nyomáson mikrohullámok segítségével történt. A hőmérsékletprogramot a következő módon állítottuk be: először 6 perces időközönként fokozatosan fűtöttük fel a gépet 75°C , 125°C , majd 200°C -ra, amelyen 15 percig tartottuk a hőmérsékletet. Miután a minták 40°C alá hűltek, kinyitottam a nyomásálló teflonbombákat, a tartalmukat 50 ml-es PTFE mintatartó csövekbe töltöttem át. Desztillált vízzel 2x átöblítettem a teflonbombákat a mintatartókba, majd azokat desztillált vízzel 50 ml-re egészítettem ki.

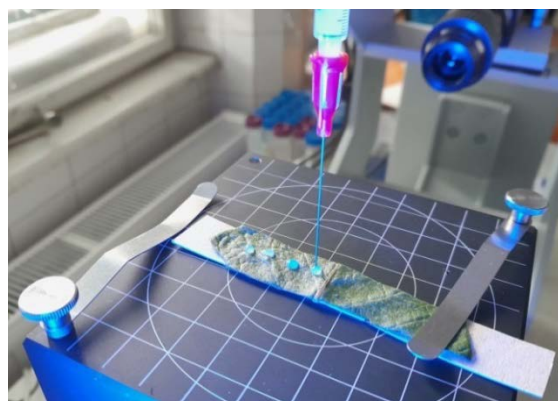
5.6. Permetiszerek és a növényi felület felületkémiai mérése

A felületkémia méréseket a MATE, Budai Campusának 'G' épületében, az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék földszinti laboratóriumában végeztem el. A szoftver és a berendezés megismerésében Dohy Dénes biomérnök segített. A vizsgálatokat a 13. ábrán is látható Krüss DSA 25 cseppalak elemző készülékkel végeztem. Ez a mérőműszer több különböző mérési módban is használható. A hozzá tartozó Krüss Advance szoftver pedig univerzálisan használható más típusú Krüss műszerekhez is. Vizsgálataim során három különböző módszert alkalmaztam, amelyeket a következőkben fogok bemutatni.

A műszer felépítése viszonylag egyszerű, optikai alapon működik. Egy fényforrásból és vele szemben elhelyezkedő kamerából áll. A kettő között van egy manuálisan állítható magasságú tárgyasztal, amire a vizsgálandó tárgyat helyezhetjük. A 14. ábrán ezt a tárgyasztalt láthatjuk, felette a fecskendővel, háttérben pedig a kamerával. A két fecskendőtartó felül helyezkedik el, amelyekbe a fecskendőket helyezünk, majd a tűk hegyét a fényforrás és a kamera közé engedjük. A szoftver a hosszmértéket a tű átmérője alapján végzett



13. ábra: A Krüss DSA 25 cseppalak elemző készülék felépítése. (saját felvétel)



14. ábra: A kénykép ülőcsepp mérés közben készült. A háttérben láthatjuk a kamerát. (s.f.)

kalibráció segítségével határozza meg, ezért a vizsgálat megkezdése előtt a tűt fontos mikrométer pontossággal megmérni, majd a kamerát élesre állítva a szoftvert manuálisan kalibrálni. Ezek az alkatrészek mind egy közös állványon helyezkednek el, amely egy tengely mentén két ponton van felfüggesztve és erre merőlegesen mindkét oldalra a szoftver segítségével 90°-kal elforgatható. Ez lehetővé teszi nem csak a vízszintes, hanem a megdöntött felületek és a folyadékok közötti kölcsönhatás vizsgálatát is.

A permetlevelekhez 'SY3601' Krüss azonosítójú, műanyag precíziós fecskendőket, használtam. A hőmérséklet minden mérésnél 20°C volt, melyet laboratóriumi légkondicionáló berendezés biztosított. Az általam használt tűk átmérője 0,512-0,516 mm között változott.

5.6.1. A permetszerek és növényi felületek vizsgálatainak logikai felépítése

A növényvédő szerek és a szilárd felületek között fellépő kontakt nedvesedést három szempontból vizsgáltam a dolgozatomban.

- Elsőként a folyadékok jellemzését tűztem ki célul, így azoknál a méréseknél, ahol a folyadékok szilárd felülettel való kontaktusát is vizsgáltam, sztenderdizált műgyantával biztosítottam az egységes felületet.
- Második lépésként a szilárd növényi felület – a burgonyalevél – nedvesíthetőségét jellemeztem. Emiatt, sztenderdizált folyadékot – csapvizet – használtam az egységes folyadékfázis biztosítása érdekében.
- Harmadik lépésként a két valódi fázis – permetszer és burgonyalevél – kontaktusát vizsgáltam, mely esetben a megjelölt növényvédő szerekből készített permetleveket és a burgonyalevél felületét használtam a kísérlet elvégzéséhez.

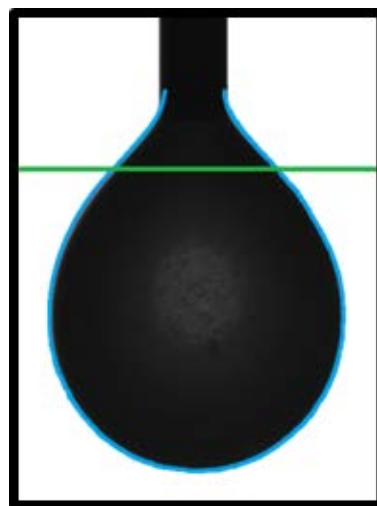
5.6.2. Mérés függőcsepp módszerrel

A függőcsepp modul gáz-folyadék határfelületi feszültség értékeinek meghatározására szolgál. Ilyenkor a tű végén létrehozunk egy függőcseppet, amelynek alakja alapján a szoftver a Laplace egyenlettel számolja ki a folyadék felületi feszültségét (15. ábra).

Az első vizsgálat során azt mértem, hogy hogyan változik a felületi feszültség a csepp létrehozása után az idő függvényében. A 6,5 µl-es csepp létrehozása után 5 percig folyamatosan, majd az követően 5 percenként rögzítettem a csepp felületi feszültségét. Ezt egészen addig végeztem, míg a csepp elpárolgott.

A további méréseket előre beállított programmal végeztem. A cseppek létrehozása 1 µl/ sebességgel történt. A cseppméretet 5-7 µl közötti térfogatra állítottam be, törekedve arra, hogy mindig a lehető legnagyobb, de még éppen le nem eső cseppet érjem el. A csepp létrehozása után közvetlenül, 3 másodpercenként összesen 20 mérést végeztem. A kiértékelés során a mérésnek az utolsó 10 adatával dolgoztam.

Szintén függőcseppes módszerrel vizsgáltam a növényvédőszer koncentráció hatását a permetlevelek felületi tulajdonságaira. Mindhárom növényvédő szerből egy széles hígítási sort készítettem. A hígítási sor



15. ábra: A szoftver által készített felvétel a függőcseppről

beállításánál az első és az utolsó koncentráció között egy nagyságrendnyi különbséget határoztam meg, illetve törekedtem arra, hogy az engedélyokiratokban meghatározott legkisebb és legnagyobb koncentráció is a hígítási sorba essen (5. táblázat). A permetezéskor alkalmazott permetlevek felületi feszültségét is ezzel a módszerrel határoztam meg.

5. táblázat: Az egyes készítmények hígítási sorának permetlé koncentrációi.

Permetlé koncentráció (g/L)	Kocide							Champion							Vegesol						
	1,3	2,2	2,8	5	6,2	8,4	13,3	1,0	2,0	2,7	3,3	3,8	6,7	11,1	1,8	2,7	4,2	6,7	11,9	14,4	17,8

5.6.3. Ülőcseppes mérések

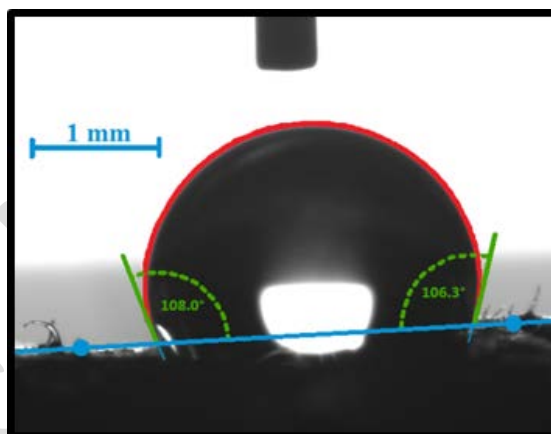
Az ülőcseppes mérési módszerrel szilárd és folyadék fázisok közötti kölcsönhatások vizsgálhatók. A folyadék a szilárd fázis és a levegő érintkezését háromfázis pontnak nevezzük. Az itt kialakult peremszög optikailag mérhető és ezzel jellemezhető a folyadék illetve szilárd felület közötti kapcsolat (16. ábra). Mivel ebben az esetben is egy egyensúlyi folyamatról beszélünk, fontos megvárni a nyugalmi állapot beállítását.

A csepp lehelyezése után 2 perccel 10 mérést készítettem a csepről 3 másodperces időközönként. Kísérletim során a permetlevek és a víz, valamint növényi

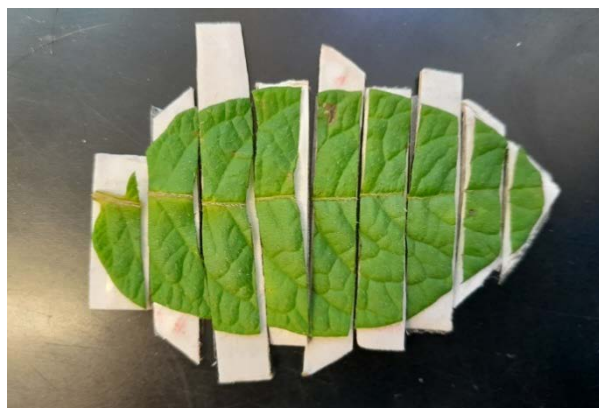
felületek és mesterséges gyantafelület között kialakuló kontaktszögeket vizsgáltam. Mivel mind a növényi folyadék, mind a felület számomra ismeretlen felületkémiai illetve fizikai tulajdonságokkal rendelkeztek, ezért először külön-külön kellett jellemeznem a folyadékokat és a növényi felületet. A permetlevek vizsgálatához sztenderdizált szilárd felületet, polidimetil-sziloxán gyantát (PDMS) használtam, a növényi levél vizsgálatához ismert felületi feszültségű vizet használtam. Végül a növényi felület és a permetlevek közötti nedvesedést is vizsgáltam. A méréshez 7 µl-es cseppméretet alkalmaztam. Ez a cseppméret alkalmas a permetezéskor keletkező kisméretű cseppek nedvesítési tulajdonságainak modellezésére.

