

**Preparat chwastobójczy, sposób otrzymywania preparatu chwastobójczego, zestaw chwastobójczy oraz zastosowanie preparatu jak i zestawu chwastobójczego**

Przedmiotem wynalazku jest preparat chwastobójczy na bazie cyjanamidu wapnia, sposób otrzymywania preparatu chwastobójczego, zestaw chwastobójczy obejmujący preparat na bazie cyjanamidu wapnia oraz roztwór aktywujący. Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie preparatu jak i zestawu chwastobójczego do zwalczania barszczy kaukaskich (barszczu Sosnowskiego lub barszczu Mantegazziego).

Jak wynika z licznych publikacji nawóz mineralny „Perlka” wykazuje bardzo silne działanie fitotoksyczne. Jest to spowodowane wysoką, wyższą niż 40,0% masowych zawartością cyjanamidu wapnia. Z tego powodu jako nawóz może być stosowany jedynie przedsięwzięcie. Fitotoksyczne właściwości cyjanamidu wapnia wynikają z oddziaływania na rośliny jego początkowych produktów rozkładu - cyjanamidu, który występuje w środowisku naturalnym jako allelopatyna wydzielana przez korzenie np. wyki kosmatej co opisał Charles M. Geddes i inni w 2015 roku w pracy „*The Allelopathic Potential of Hairy Vetch (Vicia villosa Roth.)*” [The Allelopathic Potential of Hairy Vetch (Vicia villosa Roth.) Mulch, American Journal of Plant Sciences. 2015, 6, 2651-2663 Published Online October 2015 in SciRes. <http://www.scirp.org/journal/ajp>] oraz powstającego później dicyjanodiamidu. Wymienione wyżej substancje mają potencjał fitotoksyczny porównywalny do wielu typowych herbicydów. Chwastobójcze działanie podobnego w składzie, zawierającego cyjanamid wapnia nawozu mineralnego „Azotniak” było opisane w literaturze rolniczej już w 1955 roku przez Fajkowską i Kozaczenko w artykule pt. „*Wyniki dalszych doświadczeń nad wartością azotniaku w zwalczaniu chwastów w roślinach warzywnych*”, który ukazał się w ówczesnym Biuletynie Warzywniczym. [Wyniki dalszych doświadczeń nad wartością azotniaku w zwalczaniu chwastów w roślinach warzywnych. Biuletyn Warzywniczy, 1955, Tom 3, 73–79].

Cyjanamid wapnia jako nawóz był w drugiej połowie XX wieku szczególnie polecany w uprawach warzyw, gdzie oprócz zasilania roślin w azot i wapń wykazywał silne niszczące działanie na kiełkujące w pobliżu powierzchni gleby nasiona i siewki chwastów, co wykazali w 1969 roku Domańska i Kozaczenko w pracy „*Herbicydy w warzywnictwie*” [Herbicydy w warzywnictwie. PWRiL, Warszawa,

123]. Podobne działanie nawozu „Azotniak” na chwasty przedstawili Rondonański i Dobrzański w 1974 na obradach XIX Międzynarodowego Kongresu Ogrodniczego w Warszawie w wystąpieniu noszącym tytuł „*Weed control action of calcium cyanamide used as a soil disinfectant in horticulture*” [Weed control action of calcium cyanamide used as a soil disinfectant in horticulture. Proceedings of XIX International Horticultural Congress. Warszawa.].