5.6.3.1. Levélfelület térképezés vízcseppekkel

A növényi levélfelület nedvesedését 7 µl-es desztillált vizes cseppekkel vizsgáltam. A vízcseppek kontaktszögeivel jellemeztem a növényi felületet. Összesen 4 levélkét vizsgáltam: egy alsóbb állású levélről 1 és egy felsőbb állású levélről 3 levélkét térképeztem végig. A leveleket 4-5 mm széles csíkokra vágtam, kétoldalú ragasztószalaggal kartonpapírra rögzítettem (17. ábra), majd egymástól 1-1,5 mm



16. ábra: Ülőcsepp kontakt szögeinek mérése növényi felületen (saját felvétel).

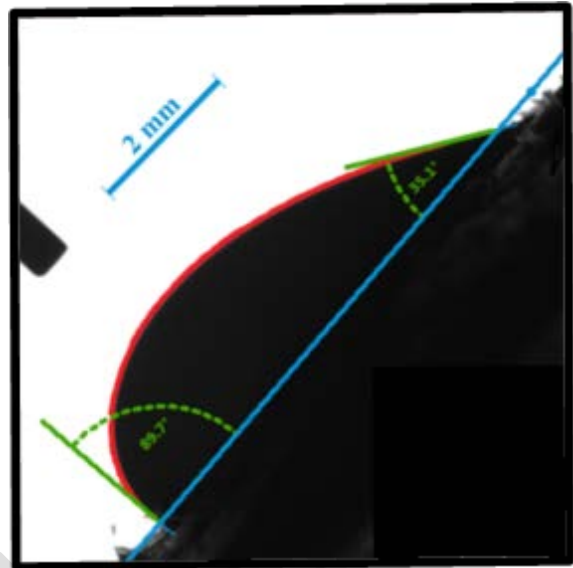


17. ábra: A mérésre előkészített, csíkokra vágott burgonya levélke. (saját felvétel)

5.6.3.2. Döntött tálcás módszer

Az döntött tálcás módszert alkalmaztam annak a modellezésére, hogy a növényvédő szerek hogyan viselkednek növényi felületen a vízszintestől eltérő helyzetben. A szilárd felületre 30 μ l térfogatú cseppet helyeztem, amely elég nagyméretű ahhoz, hogy a fizikai inhomogenitás minél kisebb befolyással legyen a mérési eredményeimre. Majd 2 perc várakozás után 15°/perc sebességgel kezdtem dönteni a tálcát, egészen addig, amíg a csepp ki nem folyt a kamera látómezőjéből, vagy a műszer elérte a maximális, 90°-os végállást, tehát a szilárd fázis a függőleges helyzetet. A döntés során meg kell várni, hogy a csepp kigördüljön a látómezőből, mert előfordulhat olyan eset is, amikor a csepp megmozdul, de nem folyik le a felületről. Ebben a mérésben a tálcá döntési szögét jegyeztem fel abban a pozícióban, amelynél a csepp megfolyt. Az értékelhető elmozdulást

0,3 mm-ben határoztam meg. A csepp haladó illetve hátráló peremszög háromfázis pontjának elmozdulása nem azonos helyzetben történik, ezért ezeket az értékeket külön-külön rögzítettem.



18. ábra: Döntött tálcás módszer. Az ábrán lévő csepp 45 °-os helyzetben van, jól látható a haladó és a hátráló kontakt szögek eltérő mértékűek, aminek köszönhetően megkapjuk a kontaktszög hiszterézist (saját felvétel).

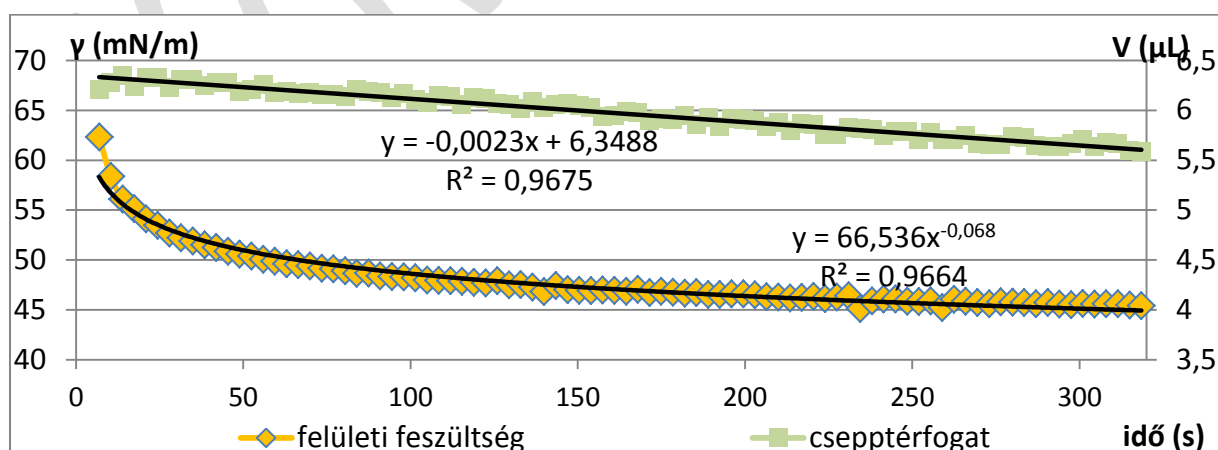
6. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK

6.1. Kontakt nedvesedés vizsgálatok

6.1.1. A folyadékok felületi feszültségének mérés technikai optimalizálása

6.1.1.1. A felületi feszültség változása az idő függvényében

A folyadékok felületi feszültsége függőcseppes mérés technikával mérhető. Ismeretes, hogy az így kapott felületi feszültség értéket jelentősen befolyásolja a mérés kezdetétől eltelt idő. Mikor a függőcseppes mérés során a cseppet létrehozuk, a folyadék és a levegő között új határfelület képződik. A felületaktív anyagok – melyek a folyékony növényvédő szer formulákban jelen vannak – elrendeződnek ezen a felületen, melyhez időre van szükség. Ez a folyamat növényvédő szereknél lassabb, hiszen – a réz permetszerek szuszpenziók – a lassabb ülepedés érdekében még a viszkozitásuk is szándékosan nagyobb, mint az egyéb iparterületen alkalmazott folyadékok esetén. Irodalmi adatok alapján a csepp létrehozása után 1-2 percet szoktak várni az adatok rögzítésével. Egyes kutatók azonban úgy gondolják, hogy legalább 20 perc is szükséges lehet az egyensúly beálltáig. A kísérleteim során ezért magam is végeztem egy hosszú mérést, annak megállapítására, mennyi időt érdemes várnom a csepp létrehozása után, hogy a valósághoz leginkább közel álló felületi feszültség értékeket kapjak, ezáltal a három növényvédő szert ilyen szempontból egymáshoz hasonlítsam. A 19. ábrán az első 5 perc eredményeit ábrázoltam a felületi feszültség és a csepptérfogat változását, utóbbi a párolgással magyarázható. Az adatokat vizsgálva arra a következtetésre jutottam, hogy mind a felületi feszültség, mind a csepptérfogat változása egyenlettel írható le. Míg a csepptérfogat egyértelműen lineárisan csökken ($R^2=0,9675$), addig a felületi feszültség változása egy negatív gyökfüggvénnyel ($R^2=0,9664$) írható le. Az egyenesek determinációs együtthatója, R^2 értéke, mindkét adatsor esetében nagyon közel van az 1-hez, tehát a vizsgált változók között nagyon erős korreláció mutatható ki. A mért adatok alapján elmondható, hogy – tekintettel a permetezés során rövid idejű levegőben tartózkodását – a függőcsepp modell alkalmazásánál érdemes minden esetben a 30-60 másodperc közötti felületi feszültség adatokat rögzíteni.

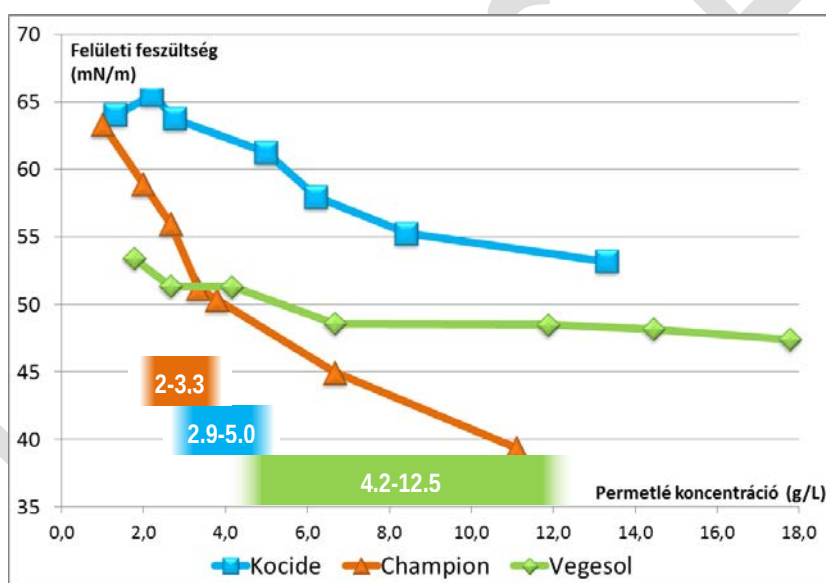


19. ábra: A hosszú mérést a Vegesol 14,4 g/L koncentrációjú, 6,5 μl cseppel történt. A diagramon a felületi feszültség, valamint a térfogat változását ábrázoltam. A táblázatkezelő szoftverrel illesztett függvényeket és a fontosabb paramétereket (egyenlet, R^2 érték) is megjelenítettem.

6.1.1.2. A lémennyiség befolyása a permetlé felületi feszültségére

A növényvédő szerekből készített permetezésre szánt oldatok a lémennyiség és a bemért dózis függvényében különböző koncentrációjúak lehetnek. A növényvédő szerek általában tartalmaznak tenzideket is, amelyek csökkentik a permetlé felületi feszültségét. Amennyiben növeljük a permetlé töménységét, a tenzidek koncentrációja is nő. Ez azonban csak egy bizonyos határig csökkenti a permetlé felületi feszültségét. Azt a koncentrációt, amikor a tenzidek telítik a rendelkezésükre álló határfelületet, kritikus micellaképződési koncentrációnak hívjuk. E koncentráció felett az oldatban a tenzidmolekulák micellákba rendeződnek, a határfelületen nem változik a tenzidmolekulák mennyisége, ezáltal a felületi feszültség sem változik jelentősen. A fenti jelenség fontos szerepet kap a növényvédelmi gyakorlatban, ugyanis a tenzidek - a permetlé felületi feszültségének csökkentésén keresztül - segítik a permetlécseppek elterülését a növényi felületen, azaz a kontakt nedvesedést. Ebben a vizsgálatban a három növényvédő szer 7 tagú hígítási sorát hasonlítottam össze függőcsepp módszer segítségével. Arra kerestem a választ, hogy az engedélyokiratban megadott koncentrációtartományban milyen eltéréseket tapasztalhatunk a permetlevek felületi feszültség értékeiben.

Az 20. ábrán azt láthatjuk, hogyan változik a permetlevek koncentrációjának növekedésével azoknak a felületi feszültsége. Az ábrán a színes sávokkal jelöltem az egyes készítmények esetében engedélyezett minimális és maximális dózis közötti tartományt.

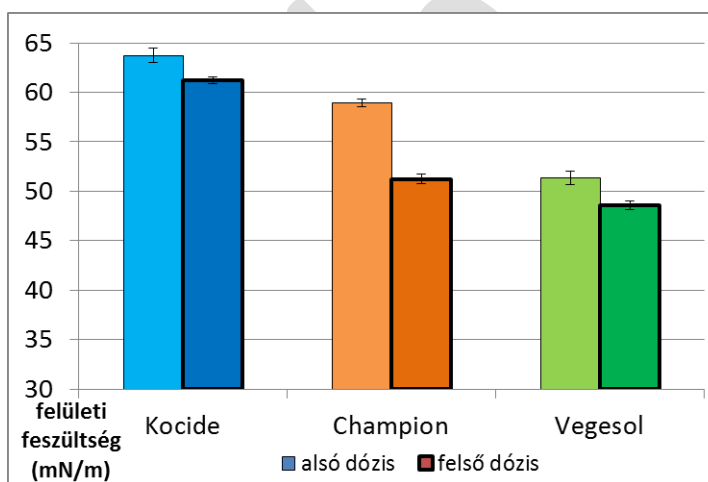


20. ábra: A felületi feszültség változása a koncentráció függvényében a három általam vizsgált növényvédő szer esetében. Az engedélyokirat szerinti permetlé növényvédőszer koncentrációjának (g/L) intervallumát színes sávokkal ábrázoltam.

A Kocide-ből készült hígítási oldatsor felületi feszültség értékei a legmagasabbak, ez utalhat eltérő tenzid típusra, vagy kisebb tenzidkoncentrációra. A Champion esetében csökken a legmeredekebben a felületi feszültség. Ez azért érdekes, hiszen a Champion-nak 77%-a réz-hidroxid, ami önmagában egy vízben oldhatatlan vegyület, a permetlé elkészítésekor szuszpenziót képez a vízzel. Ebből arra következtethetünk, hogy a készítmény egyéb adalékai valószínűleg jó felületaktív anyagok, de nem tartalmazza olyan arányban, hogy a permetlé elkészítés során a kritikus micellaképződési koncentrációt megközelítse. A Vegesol esetében a Kocide-hoz képest kisebbek a felületi feszültség értékek a teljes tartományon keresztül. A permetlé koncentráció

növelésével a Vegesol-nál a felületi feszültség nem csökken jelentős mértékben. Látható, hogy a felső dózis alkalmazása esetén már vélhetően a tenzidek aránya megközelíti a kritikus micellaképződési koncentrációt, hiszen a koncentráció növelésével csak minimálisan csökken a permetlé felületi feszültsége.

A 21. ábrán látható oszlopdiagramon az engedélyokirat által ajánlott alsó és felső dózis felületi feszültség értékeit ábrázoltam. Az IBM SPSS statisztikai szoftver segítségével végeztem egy szempontos varianciaanalízist az adatokkal (mind a 21 kategória értékeivel). A Tukey HDS teszt alapján egy-egy növényvédő szer esetén az alsó és a felső dózis felületi feszültség értékei között minden esetben szignifikáns különbség adódik. A Kocide felületi feszültség értékei a legmagasabbak, míg a Vegesol esetén mértem a legalacsonyabb értékeket. Champion esetében változik a legnagyobb mértékben a felületi feszültség a permetlé koncentráció növelésével, annak ellenére, hogy a javasolt tartomány viszonylag szűk (Vegesol esetén tágabb (20. ábra, zöld sáv), mégis a felületi feszültség értékek hasonlóak). Az ábra alapján feltételezhetjük, hogy kis dózis alkalmazásakor azonos növényi felületet a Vegesol nedvesít leginkább, míg a Kocide legkevésbé, közepes és nagy dózis esetén a Champion nedvesít leginkább, a Kocide legkevésbé. Mérési adatainkból



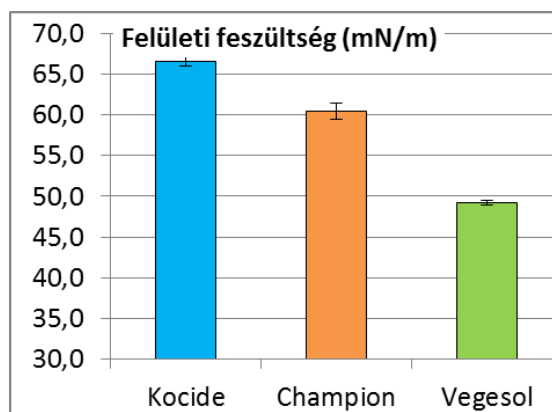
21. ábra: Az engedélyokiratban megadott alsó és felső dózis alapján készült permetlevek felületi feszültségének összehasonlítása függőcseppes módszerrel.

elmondható, hogy a nedvesítési képességet néhány készítmény esetén (Champion) a hígítási arány is befolyásolja. Fontos azonban megjegyezni, hogy a nedvesedést a növényvédelmi gyakorlatban nem csupán kémiai, hanem leginkább a szilárd felület fizikai tényezői befolyásolják erősen (mint a levél felületi inhomogenitása), mely tény változtathat a fenti feltételezésen.

6.1.2. A kísérletben alkalmazott permetlevelek felületkémiai vizsgálata

6.1.2.1. Felületi feszültség meghatározása

A permetezés során használt permetlevelek felületi feszültség értékeit hasonlítottam össze ebben a kísérletben. Amint a 9. ábrán látható, kétféle (töményebb és hígabb) folyadékot használtam a kezelésekhez. Mialatt a szermaradék mérés csak a hígabb kezeléseknél történt, ezért a hígabb oldatok felületi feszültségeit határoztam meg ebben a mérésben. A fentiekhez hasonlóan függőcseppes módszerrel vizsgáltam a folyadékok felületi feszültségét. Az eredményeket a 22. ábrán jelenítettem meg. A felületi feszültség értékek mindhárom permetlé esetében

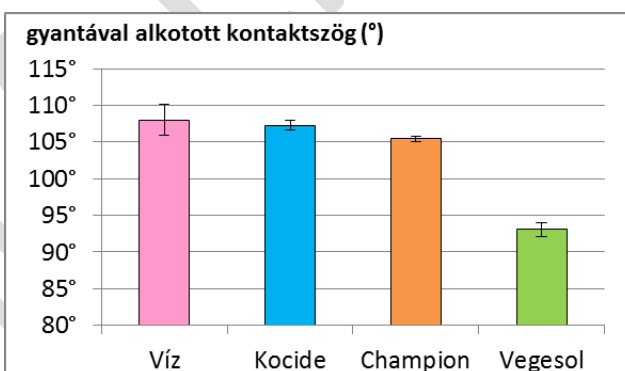


22. ábra: Az alkalmazott permetlevelek felületi feszültségének összehasonlítása függőcseppes módszerrel.

szignifikánsan különböztek. A legnagyobb felületi feszültsége a Kocide-ből, míg a legkisebb felületi feszültsége a Vegesol-ból készített permetlének volt. A korábbi vizsgálatokat tekintve az eredmények logikusan alakultak.

6.1.2.2. Kontaktszög meghatározása sztenderdizált felületen

A második vizsgálatban homogén műgyanta felületén végzett ülőcsepp mérések segítségével vizsgáltam a permetlécseppek gyantán kialakult kontaktszögeit (23. ábra). A növényvédelmi gyakorlatban a levél felületén kialakuló kontaktszög nagyságát kémiai és fizikai hatások együttesen befolyásolják. A növényi felület inhomogenitása miatt a domináns befolyásoló tényezők fizikai jellegűek, a tisztán kémiai kölcsönhatásokra visszavezethető nedvesíthetőség emiatt külön nem vizsgálható. A levél viaszos



23. ábra: Az alkalmazott permetlevelek nedvesítő képességének összehasonlítása gyantára helyezett ülőcseppek kontaktszöge alapján.

borítottsága okán munkámban PDMS gyantát használtam modellanyagként a levél tisztán kémiai tényezőinek vizsgálatára. Fontos megjegyezni, hogy irodalmi adatok szerint egy ilyen házilag készített gyanta felület sem lehet teljesen sima, de a burgonyalevélhez képest homogénnek tekinthető (Internet 15). Ezzel a sztenderdizált felülettel igyekeztem a folyadékok közötti különbségeket vizsgálni. Kísérletemben azt hasonlítottam össze, hogy a különböző permetlevelek mennyire nedvesítik az apoláris felületű gyantát. Az eredményeket a vízhez viszonyítottam. A Kocide és a Champion készítményekből készített permetlevelek - a desztillált vízhez hasonlóan - jelentősen kevésbé nedvesítették az apoláris felületet, mint a harmadik permetlé. A fenti eredményekkel egybehangzóan elmondható, hogy az alacsonyabb felületi feszültség-értékkel jellemezhető Vegesol jobban nedvesíti a homogén apoláris felületet, de a kontaktszög értékek a Vegesol esetében sem érték el 90 fokot. A Kocide és Champion esetében a vízhez hasonló nagy kontaktszöget mérhetünk, ezért a nedvesedés ez esetben rosszabb.

6.1.3. A növényi felület jellemzése nedvesedés-vizsgálati módszerekkel

6.1.3.1. A növényi felület inhomogenitásának vizsgálata

A szilárd felületek mind fizikailag, mind kémiaiailag jellemezhetők, ezért a felületi szabad energia meghatározása komplex kérdés. Míg folyadékok esetében a felületi energia megegyezik a felületi feszültség értékével, szilárd testek esetében folyadékcsepp és szilárd fázis határfelületének találkozásánál kialakuló peremszögek mérésével számolható, mely utóbbit erősen befolyásolják a fizikai inhomogenitások. A szakirodalomban a felületi energiának számos definíciója van, így számos módszer és teória létezik, amelyek a peremszög értékeket felületi energia értéké alakítják át. Ezek közül egyik módszer sem írja le tökéletesen a valóságot, ezért fontos, hogy mindig a kísérletnek megfelelő módszert és hozzá megfelelő folyadékokat válasszunk, mert csak így kapunk felhasználható eredményt.