Współcześnie, w XXI wieku Dobrzański i Adamczewski w publikacji z 2009 roku „*Ekspertyza - niechemiczne metody zwalczania chwastów - stan obecny i perspektywy*” [Nie chemiczne metody zwalczania chwastów - stan obecny i perspektywy - Ekspertyza, 9. <http://www.agengpol.pl/ekspertyzy.aspx>] donoszą, że nawóz mineralny „Perlka” zastosowany w odpowiednim czasie i odpowiednich dawkach może ograniczyć zachwaszczenie upraw kapusty o ponad 50%. Natomiast w 2015 Matyjaszczyk i Dobrzański w opracowaniu „*Ochrona rabarbaru (Rheum raponticum L.) przed chwastami w Polsce i innych krajach*” [Progress in Plant Protection, published online: 16.09.2015, ISSN 1427-4337, DOI: 10.14199/ppp-2015-077, 3] zalecają „Perlkę” do nawożenia i ochrony przed chwastami upraw rabarbaru. W latach 2012 - 2013 Sołtys i inni częściowo wyjaśnili mechanizm fitotoksycznego działania cyjanamidu - początkowego produktu rozkład cyjanamidu wapnia - podstawowego składnika czynnego nawozu mineralnego „Perlka”, a także udowodnili jego silniejsze oddziaływanie na rośliny dwuliścienne niż na jednoliścienne. Wyniki ich badań zostały opublikowane w artykułach: „*Phytotoxic Effects of Cyanamide on Seed Germination and Seedling Growth of Weed and Crop Species*” [Phytotoxic Effects of Cyanamide on Seed Germination and Seedling Growth of Weed and Crop Species, Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica 54/2, 87–92, 2012 DOI: 10.2478/v10182-012-0025-8] oraz „*Inhibition of tomato (Solanum lycopersicum L.) root growth by cyanamide is due to altered cell division, phytohormone balance and expansin gene expression*” [Inhibition of tomato (Solanum lycopersicum L.) root growth by cyanamide is due to altered cell division, phytohormone balance and expansin gene expression. Planta (2012) 236, 1629–1638 DOI 10.1007/s00425-012-1722-y, a także „*Inhibition of tomato (Solanum lycopersicum L.) root growth by cyanamide is not always accompanied with enhancement of ROS production*” [Inhibition of tomato (Solanum lycopersicum L.) root growth by cyanamide is not always accompanied with enhancement of ROS production. Plant Signaling & Behavior 8, 5, e23994; May 2013; © 2013 Landes Bioscience].

Nawóz mineralny „Perlka” znalazł swoje zastosowanie wraz z siarczanem żelaza jako składnik preparatów złożonych, służących do nawożenia trawników i jednoczesnego zwalczania obecnych w ich runi mchów. Skład i sposób wykonania tych nawozów złożonych był przedmiotem patentu Michuta Louisa w 2005 o numerze FR 05 07704.

Barszcz Sosnowskiego (*Heracleum sosnowskyi* Manden) to gatunek rośliny zielnej z rodziny selerowatych (*Apiaceae*). Pochodzi z rejonu Kaukazu (stąd zwany kaukaskim), skąd został przeniesiony do środkowej i wschodniej części Europy. Jest to agresywna roślina inwazyjna, niezwykle trudna do zwalczania. Powoduje degradację środowiska przyrodniczego i ogranicza dostępność terenu. Sok wydzielany przez świeże rośliny wywołuje zmiany skórne przekształcające się pod wpływem światła słonecznego w oparzenia (II i III stopnia) z pęcherzami, które w skrajnych przypadkach prowadzą nawet do śmierci. Barszcz Mantegazziego (*Heracleum mantegazzianum* SOMMIER & LEVIER) również pochodzi z Kaukazu (obszar Gruzji i Rosji). Podobnie jak barszcz Sosnowskiego negatywne oddziaływanie na rodzime gatunki roślin, jest równie niebezpieczny dla zdrowia i życia ludzi oraz zwierząt hodowlanych lub domowych. Uważa się, że barszcz Sosnowskiego należy traktować jako subtakson barszczu Mantegazziego. Barszcze kaukaskie rozmnażające się wokół miejsc upraw pastewnych w Polsce stanowią z dużym prawdopodobieństwem chmurę mieszkańców obu tych gatunków. Barszcz Sosnowskiego jest objęty prawnym zakazem uprawy, rozmnażania i sprzedaży na terenie Polski.

Stosowano nawóz mineralny „Perlka” do selektywnego zwalczania barszczu Sosnowskiego. Zaproponowano użycie „Perlka” produkcji niemieckiej firmy AlzChem AG poprzez wsypywanie określonej dawki do wnętrza ściętego nisko nad ziemią pędu generatywnego barszczu. Inną, alternatywną metodą było wprowadzanie granulatu do kompletnego, nieściętego pędu kwiatostanowego tej rośliny poprzez wywiercony otwór. Obie te metody doprowadzały do całkowitego zniszczenia systemu korzeniowego barszczu i co za tym idzie śmierci rośliny. Przy zastosowaniu odpowiednich dawek nawozu, ze 100% skutecznością, w sposób wybiórczy zwalczano się okazy barszczu Sosnowskiego powstałe w wyniku naturalnej selekcji nasion i siewek z innymi gatunkami oraz konkurencji wewnątrzgatunkowej. Metody te w przeciwieństwie do metod używających herbicydy w formie oprysków, nie niszczą innych gatunków roślin, nie powstaje ugór herbicydowy, na którym często dochodzi do masowego pojawu siewek barszczu Sosnowskiego lub innych gatunków inwazyjnych. Na obszarach objętych programami rolno-środowiskowymi, gdzie zabronione jest wykaszanie roślin (z wyjątkiem pasów przydrogowych) aplikację „Perlki” do łodygi barszczu Sosnowskiego wykonywano poprzez nawiercony w niej otwór.

Pomimo tego, że metoda zwalczania barszczu Sosnowskiego polegająca na wprowadzaniu granulowanego nawozu mineralnego „Perlka” do wnętrza ściętej łodygi generatywnej, lub wykonanego w niej otworu, jest innowacyjną metodą ekologiczną i jest całkowicie selektywna, wiąże się z nią również niedogodności.

W czasie przeprowadzania zabiegów zwalczania barszczu Sosnowskiego za pomocą granulowanego nawozu mineralnego „Perlka” stwierdzono szereg utrudnień w precyzyjnym i szybkim dozowaniu nawozu do ściętych łodyg barszczu, a szczególnie łodyg kompletnych gdzie dozowanie odbywało się przez wywiercony w nich otwór. W tym przypadku nawet zastosowanie ręcznego półautomatycznego dozownika nawozów granulowanych z regulowaną w szerokim zakresie dawką nawozu wymiennie nie przyspieszało, a tym bardziej nie ułatwiło jego aplikacji. Dozowanie granulowanego nawozu wiąże się z długotrwałym kontaktem z obciętą łodygą lub wydrążonym otworem, co jest niebezpieczne z punktu widzenia kontaktu osoby dozującej z parzącym sokiem jak i trującymi oparami rośliny.

Niniejszy wynalazek wychodzi naprzeciw sygnalizowanym wyżej problemom ze stanu techniki. Celem wynalazku jest dostarczenie efektywnego sposobu dozowania preparatu zawierającego cyjanamid wapnia, korzystnie preparatu zawierającego nawóz rynkowy znany pod nazwą „Perlka”, zawierający cyjanamid wapnia, pozwalającego na ułatwione i zautomatyzowane dozowanie cyjanamidu wapnia do łodyg (pędów generatywnych) barszczu kaukaskich (olbrzymich) w celu zwalczania tych roślin. Celem wynalazku jest również opracowanie postaci preparatu chwastobójczego zawierającego cyjanamid wapnia, odpowiedniego do takiego dozowania. Dalszym celem wynalazku jest również sposób wytwarzania preparatu chwastobójczego zawierającego cyjanamid wapnia jak i zastosowanie preparatu chwastobójczego. Problemem technicznym rozwiązywanym przez wynalazek jest trudność w dozowaniu nawozu w postaci granul do obciętej łodygi bądź otworu w łodydze barszczu kaukaskiego i związane z tym ryzyko podrażnienia oczu, skóry i górnych dróg oddechowych pyłami nawozu.

Celem wynalazku jest również dostarczenie zestawu dwóch środków, przy czym jednym z nich jest preparat zawierający cyjanamid wapnia a drugim jest środek aktywujący składnik czynny preparatu chwastobójczego w celu wywołania efektu chwastobójczego. Celem wynalazku jest także zastosowanie zestawu zawierającego preparat chwastobójczy. Problemem technicznym rozwiązywanym przez taki zestaw jest obniżona trwałość preparatu na bazie gliceryny jak i ryzyko zestalania się preparatu chwastobójczego na bazie pozostałych środków smarno-dyspergujących po zaaplikowaniu do łodygi, zwłaszcza w przypadku okresów suchych. Stosowanie preparatu chwastobójczego z środkiem aktywującym zapewnia gwarancję działania preparatu chwastobójczego nawet w okresach suszy, jak również przyspiesza działanie preparatu chwastobójczego.

Przedmiotem wynalazku jest preparat chwastobójczy zawierający cyjanamid wapnia, charakteryzujący się tym, że dodatkowo zawiera środek smarno-dyspergujący.

Korzystnie preparat ten ponadto zawiera substancje dodatkowe. Korzystnie preparat chwastobójczy jest w postaci pasty.