A növényi levél mind kémiai, de leginkább fizikai szempontból rendkívül változatos. A felületnek az epidermisz sejtek elrendeződése ad egy egyedi mintázatot, ezt egészítik ki az esetleges viaszkristályok, szőrképletek, valamint a felületre tapadt porszemek és egyéb szennyeződések. A 24. ábra bal oldalán a levélfelszín egy részéről készült a felvétel, míg a jobb oldalán a főér környéki rész látható, aminek a kiemelkedése és serteszőr-sora extra változatosságot ad a felületnek. Amennyiben a növényi felület fizikailag homogén lenne, kémiaiailag továbbra is változatos, hiszen a különböző növényi részeket borító kutikula életkortól függően eltérő összetételű lehet és az időjárási körülmények is befolyásolják.

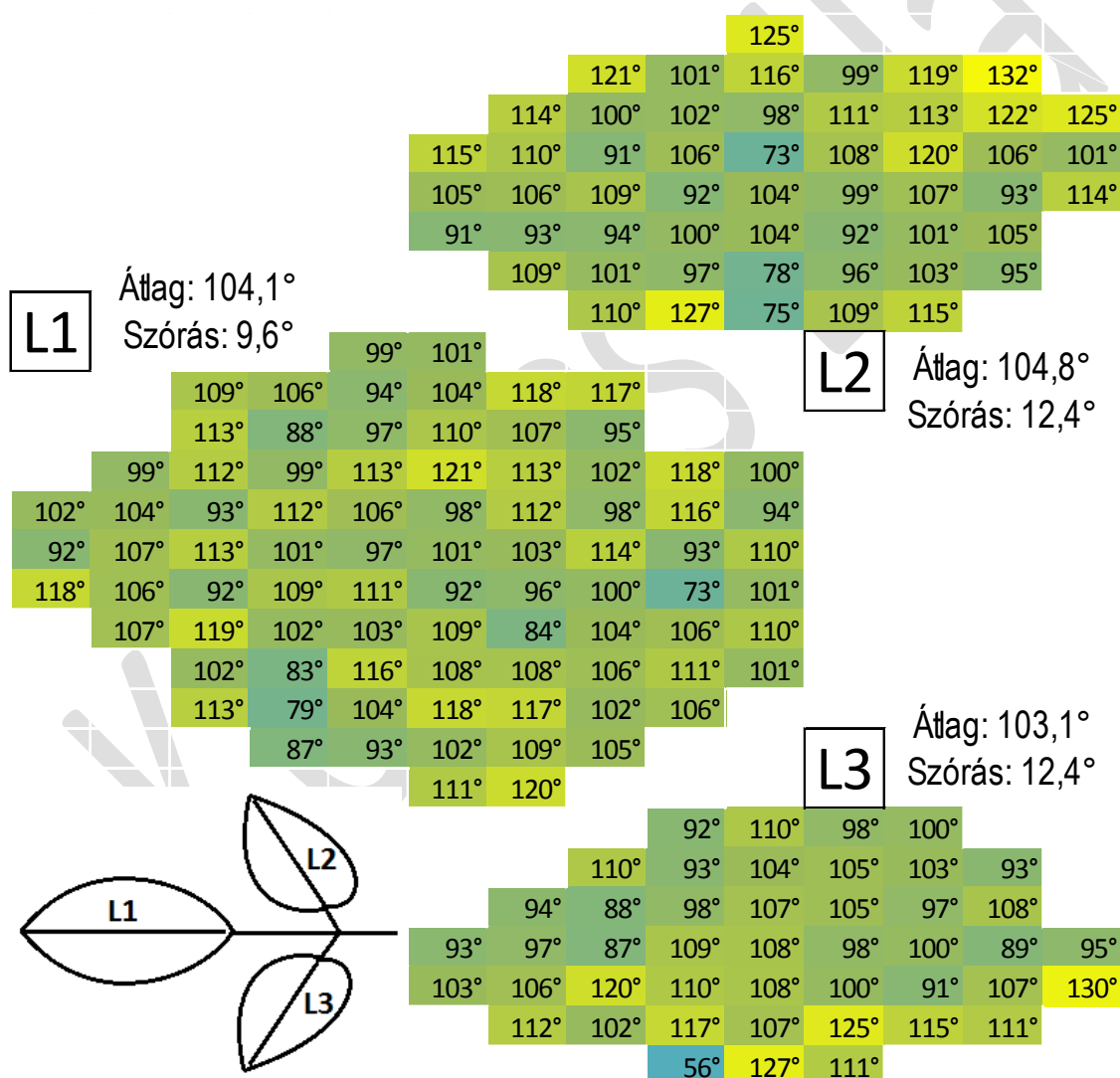


24. ábra: Fényképek a burgonya levélfelület fizikai heterogenitásának szemléltetésére. (saját felvétel)

A fenti okok miatt azt gondoljuk, hogy nincs értelme a burgonya felületére jellemző szabad felületi energia meghatározásának. A módszertan megválasztásánál a gyakorlati megközelítést alkalmaztam: a folyadékcseppek levéllel alkotott kontaktszögét (CA) mértem. A célom tehát az volt, hogy a levélfelületet jellemezzem nedvesíthetőség szempontjából a kontaktszögek értékei segítségével. Ez által pedig össze tudom hasonlítani a levéllemez különböző pontjait egymással. Ezt a kísérletet 4 teljes levélke feltérképezésével végeztem. Ahhoz, hogy a növényi felületrészek közötti különbséget vizsgáljam, sztenderdizált folyadékot használtam nedvesítés céljára, amely a csapvíz volt.

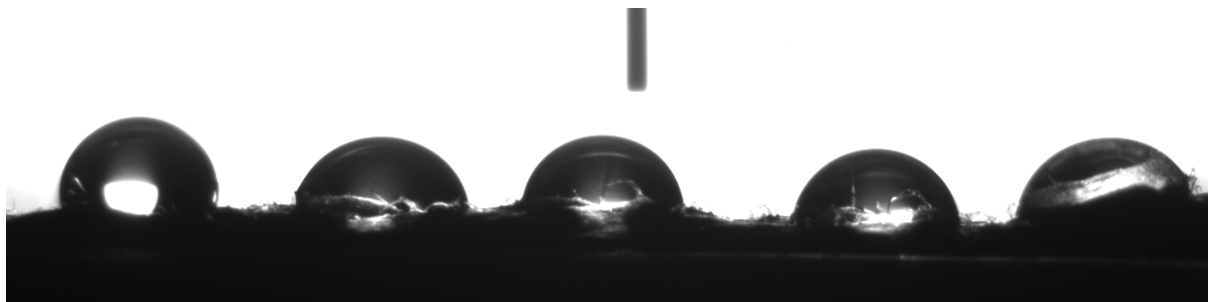
A 25. ábrán egy burgonyalevélről származó három levélke vizsgálatának eredményei láthatóak. A csúcsi levélkét (L1), illetve kétoldalt mellette lévő levélkéket (L2, L3) vontam be a vizsgálatba. Az egyes cseppek kontaktszögeinek értékét az ábrán olyan pozícióban rendeztem el, ahogy eredetileg a levélen elhelyezkedtek.

Ezt követően feltételes formázással színeztem az egyes értékeket, amelyek így egy jól látható mintázatot adtak ki. Sárgával jelöltem az inkább hidrofób részeket, ahol a kontaktszög 90 foknál nagyobbak adódott (minél nagyobb a kontaktszög, annál sárgább a szín), míg késsel a vízzel jobban nedvesíthető részeket. Jól láthatjuk, hogy a levélfelület nagyon inhomogén. Egyes pontjai között a kontaktszögek eltérése akár 15-20° is lehet. Érdekes, hogy az egymással szemben elhelyezkedő levélkék mintázata nagyjából hasonló, a külső szélük inkább hidrofób. Ugyanez figyelhető meg a csúcsi levélen, amely hidrofil-hidrofób szempontból szintén szimmetrikus. Tehát a fenológia hatással van a nedvesedésre.



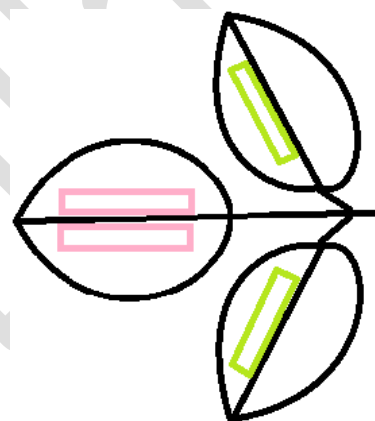
25. ábra: A növényi levél inhomogenitásának vizsgálata három burgonya levélkén. Az ábra bal alsó sarkában lévő sematikus rajzon a levélkék eredeti elhelyezkedését láthatjuk.

Egyetlen növényi levél vizsgálata esetében, a levéllemez különböző pontjai között is nagy különbségeket tapasztaltam, amely a 26. ábrán, a mikroszkópos képen is látható.



26. ábra: Fénykép a burgonyalevélen egymás mellé helyezett vízcseppekről. A vízcseppek a levél különböző pontjait eltérő mértékben nedvesítik, amit a cseppek alakjáról is láthatunk. (saját felvétel)

Mérési eredményim rávilágítanak arra, hogy egyetlen növényi levél nedvesíthetősége nagyon változatos, a szélek felé nehezebben, középen könnyebben nedvesíthető. Az egyes felületrészek között mért kontaktszög eltérés alapján elmondható, hogy a levél felülete nedvesedés szempontjából nagyon inhomogén. Módszertani kérdés, hogy egy adott levélen pontosan hova cseppentünk a felületi tulajdonságok vizsgálata céljából. Úgy gondolom, hogy a levél széle és az erezet mindenképpen kerülendő, inkább a főér mellett két oldalon érdemes a méréseket elvégezni, ahol a mért adatok legjobban megközelítik az átlagot és a szórás is kisebb a mérési adatok között. Amennyiben különböző permetleveket akarunk összehasonlítani egymással, ezt érdemes páronként végezni, méghozzá úgy, hogy a levelek szimmetriáját figyelembe vesszük. A 27. ábrán rózsaszín illetve zöld négyszögekkel jelöltem azokat a részeket, amelyek alkalmasak lehetnek az összehasonlításra. Az általam javasolt módszer szerint az egyik folyadékkal az egyik, míg a másikkal a másik, azonos színű téglalap által kijelölt területre helyezek sorban egymás mellé ülőcseppeket. Emellett fontos a minél több párhuzamos vizsgálat elvégzése több különböző levélen, annak érdekében, hogy az inhomogenitásból következő eltéréseket minél inkább korigáljuk.



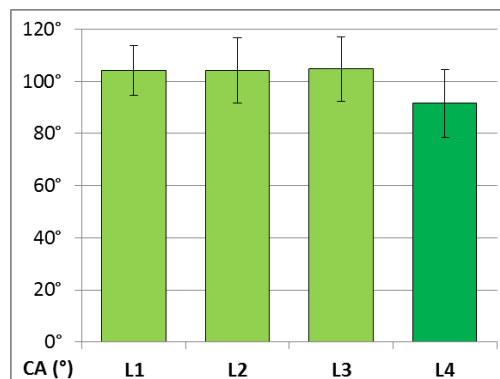
27. ábra: A burgonyalevélen az azonos színű téglalapok lehetnek alkalmasak a permetlevelek páronkénti összehasonlítására.

6.1.3.2. Fenológia hatása a levelek nedvesíthetőségére

Ahogy a növényi felület öregszik, úgy kopik le a felületéről a külső viaszréteg, a növényi sejtfal összetétele is megváltozik, csökken a telítetlen zsírsavak aránya, a levél egyre rugalmatlanabbá válik. Ezekből azt feltételezzük, hogy a levélfelület várhatóan kevésbé lesz hidrofób, valamint fizikai inhomogenitása is csökken.

Vizsgálataim során összehasonlítottam egy alsóbb helyzetű idősebb levélke felületén mért számos kontaktszög értékét az előző fejezetben bemutatott három, fiatal levélkével (28. ábra). Az egyszempontos varianciaanalízissel szignifikáns eredményt kaptam. Az eltérő mintaelem szám miatt Hochberg's GT2 teszttel végeztem a post hoc elemzést. Az idősebb levél szignifikánsan könnyebben nedvesíthető vízzel, mint a fiatalabb levelek, amely utóbbiak között ilyen tulajdonságukban nincsen

szignifikáns különbség. Növényvédelmi gyakorlat szempontjából elmondható, hogy burgonya esetén fiatal és idős növényállomány egyazon permetlével eltérő módon nedvesíthető, ezáltal eltérő hatékonyságra is számíthatunk.

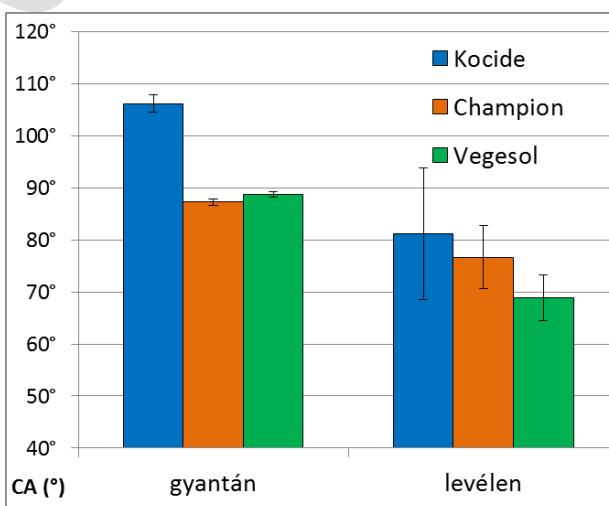


28. ábra: A négy levélkén mért számos kontaktszög átlagainak összehasonlítása. L1-L3 a fiatal leveleket jelöli, amelyek világosan vannak színezve, az L4 pedig az idősebb levelet, amelyik sötétebb zöld árnyalatú.

6.1.4. A növényvédő szer és a növény közötti kontaktus vizsgálata

Felületkémi vizsgálataim utolsó lépéseként a növényi felület és a különböző permetlevek közötti kontaktust vizsgáltam. Ezt a vizsgálatot a töményebb permetlevelekkel végeztem el, mert időben hamarabb történt, mielőtt még megnöveltem volna a permetlé mennyiséget. Ülőcseppes és döntött tálcás módszert is alkalmaztam.

A 29. ábrán az egyes permetlevek levélen mért ülőcseppjeinek kontaktszög értékét a gyantás vizsgálattal hasonlítottam össze (azonos permetlé koncentráció mellett), hiszen a gyanta esetében a gyakorlatilag csak a kémiai tényezők szabták meg a nedvesedést. A leveleken a morfológiai változatosság sokkal erőteljesebben befolyásolja a nedvesedést. Az összehasonlítás során mindhárom permetlé esetében a levélen kisebb kontaktszög értékeket kaptunk, mint a gyantán. Az inhomogenitás abban is megmutatkozik, hogy az ülőcseppek levélen mért kontaktszög értékei sokkal nagyobb szórást mutatnak, mint a gyantán mért értékek. Tehát elmondhatjuk, hogy a permetlevek jobban nedvesítik a növényi felületet, mint a mesterséges apoláris felszínt. Az alkalmazott

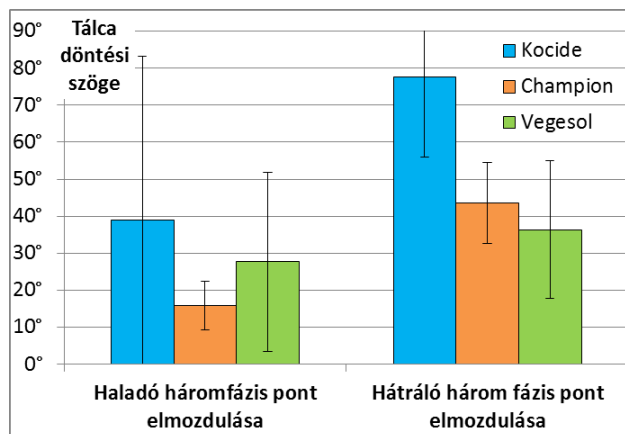


29. ábra: Az ülőcseppek kontaktszögeinek összehasonlítása gyantán és levélen. A színek különböző árnyalatai a gyantán, illetve a levélen mért kontaktszög értékeket jelentik. A könnyebb értelmezhetőség kedvéért a levélen végzett mérések eredményeinek oszlopát ki is vastagítottam.

koncentrációban, legjobban a Vegesol nedvesíti a burgonya levelét, ezt követi a Champion, a Kocide pedig

legkevésbé. Ez az eredmény egybevág azzal, miszerint az alacsonyabb felületi feszültség esetén (tenzidek jelenlétében) a permetlevek jobban nedvesítik a növényi felületeket, tehát permetezéskor érdemes adjuvánsokat alkalmaznunk a jobb növényvédelmi hatás elérése végett.

A döntés segítségével modelleztem, hogy az egyes permetlevek esetében milyen döntési szögnél gördülnek le a cseppek a levél felületéről. Ez a vizsgálat azért fontos, mivel ez reprezentálja legjobban a valóságot, amelyet a növényállományban a permetezéskor tapasztalunk. A 30. ábrán a háromfázis pontok elmozdulását ábrázoltam. A felületi inhomogenitás ebben az esetben is erősen megmutatkozik, egyes párhuzamos mérések között hatalmas eltérések adódtak. Az általános megfigyelés az, hogy amennyiben egy folyadék jobban nedvesíti az adott felületet, nagyobb döntési szög esetében fog a csepp elmozdulni. Egy esetben találtunk az irodalomban olyan megállapítást, mely szerint a csepp legördülése nem csupán a nedvesedési viszonyoktól, hanem az folyadék belső kohéziójától is függ.

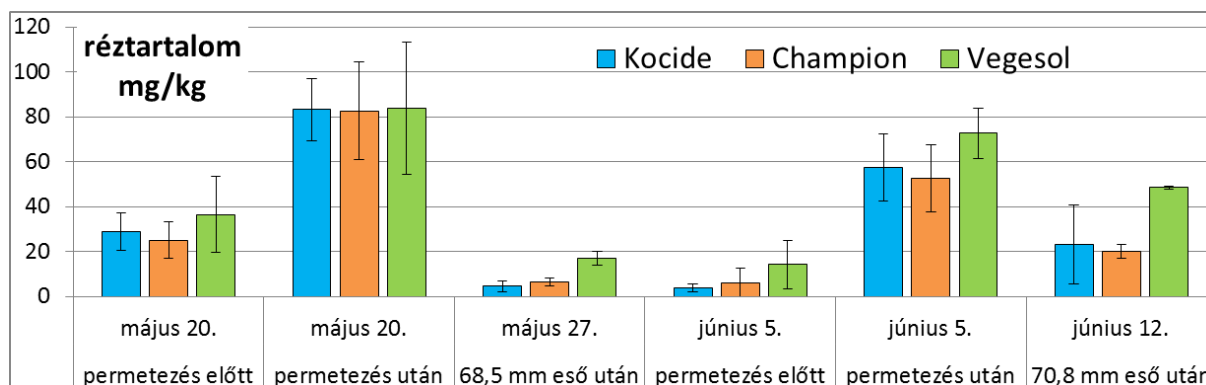


30. ábra: A permetlevek összehasonlítása levélen azon döntési szög alapján, amelynél a csepp haladó/hátráló háromfázis pontja 0,3 mm-t elmozdult az eredeti helyzetéből.

Érdekes módon – és a korábbi eredménnyel nem összhangban – a legjobb tapadást a Kocide esetében tapasztaltam, amelynél a csepp több mérés során függőleges helyzetben sem gördült le a levélről. Ez az eredmény ellensúlyozhatja azt, hogy egyébként nem nedvesíti olyan hatékonyan a burgonyalevelet, mint a Vegesol. A jelenséget a következő feltételezett magyarázattal indokolnánk. Mindhárom permetlé szuszpenzió, melyek a részecskéket szuszpendált állapotban tartalmazzák. Azonban a részecskeméret – valamint egyéb segédanyagok jelenléte, mint pl. a szervesetlen sók – nagyban befolyásolhatja a növényvédő szer adhézióját a felülethez. A Bordói lé összetételében is előnyös tulajdonságként jelent meg az előállítás során in situ képződő CaSO_4 só, amely kiváló tapadást biztosított az elegynek (Sörös, 2019). A Bordói lé esetén a hatékonyságot alapvetően meghatározta a részecskeméret, ezért előállítás után azonnal fel kellett használni (Sörös, 2019). Ezzel analóg módon elképzelhető, hogy a három növényvédő szer esetén is különböznek a részecskeméretek, amely ilyen eltérő döntési szög értékben nyilvánult meg.