Preparat chwastobójczy korzystnie zawiera:

- a) 46 - 61 % wag./obj. cyjanamidu wapnia,
- b) 58 % wag./obj. środka smarno-dyspergującego jakim jest bezwodna gliceryna.

Przy powyższym składzie preparat chwastobójczy korzystnie ponadto zawiera substancje dodatkowe w ilości 48 - 61 % wag./obj.

Korzystnie również preparat chwastobójczy zawiera:

- a) 37 - 55 % wag./obj cyjanamidu wapnia,
- b) 42 - 56 % wag./obj. środka smarno-dyspergującego wybranego z grupy: rafinowany olej rzepakowy, mieszanina oleju parafinowego i oleju wazelinowego w proporcjach 1:1,
- c) 7 - 12 % wag./obj. emulgatora.

Przy powyższym składzie preparat chwastobójczy ponadto zawiera substancje dodatkowe w ilości 39 - 57 % wag./obj. Korzystnie stężenie emulgatora w preparacie wynosi 10 - 12 % wag./obj.

Źródłem cyjanamidu wapnia jest korzystnie mieszanka cyjanamidu wapnia i substancji dodatkowych takich jak rynkowy nawóz „Perlka”.

Substancjami dodatkowymi w preparacie chwastobójczym są korzystnie wodorotlenek wapnia, grafit, azotan wapnia, siarczan wapnia, lub ich mieszaniny.

W przypadku gdy preparat chwastobójczy zawiera emulgator korzystnie jest nim środek wybrany z grupy: bezwodny fosforan jednoamonowy, bezwodna lecytyna, palmitynian potasowy. Bardziej korzystnie emulgatorem jest bezwodny fosforan jednoamonowy.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania preparatu chwastobójczego opisanego powyżej, polegający na rozcieraniu, korzystnie przez około 20 minut, rozdrobnionej do wielkości ziaren przechodzących przez sito o wielkości oczek co najwyżej 100 mesh mieszanki zawierającej cyjanamid wapnia, opcjonalnie w połączeniu z rozdrobionym do wielkości ziaren przechodzących przez sito o wielkości oczek co najwyżej 100 mesh emulgatorem, ze środkiem smarno-dyspergującym, do uzyskania homogenicznego produktu o konsystencji pasty.

Korzystnie sposób charakteryzuje się tym, że mieszanka zawierająca cyjanamid wapnia zawiera ponadto wodorotlenek wapnia, grafit, azotan wapnia, siarczan wapnia, lub ich mieszaniny.

W przypadku stosowania emulgatora, korzystnie jest nim środek wybrany z grupy: bezwodny fosforan jednoamonowy, bezwodna lecytyna, palmitynian potasowy. Bardziej korzystnie jest to bezwodny fosforan jednoamonowy.

Środek smarno-dyspergującym używany w sposobie jest wybrany korzystnie z grupy: bezwodna gliceryna, rafinowany olej rzepakowy, mieszanina oleju parafinowego i oleju wazelinowego w proporcjach 1:1.

Korzystne ilości substratów w sposobie są jak podano powyżej w definicji preparatu chwastobójczego.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie preparatu chwastobójczego zdefiniowanego powyżej do selektywnego zwalczania barszczy kaukaskich. Korzystnie preparat chwastobójczy w postaci pasty dozuje się do wnętrza ściętych łodyg kwiatostanowych roślin, lub do wnętrza łodyg kwiatostanowych kompletnych poprzez nawiercony w nich otwór.

Korzystnie dozuje się 10 - 50 ml pasty zapewniające dawkę co najmniej 4,9 g cyjanamidu wapnia. Bardziej korzystnie dawka cyjanamidu wapnia wynosi 4,9 g do 30,3 g, korzystniej 10 g, również korzystnie 20 g. Każda dawka pomiędzy powyższymi zakresami jest skuteczna do zwalczania barszczy kaukaskich.

Przedmiotem wynalazku jest również zestaw chwastobójczy składający się z:

- a) preparatu chwastobójczego zdefiniowanego powyżej,
- b) roztworu aktywującego stanowiącego wodny roztwór koloidalny.

Zestaw chwastobójczy korzystnie, charakteryzuje się tym, że substancje tworzące roztwór koloidalny z wodą są wybrane z grupy: poliakrylan sodu, keratyna, kolagen, alginian sodu, lub ich mieszaniny. Korzystnie jest to poliakrylan sodu. Stężenie poliakrylanu sodu w roztworze koloidalnym wynosi korzystnie 0,5 - 0,7 % wag./obj.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie zestawu chwastobójczego zdefiniowanego powyżej polegające na dozowaniu mieszanki preparatu chwastobójczego i roztworu aktywującego. Mieszanka przygotowywana jest zaraz przed podaniem i służy do zwalczania barszczy kaukaskich. Korzystnie mieszankę dozuje się do wnętrza ściętych łodyg kwiatostanowych tych roślin, lub do wnętrza łodyg kwiatostanowych kompletnych poprzez nawiercony w nich otwór. Dla osiągnięcia skuteczności zastosowania zestawu należy przyjąć dawki preparatu jak zdefiniowano powyżej.

Środkiem smarno-dyspergującym jest substancja, która pełni funkcję środka rozpraszającego cząstki rozdrobnionego nawozu, Substancja ta nadaje wytwarzanej paście własności smarnych.

Środkami smarno-dyspergującymi są oleje mineralne (produkty przerobu ropy naftowej), syntetyczne (produkty syntezy chemicznej olejów węglowodorowych i niewęglowodorowych - np. ciekłe silikony), oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce, alkohole wielowodorotlenowe, poliglikole, syntetyczne estry, względnie ich mieszaniny. Oleje ropopochodne są słabo biodegradowalne, natomiast posiadające równie dobre właściwości lepkościowe oraz smarne oleje roślinne i gliceryna są naturalnymi, nietoksycznymi produktami o wysokim stopniu biodegradacji.

W pierwszym korzystnym wariantcie wynalazku, preparat chwastobójczy zawiera cyjanamid wapnia w zakresie 45,7 – 60,6 % wagowych całkowitej objętości pasty (wag./obj.). Pozostałą część objętości preparatu stanowi bezwodny glicerol (gliceryna) pochodzenia roślinnego.

Korzystnie źródłem cyjanamidu wapnia jest rynkowo dostępny nawóz mineralny „Perlka” i wówczas preparat zawiera ponadto substancje dodatkowe: wodorotlenek wapnia, grafit, azotan wapnia, siarczan wapnia w ilościach odpowiednio: 17,2; 14,9; 13,7; 2,2 % wag./obj. Wartości powyższe wynikają z charakterystyki produktu rynkowego i mogą różnić się w zależności od szarży produktu.

Według pierwszego korzystnego wariantu wynalazku, preparat ma postać pasty – glicerol pełni funkcję środka smarno-dyspergującego. Bezsporną zaletą tej pasty wynikającą z bardzo wysokiej rozpuszczalności gliceryny w wodzie i równie wysokiej jej higroskopijności, jest łatwość rozkładu (hydrolizy) zawartego w niej cyjanamidu wapnia na pierwotne fitotoksyczne produkty cyjanamid i dicyjanodiamid, po aplikacji do łądygi barszczu olbrzymiego przy udziale wody obecnej we wnętrzu rośliny. Pomimo szczelnego zamknięcia pojemników, pasta na bazie „Perlki” (lub innej postaci cyjanamidu wapnia) i gliceryny jest niestabilna w czasie przechowywania - stopniowo utwardza się i w ciągu paru tygodni całkowicie traci plastyczność przyjmując konsystencję ciała stałego. Do momentu zestalenia pasta zachowuje swoje właściwości decydujące o łatwym jej dozowaniu oraz aktywność.

W przypadku suchego lata i dużego niedoboru wody, w zestawie z pastą na bazie gliceryny korzystne jest stosowanie aktywatora. W celu przyspieszenia pożądanego procesu hydrolizy cyjanamidu wapnia pastę według pierwszego korzystnego wariantu wynalazku można mieszać bezpośrednio przed użyciem lub w trakcie użycia z roztworem aktywującym zawierającym wodę, o czym będzie szerzej poniżej.

Ponieważ zastosowanie zestalonej pasty z gliceryną w rutynowych zabiegach zwalczania rośliny może być utrudnione, gdyż nie można jej przechowywać dłużej niż 1 miesiąc, w zakresie wynalazku są inne kompozycje past zawierających cyjanamid wapnia, zachowujące swoją pierwotną konsystencję nawet po długim okresie przechowywania.