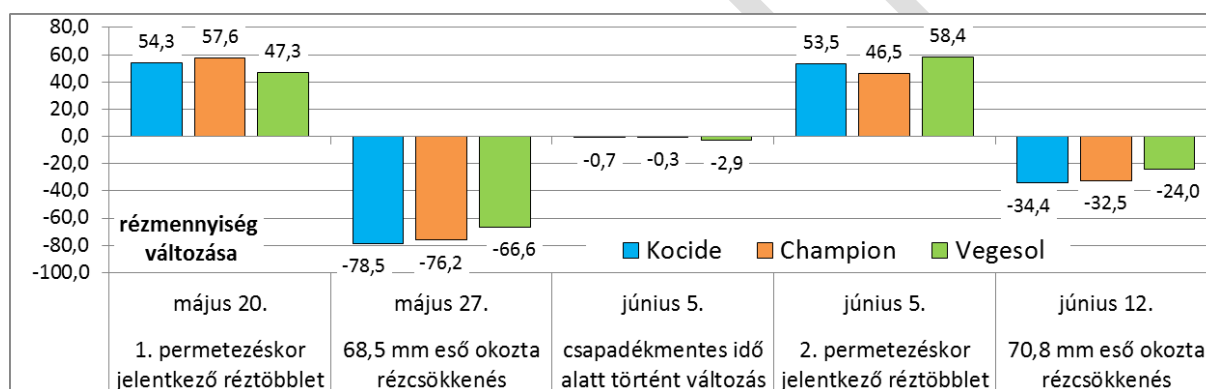
6.2. Szermaradék vizsgálatok eredménye

A szermaradékok vizsgálatának eredményét a 31. ábrán jelenítettem meg. A réztartalmat friss levéltömegre számoltam át. Parcellánként egy mintát gyűjtöttem, így az azonos készítménnyel kezelt parcellák a szermaradék eredményeinek az átlagát ábrázoltam.



31. ábra: A friss levéltömegre számolt réztartalom mennyiségének alakulása a mintavételek során.

A 32. ábrán a rézmennyiség változását ábrázoltam az előző időponthoz képest, amely egyértelműbben mutatja be leveleken aktív hatóanyag változásának mértékét és irányát.



32. ábra: A rézmennyiség változása az egyes készítmények esetén az előző mintavételhez képest.

A beszáradást követő mintavételek azt mutatják, hogy a permetezések alkalmával mindhárom szer esetén a réztartalom növekmény szórászerűen alakult. A nagymennyiségű csapadék mindkét alkalommal a Kocide-ot mosta le leginkább, míg a Vegesol jobban ellenállt. Erre az adható magyarázatul, hogy a Vegesol növényi olajat is tartalmaz, ami beszáradás után védi valamelyest a szemcséket a lemosódástól. Csapadégmentes időben (32. ábra, 3. rész) nem változott egyik minta esetében sem a réztartalom, amely logikus, hiszen a fémréz mennyiség nem képes átalakulni, metabolizálódni a felületeken. Mindkét alkalommal közel 70 mm csapadékmennyiség jelentősen redukálta a levelek felületén lévő rézmennyiséget. A két lemosódás közötti különbséget vélhetően az eltérő csapadékinzítás okozta, amit az Anyagok és Módszerek fejezetben a 11. ábráról olvashatunk le. Ilyen jelentős csapadék esetén azonban mindenképpen érdemes újra elvégezni a növényvédelmi kezelést a kórokozók fertőzésének megelőzése érdekében.

6.3. Kórtani vizsgálatok eredménye

A kórtani szempontból a kísérlet nem tudtam értékelni. A harmadik kísérleti héten ugyan megtaláltam egy-egy levélen burgonyavész kórokozójának a tünetét, azonban a vizsgálat ideje alatt nem terjedt tovább a területen. A kontrol parcellákban sem tapasztaltam fertőzést. Ellenben a nagymennyiségű csapadék következtében a tábla mélyebben fekvő része víz alá került. Szerencsére a kísérletre kijelölt rész a terület legmagasabban feküdt, így a belvíz pusztította ki a növényeket. A magas talajvízszintnek köszönhetően a talajból kiinduló növénypusztulásra lettem figyelmes. Először csak elszórtan tapasztaltam egyes levelek elhalását, majd az idő előrehaladtával a növények alsó levelei elkezdtek sárgulni (33. ábra), vizenyősödni. A növények szárának talajban lévő része elfolyósodott, a víz- és tápanyagszállítás akadozott. A levelek a színük felé sodródtak, sárgultak, majd elhaltak, végül az egész elpusztult. A kórokozót nem sikerült izolálni, de a tünetek alapján lágyrothadást okozó baktérium okozhatta a problémát. A betakarításig olyan mértékű volt a tőpusztulás, hogy csak a gyomnövények eltávolításához kellett szárazúzózt alkalmazni.



33. ábra: A burgonyanövények elhalásának folyamata: kezdetben az alsó levelek kezdtek sárgulni (bal felső kép), később a szár elhalása miatt a víz és tápanyagszállítás akadozott (jobb felső kép), a levelek sodródtak, elhaltak, az egész tő elpusztult (bal alsó kép), végül a fertőzés a talaj magas víztartalma miatt az egész állományban elterjedt (jobb alsó kép). (Saját felvételek)

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban a következő három rézhidroxid hatóanyagú, de eltérő fémréz tartalmú növényvédő szer (Champion 50 WG (50%), Kocide 2000 (35%) és Vegesol R (16%)) és a burgonya közötti nedvesedési viszonyokat vizsgáltam. Ezeket az eredményeimet összevetve a szermaradék és növénykórtani vizsgálat eredményeivel értékeltem a kiválasztott készítményeket. Felületkéimiai módszereket alkalmazva a következőket állapítottam meg, a dolgozat elején feltett kérdéseim megválaszolásaként.

Függőcsepp módszer alkalmazásánál a csepp létrehozását követően azonos idő elteltével, azonos időintervallum alatt azonos számú mérést végezve kaphatunk olyan adatokat, amelyek alapján az egyes folyadékokat összehasonlíthatjuk. Méréseim során minden esetben 30-60 másodperc közötti felületi feszültség adatokat rögzítettem.

A lémenyiség és a dózis mindhárom növényvédő szer esetében befolyásolja a permetlevelek felületi feszültség értékeit. Az engedélyezett minimális és maximális koncentrációkat összehasonlítva a Champion esetében csökken a legnagyobb mértékben a permetlevelek felületi feszültsége a szélsőértékek között. Kocide felületi feszültség értékei a legmagasabbak, a Vegesol-é pedig a legkisebbek a három növényvédőszer közül. A Vegesol-nál nagy a koncentráció különbség a dózisok szélsőértékei között, ennek ellenére a felületi feszültség értékek csak kis mértékben csökkennek, ami alapján arra következtethetünk, hogy a tenzidek mennyisége megközelíti a kritikus micellaképződési koncentrációt. Az általam permetezett hígabb permetleveket felületi feszültségük alapján a következő módon állíthatjuk csökkenő sorrendbe: 1. Kocide, 2. Champion, 3. Vegesol. A modellfelület nedvesítése is hasonló sorrendben alakult. A Kocide esetében mértem a legnagyobb kontaktszög értékeket, tehát az nedvesítette legkevésbé, míg a Vegesol esetében voltak a legkisebbek a kontaktszög értékek, tehát az nedvesítette legjobban az apoláris felületet.

A vízcseppek burgonyalevéllel alkotott kontaktszögei alapján a burgonyalevelek nedvesíthetőségi szempontból heterogénnek bizonyultak. Ennek ellenére a leveleken belül szimmetrikusság figyelhető meg, ami lehetővé teszi, hogy a szimmetriát figyelembe véve különböző folyadékokat páronként összehasonlítsunk és a heterogenitásból adódó mérési hibát minimálisra csökkentjük. A burgonya esetében az idősebb levelek jobban, míg a fiatalabb levelek kevésbé nedvesíthetőek vízcseppekkel. Ez vélhetően az eltérő kutikula összetételnek illetve a szőrözöttségnek köszönhető.

A permetlevelek és a burgonyalevél közötti nedvesedés ülcsepp módszerrel mérve hasonlónak bizonyult a gyantával tapasztalt nedvesedéshez. A növényi felületet a Kocide nedvesítette legkevésbé, míg a Vegesol leginkább. Az adatokon belül nagy szórást tapasztaltam, ami a levelek fizikai heterogenitása okozott. Döntött tálcás módszerrel azonban, ami azt hivatott modellezni, mi történik a permetcseppekkel a vízszintestől eltérő helyzetű növényi felületen, az eredményeink a szakirodalmi megfigyelésektől különbözőnek bizonyultak, mivel a nagy felületi feszültségű Kocide permetlé csepp később mozdult meg, sőt több alkalommal függőleges helyzetben sem gördült le a levélről. Ez a megfigyelés nem áll összhangban azzal a feltételezéssel, miszerint a legnagyobb kontaktszöggel rendelkező folyadék esetén mérhető a legkisebb döntési szög (Barthwal és mtsai., 2015). Ez az eredmény feltételezésünk szerint a növényvédő szerek összetételéből adódik, hiszen a

szuszpenziók esetében kevés ismeretünk van a folyadékok és szilárd felületek közötti energetikai viszonyokról. Lehetséges, hogy a különbség az eltérő szemcseméretre vezethető vissza. E feltételezés bizonyítása érdekében érdemesnek tartjuk a jövőben mikroszkópos vizsgálatok elvégzését, melyben a szemcseméret vizsgálható.

A felületkéimiai vizsgálatokat összevetve az analitikai és biológiai vizsgálatokkal, az alábbiakat tapasztaltuk:

A szermaradék vizsgálatok eredményei alapján nem bizonyítható az a feltételezés, mely szerint a leginkább nedvesítő Vegesol eredményezne jobb permetlé fedettséget. Mindhárom készítmény azonos mennyiségű rézmaradékot eredményezett minkét permetezésnél. Feltételezzük, hogy a fedettséget a döntési szögben való különbségek is befolyásolják, amelyben a Kocide mutatott jobb eredményt. Ez alapján elmondható, hogy a döntési szög meghatározása fontos hozzáadott információt szolgáltat a növényvédő szerek és a növényi felületek nedvesedés vizsgálatában.

Esőállóság szempontjából a Vegesol mindkét alkalommal jobban teljesített, mint a másik két készítmény, de ez vélhetően a termék növényi olaj tartalmának köszönhető. Eredményeim alapján elmondható, hogy érdemes modern, alacsonyabb hatóanyagú, olajos formulációjú készítményeket alkalmazni, hiszen hosszú távon valóban hatékonyabbak lehetnek a felületen maradó réztartalom szempontjából.

A kórtani vizsgálataim nem voltak sikeresek, mivel lombot fertőző gombás betegségek a kontroll parcellákban sem léptek fel. A sok csapadék miatt azonban a talajból lágyrothadást okozó baktériumfertőzés jelentkezett, amely ellen nem volt lehetséges rezes állománypertetkezéssel védekezni. A kórtani vizsgálatok kiszámíthatatlansága miatt egy diplomadolgozat keretei nem biztosítanak arra lehetőséget, hogy az egyes évjáratok, helyszínek, fertőzési nyomás által adódó különbségeket kiküszöböljük, különösen biotróf kórokozók esetén. Éppen ezért az általam bemutatott témát érdemes lenne doktori dolgozat vagy akár egy kutatóintézet keretei között folytatni.