W drugim korzystnym wariacie wynalazku, preparat chwastobójczy zawiera cyjanamid wapnia w zakresie 41,8 - 55,4 % wagowych całkowitej objętości pasty oraz substancję emulgującą wybraną z grupy: bezwodny fosforan jednoamonowy, bezwodna lecytyna, palmitynian potasowy, w ilości 7,7 - 11,6 % wagowych. Pozostałą część objętości preparatu stanowi rafinowany olej rzepakowy, który pełni funkcję środka smarno-dyspergującego. Korzystnie źródłem cyjanamidu wapnia jest rynkowo dostępny nawóz mineralny „Perlka” i wówczas preparat zawiera ponadto substancje dodatkowe: wodorotlenek wapnia, grafit, azotan wapnia, siarczan wapnia w ilościach odpowiednio: 15,7; 13,6; 12,5; 2,1 % wag./obj. Wartości powyższe wynikają z charakterystyki produktu rynkowego i mogą różnić się w zależności od szarży produktu.

Według drugiego korzystnego wariantu wynalazku, preparat ma postać pasty. Ze względu na hydrofobowy charakter zastosowanej substancji smarno - dyspergującej, w celu przyspieszenia i zwiększenia wydajności pożądanego procesu hydrolizy cyjanamidu wapnia pastę według drugiego korzystnego wariantu wynalazku można mieszać bezpośrednio przed użyciem lub w trakcie użycia z roztworem aktywującym zawierającym wodę, o czym będzie szerzej poniżej.

W trzecim korzystnym wariacie wynalazku, preparat chwastobójczy zawiera cyjanamid wapnia w zakresie 37,1 - 49,1 % wagowych całkowitej objętości pasty oraz substancję emulgującą wybraną z grupy: bezwodny fosforan jednoamonowy, bezwodna lecytyna, palmitynian potasowy, w ilości 6,9 - 10,3 % wagowych. Pozostałą część objętości pasty stanowi mieszanina oleju parafinowego i oleju wazelinowego w proporcjach 1:1. Korzystnie źródłem cyjanamidu wapnia jest rynkowo dostępny nawóz mineralny „Perlka” i wówczas preparat zawiera dodatkowo: wodorotlenek wapnia, grafit, azotan wapnia, siarczan wapnia w ilościach odpowiednio: 13,9; 12,1; 11,1; 1,9 % wag./obj. Wartości te wynikają z charakterystyki produktu rynkowego i mogą różnić się w zależności od szarży produktu.

Według trzeciego korzystnego wariantu wynalazku, preparat ma postać pasty. Ze względu na hydrofobowy charakter zastosowanej substancji smarno - dyspergującej, w celu przyspieszenia i zwiększenia wydajności pożądanego procesu hydrolizy cyjanamidu wapnia pastę według trzeciego korzystnego wariantu wynalazku można mieszać bezpośrednio przed użyciem lub w trakcie użycia z roztworem aktywującym zawierającym wodę.

Roztwory aktywujące stosowane w zestawie z preparatem chwastobójczym według wszystkich powyższych wariantów wynalazku są wodnymi roztworami poliakrylanu sodu albo keratyny, alternatywnie kolagenu lub alginianu sodu o indywidualnym stężeniu jednej z w/w lub mieszaniny substancji dobranym tak, aby osiągnąć konsystencję koloidu odpowiednią do łatwego wymieszania danego roztworu z pastą, zwłaszcza według wariantu drugiego i trzeciego, i otrzymania w wyniku tego procesu aktywowanej pasty o stopniu ciekłości - plastyczności i lepkości zalecanej do efektywnego

dozowania jej przy użyciu dostępnych w handlu aplikatorów / wyciskaczy przeznaczonych do jedno lub dwuskładnikowych klejów w kartuszach pojedynczych lub tandemowych.

Jak wspomniano wyżej, roztwór aktywujący ma charakter koloidu i sporządza się go poprzez rozpuszczenie w wodzie jednej z substancji wybranej z grupy: poliakrylan sodu, keratyna, kolagen, alginian sodu, lub ich mieszanin. Powyższe środki stanowią reprezentatywne przykłady substancji mogących służyć do sporządzenia roztworów aktywujących. W zakresie wiedzy znawcy będzie wybór innych znanych substancji tworzących koloidy z wodą do zastosowania celem aktywacji preparatu chwastobójczego.