Korábban nem vizsgálták a réz tartalmú növényvédő szerek nedvesítő-képessége illetve a szermaradék és a lemosódás közötti összefüggést. A növényvédő szerek és a permetlevek vizsgálata során tapasztalt eltérő nedvesítési tulajdonságok miatt érdemes lenne további réztartalmú növényvédő szereket is megvizsgálni ebből a szempontból. A kísérleteket érdemes lenne szabályozott körülmények között, meghatározott mennyiségű lemosó csapadékkal folytatni. Javasolom továbbá egyéb vizsgálati módszerek alkalmazását, mint elektronmikroszkópos felvételek készítését, a rézvegyületek szemcseméretének vizsgálatát, hogy jobban megérthessük az egyes készítmények hatékonyságának valódi okait.

Összességében úgy gondolom, munkám legértékesebb része a vizsgálati módszerek fejlesztése, amely során témavezetőmmel alaposabban megismerhettük a mérési módszereket. Öszintén remélem, hogy a tapasztalataim elősegítik a jövőbeli eredményes kutatásokat a permetlevek és a növényi felületek közötti kontaktus megismerésében.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A dolgozatom megszületését Marczika Andrásné dr. Sörös Csilla témavezetőmnek köszönhetem, aki támogatta az egyéni témaválasztásomat. Ő volt az, aki bevezetett egy számomra teljesen új diszciplína labirintusába, a kolloidika és határfelületek növényvédelmi vonatkozású világába, ahol a biológia, a kémia és fizika tudományterülete egyedi módon kapcsolódnak egymáshoz. Hálás vagyok a sok hasznos tanácsért, írás közben is bármikor fordulhattam hozzá, örömmel állt rendelkezésemre, nem fárasztottam a kérdéseimmel, észrevételeimmel.

Köszönöm Dr. Horváthné Petrőczy Mariettának, másik témavezetőmnek, aki növénykórtani és permetezés technikai oldalról látott el hasznos információkkal, szakmailag lektorálta a burgonya növényvédelméről szóló irodalmi részeket. Valamint a Növényvédelmi Intézet részéről támogatta az Élelmiszerkémia és Analitika tanszékkal közös dolgozatírást.

Szeretném megköszönni az Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék két munkatársának, különösen Lengyelné dr. Kónya Évának, de Jókainé Dr. Szatura Zsuzsannának is, az áldozatos munkájukat, amit a nedves roncsolás és a szermaradék mérés folyamán tapasztaltam.

Köszönöm Dohy Dénes biomérnöknek, aki ismertette velem a cseppalak elemző műszer és a hozzátartozó szoftver használatát.

Köszönöm a Pecze család felajánlását, hogy a szabadföldi kísérleteket náluk állíthattam be és annak ideje alatt a kísérlet napjain vendégül láttak. Hálás vagyok barátomnak, Pecze Máténak, aki a növényvédelmi permetezéseket végezte.

Hálás vagyok a családomnak, akik végig támogattak a dolgozatom írása közben és az egyetemi tanulmányaim alatt.

Végül pedig, de nem a legutolsó sorban végtelenül hálás vagyok Istennek, akitől a természetszeretetem, kémia, biológia és műszaki területek iránti érdeklődésemet kaptam. Mindig lenyűgöz a teremtett világ komplexitásával. Bár a dolgozatom készítése folyamán sok akadállyal találkoztam, végül mindegyik időben elhárult. Az elmúlt év alatt sok egyéb nehézségen, fájdalomon, küzdelmen vitt keresztül, de az ismerőseim, barátaim végig mellettem álltak, és bátorítottak ebben az életszakaszban is.

9. IRODALOMJEGYZÉK

- 1) Antal, J., szerk. 2000. *Növénytermesztők Zsebkönyve*. 3. Budapest: Mezőgazda Kiadó.
- 2) Arman, P., Wain, R. L. 1958. Studies Upon the Copper Fungicides. In: *Annals of Applied Biology*. 46 évf. 3 sz. p. 366–74.
- 3) Arman, P., Wain, R. L. 1960. Studies Upon the Copper Fungicides. In: *Annals of Applied Biology*. 48 évf. 2 sz. p. 392–98.
- 4) Arman, P., Wain, R. L. 1963. Studies upon the Copper Fungicides: XII. Absorption of Complexes by Leaves. In: *Annals of Applied Biology*. 51 évf. 3 sz. p. 439–43.
- 5) Barthwal, S., Lim, S.-H. 2015. Fabrication of Long-Term Stable Superoleophobic Surface Based on Copper Oxide/Cobalt Oxide with Micro-Nanoscale Hierarchical Roughness. In: *Applied Surface Science*. 328 évf. p. 296–305.
- 6) Campos, H., Ortiz, O., szerk. 2020. *The Potato Crop: Its Agricultural, Nutritional and Social Contribution to Humankind*. Cham: Springer International Publishing.
- 7) Dékány, I. 2017. A határfelületi fizikai kémia szerepe az anyagtudományban. In: *Magyar Tudomány*. 178 évf. 10 sz. p. 1238–46.
- 8) Fernandez, V., Khayet, M. 2015. Evaluation of the surface free energy of plant surfaces: toward standardizing the procedure. In: *Frontiers in Plant Science*. 6 évf. .
- 9) Gaskin, R. E., Horgan, D. B., Steele, K. D., van Leeuwen, R. M. 2013. The Effect of Rainfall on Copper Spray Residues on Kiwifruit Foliage Fruit and Canes. In: *New Zealand Plant Protection*. 66 évf. p. 199–203.
- 10) Gaskin, R. E., Manktelow, D. W. L., Northcott, G. L. 2014. Effects of Adjuvants on Distribution and Rainfastness of Captan Sprays on Apple Leaf Scars to Control European Canker. In: *New Zealand Plant Protection*. 67 évf. p. 139–44.
- 11) Gaskin, R. E., Steele, K. D., Forster, W. A. 2005. Characterising Plant Surfaces for Spray Adhesion and Retention. In: *New Zealand Plant Protection*. 58 évf. p. 179–83.
- 12) Gimenes, M. J., Zhu, H., Raetano, C. G., Oliveira, R. B. 2013. Dispersion and evaporation of droplets amended with adjuvants on soybeans. In: *Crop Protection*. 44 évf. p. 84–90.
- 13) Glits, M., Folk, G., szerk. 2000. *Kertészeti növénykórtan*. 3. Budapest: Mezőgazda Kiadó.
- 14) Goss, E. M., Tabima, J. F., Cooke, D. E. L., Restrepo, S., Fry, W. E., Forbes, G. A., Fieland, V. J., Cardenas, M., Grünwald, N. J. 2014. The Irish potato famine pathogen *Phytophthora infestans* originated in central Mexico rather than the Andes. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 111 évf. 24 sz. p. 8791–96.
- 15) Gückel, W., Synnatschke, G. 1975. Techniques for Measuring the Wetting of Leaf Surfaces. In: *Pesticide Science*. 6 évf. 6 sz. p. 595–603.
- 16) Horsfall, J. G., Marsh, R. W., Martin, H. 1937. Studies Upon the Copper Fungicides: The Fungicidal Value of the Copper Oxides¹. In: *Annals of Applied Biology*. 24 évf. 4 sz. p. 867–82.
- 17) Horváth, J. 2009. Burgonyakutatás Magyarországon nemzetközi kitekintéssel: múlt, jelen, jövő. In: *Növénytermelés*. 58 évf. 2 sz. p. 135–83.

- 18) Hunsche, M., Alexeenko, A., Damerow, L., Noga, G. 2011. Rain-induced removal of copper from apple leaves: Influence of rain properties and tank-mix adjuvants on deposit characteristics at the micro scale. In: Crop Protection. 30 évf. 4 sz. p. 495–501.
- 19) Johnson, G. F. 1935. The Early History of Copper Fungicides. In: Agricultural History. 9 évf. 2 sz. p. 67–79.
- 20) Keszthelyi, S. 2016. *Szántóföldi növények kártevői*. Budapest: Agroinform Kiadó.
- 21) Király, G., szerk. 2009. *Új magyar fűvészkönyv*. Jósvafő: Aggteleki N. P. Igazgatóság.
- 22) Kung, C. H., Sow, P. K., Zahiri, B., Mérida, W. 2019. Assessment and Interpretation of Surface Wettability Based on Sessile Droplet Contact Angle Measurement: Challenges and Opportunities. In: Advanced Materials Interfaces. 6 évf. 18 sz. p. 1900839.
- 23) Large, E. C. 1943. Control of Potato Blight (*Phytophthora Infestans*) by Spraying with Suspensions of Metallic Copper. In: Nature. 151 évf. 3820 sz. p. 80–81.
- 24) Large, E. C. 1945. Field Trials of Copper Fungicides for the Control of Potato Blight I. Foliage Protection and Yield. In: Annals of Applied Biology. 32 évf. 4 sz. p. 319–29.
- 25) Large, E. C., Beer, W. J. 1946. Field Trials of Copper Fungicides for the Control of Potato Blight III. Low-Copper Fungicides. In: Annals of Applied Biology. 33 évf. 4 sz. p. 406.
- 26) Large, E. C., Beer, W. J., Patterson, J. b. e. 1946. Field Trials of Copper Fungicides for the Control of Potato Blight II. Spray Retention. In: Annals of Applied Biology. 33 évf. 1 sz. p. 54–63.
- 27) Marek, J., de Azevedo, D., Ono, E. O., Rodrigues, J. D., Faria, C. M. D. R. 2018. Photoynthetic and productive increase in tomato plants treated with strobilurins and carboxamides for the control of *Alternaria solani*. In: Scientia Horticulturae. 242 évf. p. 76–89.
- 28) Marsh, R. W., Martin, H., Munson, R. G. 1937. Studies Upon the Copper Fungicides: The Distribution of Fungicidal Properties Among Certain Copper Compounds. In: Annals of Applied Biology. 24 évf. 4 sz. p. 853–66.
- 29) Martin, H., Wain, R. L., Wilkinson, E. H. 1942. Studies Upon the Copper Fungicides. In: Annals of Applied Biology. 29 évf. 4 sz. p. 412–38.
- 30) McCallan, S. E. A. 1949. The Nature of the Fungicidal Action of Copper and Sulfur. In: The Botanical Review. 15 évf. 9 sz. p. 629–43.
- 31) McIntosh, A. H., Eveling, D. W., Melville, S. C. 1969. Effect of Paraflan Wax on Field Control of Potato Blight by Copper Oxychloride. In: Plant Pathology. 18 évf. 4 sz. p. 187.
- 32) Montag, J., Schreiber, L., Schönherr, J. 2006a. An In Vitro Study of the Nature of Protective Activities of Copper Sulphate, Copper Hydroxide and Copper Oxide Against Conidia of *Venturia Inaequalis*. In: Journal of Phytopathology. 154 évf. 7–8 sz. p. 474–81.
- 33) Montag, J., Schreiber, L., Schönherr, J. 2006b. An in Vitro Study on the Postinfection Activities of Copper Hydroxide and Copper Sulfate against Conidia of *Venturia inaequalis*. In: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 54 évf. 3 sz. p. 893–99.
- 34) Nairn, J. J., Forster, W. A. 2017. Methods for Evaluating Leaf Surface Free Energy and Polarity Having Accounted for Surface Roughness. In: Pest Management Science. 73 évf. 9 sz. p. 1854–65.

- 35) Nairn, J. J., Forster, W. A., van Leeuwen, R. M. 2016. Effect of Solution and Leaf Surface Polarity on Droplet Spread Area and Contact Angle. In: Pest Management Science. 72 évf. 3 sz. p. 551–57.
- 36) Nunes, I., Jacquiod, S., Brejnrod, A., Holm, P. E., Johansen, A., Brandt, K. K., Priemé, A., Sørensen, S. J. 2016. Coping with copper: legacy effect of copper on potential activity of soil bacteria following a century of exposure. In: FEMS Microbiology Ecology. 92 évf. 11 sz. p. fiw175.
- 37) Paluchowska, P., Śliwka, J., Yin, Z. 2022. Late Blight Resistance Genes in Potato Breeding. In: Planta. 255 évf. 6 sz. p. 127.
- 38) Paradelo, M., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Pérez-Rodríguez, P., Torrado-Agrasar, A., López-Periago, J. E. 2008. Simulating Washoff of Cu-Based Fungicide Sprays by Using a Rotating Shear Device. In: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 56 évf. 14 sz. p. 5795–5800.
- 39) Pérez-Rodríguez, P., Paradelo, M., Rodríguez-Salgado, I., Fernández-Calviño, D., López-Periago, J. E. 2013. Modeling the influence of raindrop size on the wash-off losses of copper-based fungicides sprayed on potato (*Solanum tuberosum* L.) leaves. In: Journal of Environmental Science and Health, Part B. 48 évf. 9 sz. p. 737–46.
- 40) Pérez-Rodríguez, P., Paradelo, M., Soto-Gómez, D., Fernández-Calviño, D., López-Periago, J. E. 2015. Modeling Losses of Copper-Based Fungicide Foliar Sprays in Wash-off under Simulated Rain. In: International Journal of Environmental Science and Technology. 12 évf. 2 sz. p. 661–72.
- 41) Pérez-Rodríguez, P., Soto-Gómez, D., De La Calle, I., López-Periago, J. E., Paradelo, M. 2016. Rainfall-induced removal of copper-based spray residues from vines. In: Ecotoxicology and Environmental Safety. 132 évf. p. 304–10.
- 42) Prüm, B., Seidel, R., Bohn, H., Speck, T. 2011. Plant surfaces with cuticular folds are slippery for beetles. In: Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society. 9 évf. p. 127–35.
- 43) Shattock, R. C. 1988. Studies on the Inheritance of Resistance to Metalaxyl in *Phytophthora Infestans*. In: Plant Pathology. 37 évf. 1 sz. p. 4–11.
- 44) Sörös, C. 2019. *Növényvédelmi kémia és toxokológia*. 1. kiad. Budapest: Typotex.
- 45) Stensvand, A., Amundsen, T. 2000. Evaluation of Three Copper Fungicides against Apple Scab. In: Tests of Agrochemicals and Cultivars. No.21 sz. p. 3–4.
- 46) Wain, R. L., Wilkinson, E. H. 1946. Studies upon the Copper Fungicides. IX. Investigations with the Exudate from Fungus Spores. In: Annals of Applied Biology. 33 évf. 4 sz. p. 401–5.
- 47) Wolfram, E. 1971. *Kontakt nedvesedés, A kémia újabb eredményei*. Bp: Akadémiai Kiadó.
- 48) Wolfram E. 1983. *Nedvesedés és folyadékadhézió : új válaszok régi kérdésekre : akadémiai székfoglaló*. Budapest: Akadémiai Kiadó.
- 49) Youdkes, D., Helman, Y., Burdman, S., Matan, O., Jurkevitch, E. 2020. Potential Control of Potato Soft Rot Disease by the Obligate Predators *Bdellovibrio* and Like Organisms. In: Applied and Environmental Microbiology. 86 évf. 6 sz. p. e02543-19.
- 50) Yuen, J. E., Andersson, B. 2013. What Is the Evidence for Sexual Reproduction of *Phytophthora Infestans* in Europe? In: Plant Pathology. 62 évf. 3 sz. p. 485–91.
- 51) Zhu, W., Shen, L.-L., Fang, Z.-G., Yang, L.-N., Zhang, J.-F., Sun, D.-L., Zhan, J. 2016. Increased Frequency of Self-Fertile Isolates in *Phytophthora Infestans* May Attribute to Their Higher Fitness Relative to the A1 Isolates. In: Scientific Reports. 6 évf. 1 sz. p. 29428.

Internetes hivatkozások:

Internet 1: https://www.ksh.hu/stadat_files/mez/hu/mez0077.html

Internet 2: <https://www.agronaplo.hu/szakfolyoirat/2005/5/novenyvedelem/a-burgonya-vedelme-a-bakteriumos-es-gombas-betegsegek-ellen>

Internet 3: <https://www.agronaplo.hu/szakfolyoirat/2008/05/szantofold/a-burgonyatermesztes-helyzete-es-az-eredmenyes-termesztes-feltetelei>

Internet 4: <https://qd.eppo.int/>

Internet 5: <https://www.kormanyhivatal.hu/hu/vas/hirek/tajekoztato-a-vetoburgonya-forgalomba-hozatalarol>

Internet 6-8: <http://euroblight.net/> <http://www.usablight.org/> <https://tizonlatino.github.io/>

Internet 9: <https://novenyvedoszer.nebih.gov.hu/Engedelykereso/kereso>

Internet 10: <https://www.frac.info/>

Internet 11: <https://agroforum.hu/szakkikkek/novenyvedelem-szakkikkek/tudnivalok-a-reztartalmu-gombaoloszerek-okszeru-hasznalatarol-figyellemmel-a-talajszennyezésre/>

Internet 12: <https://agroforum.hu/szakkikkek/talajlet/talajszennyezés-a-rez-cu/>

Internet 13: http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2016/673/oj/hun

Internet 14: http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2018/1981/oj/hun

Internet 15: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ta/c4ta04068f>

Internet 16: <https://tudasbazis.sulinet.hu/hu/szakkepzes/gepeszet/gepeszeti-szakismeretek-1/muanyagok-ragasztasa/a-muanyagragasztas-technologiaja>

Internet 17: <https://www.biokontroll.hu/rezzel-vagy-anelkul/>

Internet 18: <https://www.nak.hu/kamara/kamarai-hirek/orszagos-hirek/103794-komoly-kihivas-elott-allnak-a-gazdak-a-novenyvedo-szerek-kotelezo-csokkentese-miatt>

Internet 19: <https://ekozmu.e-epites.hu/alkalmazas/lakossag/menu/terkep/tajekoztatas/kozmuterkep>

Internet 20: <https://www.wunderground.com/dashboard/pws/IKOMPO2>

NYILATKOZAT

a diplomadolgozat nyilvános hozzáféréséről és eredetiségéről

A hallgató neve: Kovács Lilla

A Hallgató Neptun kódja: YKUHQW

A dolgozat címe: Réz tartalmú növényvédő szerek nedvesítő-
képességének vizsgálata burgonyán, kolloidkémiai,
analitikai és biológiai módszerekkel

A megjelenés éve: 2023.

A konzulens intézetének neve: Növényvédelmi Intézet

A konzulens tanszékének a neve: Növénykórtani Tanszék

Kijelentem, hogy az általam benyújtott diplomadolgozat egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, és az irodalomjegyzékben szerepeltettem.

Ha a fenti nyilatkozattal valótlan állítottam, tudomásul veszem, hogy a záróvizsga-bizottság a záróvizsgából kizár és a záróvizsgát csak új dolgozat készítése után tehetek.

A leadott dolgozat, mely PDF dokumentum, szerkesztését nem, megtekintését és nyomtatását engedélyezem.

Tudomásul veszem, hogy az általam készített dolgozatra, mint szellemi alkotás felhasználására, hasznosítására a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem mindenkori szellemitulajdon-kezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

Tudomásul veszem, hogy dolgozatom elektronikus változata feltöltésre kerül a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem könyvtári repozitori rendszerébe. Tudomásul veszem, hogy a megvédett és

- nem titkosított dolgozat a védést követően
- titkosításra engedélyezett dolgozat a benyújtásától számított 5 év eltelte után nyilvánosan elérhető és kereshető lesz az Egyetem könyvtári repozitori rendszerében.

Kelt: Budapest, 2023. év november hó 6. nap



Hallgató aláírása

MATE Szervezeti és Működési Szabályzat

III. Hallgatói Követelményrendszer

III.1. Tanulmányi és Vizsgaszabályzat

**6.13. sz. függeléke: A MATE egységes szakdolgozat /
diplomadolgozat / záródolgozat / portfólió készítési útmutatója**

4.1. sz. melléklete: Konzulensi nyilatkozat

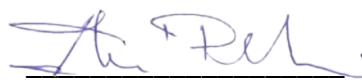
NYILATKOZAT

Kovács Lilla (név) (hallgató Neptun azonosítója: YKUHQW)
konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a
záródolgozatot/szakdolgozatot/diplomadolgozatot/portfóliót¹ áttekintettem, a hallgatót az
irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól
tájékoztattam.

A záródolgozatot/szakdolgozatot/diplomadolgozatot/portfóliót a záróvizsgán történő
védésre javaslom / nem javaslom².

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem^{*3}

Kelt: Budapest, 2023. év november hó 3. nap


belső konzulens

¹ A megfelelő dolgozattípus meghagyása mellett a többi típus törlendő.

² A megfelelő aláhúzendő.

³ A megfelelő aláhúzendő.

NYILATKOZAT

Kovács Lilla (név) (hallgató Neptun azonosítója: YKUHQW) konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a diplomadolgozatot áttekintettem, a hallgatót az irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól tájékoztattam.

A záródolgozatot/szakdolgozatot/diplomadolgozatot/portfóliót a záróvizsgán történő védésre javaslom / **nem javaslom**.

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem^{*3}

Kelt: 2023. év 11.hó 03.nap


belső konzulens

¹ A megfelelő dolgozattípus meghagyása mellett a többi típus törlendő.

² A megfelelő aláhúzendó.

³ A megfelelő aláhúzendó.