Stężenie wybranej substancji do wytworzenia roztworu aktywującego dobiera się tak aby osiągnąć konsystencję koloidu odpowiednią do łatwego wymieszania pasty według wynalazku i otrzymania w wyniku tego procesu aktywowanej pasty o parametrach odpowiednich do efektywnego dozowania jej przy użyciu dostępnych w handlu aplikatorów/ wyciskaczy przeznaczonych do jedno lub dwuskładnikowych klejów w kartuszach pojedynczych lub tandemowych. Stężenia substancji w roztworze aktywującym mieszczą się w zakresie 0,4 – 2 % wag./obj., korzystnie 0,5 – 1 % wag./obj. W przypadku zastosowania poliakrylanu sodu odpowiednią do zmieszania z pastami konsystencję roztworu aktywującego osiąga się przy stężeniu roztworu mającym wartość 0,5 - 0,7 % wag./obj. W zakresie wiedzy znawcy będzie dobór stężenia roztworu aktywującego dla innych substancji.

Preparat według wynalazku można stosować bez aktywacji albo z aktywacją za pomocą roztworu aktywującego. W przypadku zastosowania zestawu preparatu chwastobójczego wraz z roztworem aktywującym minimalizuje się ryzyko utworzenia czopu pasty po zadozowaniu w łodydze, co może opóźnić rozkład cyjanamidu wapnia i spowolnić efekt obumarcia rośliny. Ryzyko utworzenia czopu zależy między innymi od nawodnienia rośliny i jest większe w okresach suszy. Wówczas stosowanie roztworu aktywującego preparat chwastobójczy jest zalecane.

Aby zapewnić szybkie uwolnienie składników aktywnych z cyjanamidu wapnia oraz obniżyć ryzyko wytworzenia czopu z pasty we wnętrzu łodygi, korzystnie jest stosować preparat chwastobójczy w zestawie z roztworem aktywującym. Pastę (preparat chwastobójczy) oraz roztwór aktywujący można mieszać w prosty sposób przed zadozowaniem strzykawką. Jak wspomniano, roztwór aktywujący będący koloidem składający się z ponad 99 % wagowych wody wymiennie przyspieszy i zwiększy wydajność procesu hydrolizy cyjanamidu wapnia na silnie fitotoksyczny cyjanamid oraz wodorotlenek wapnia. W wyniku późniejszej polimeryzacji cyjanamidu powstaje również fitotoksyczny dicyjanodiamid. Zwłaszcza w warunkach suchego lata i związanych z tym dużych niedoborów wody stosowanie aktywatora jest jak najbardziej zasadne i znacząco zwiększa szybkość i skuteczność zwalczania barszczu.

Na rynku nie ma dostępnych preparatów zawierających cyjanamid wapnia jako taki, z uwagi na jego bardzo wysoki koszt wytworzenia w postaci czystego związku chemicznego. Jednym z dostępnych i korzystnych źródeł tego środka aktywnego jest nawóz o nazwie handlowej „Perlka”. Otrzymywany jest on poprzez prażenie w temperaturze około 1100 °C karbidu (węgliku wapnia) z azotem cząsteczkowym i w związku z tym zawiera on poza cyjanamidem wapnia składniki dodatkowe. Poza cyjanamidem wapnia „Perlka” zawiera m. in. wodorotlenek wapnia, grafit, azotan wapnia, siarczan wapnia w ilości odpowiednio: 13 - 15,0;  $\geq 11,0$ ;  $\geq 10,0$ ;  $< 3,0$  % wag./wag. Z uwagi na wysoką aktywność cyjanamidu wapnia, dla celu wynalazku, pozostałe składniki należy traktować jako nieaktywne bądź aktywne w nieznaczącym zakresie. W związku z tym w preparacie według wynalazku są one traktowane jako substancje dodatkowe a nawóz „Perlka” należy traktować jako mieszaninę zawierającą cyjanamid wapnia. Podane w niniejszym opisie ilości cyjanamidu wapnia obecne w preparacie chwastobójczym zostały przeliczone względem ilości cyjanamidu wapnia deklarowanej w charakterystyce produktu „Perlka”, jak również ilości cyjanamidu wapnia w produkcie „Perlka” ustalonej w eksperymencie opisanym poniżej.

Producent nawozu „Perlka” podaje zawartość cyjanamidu wapnia co najmniej 40% wag./wag. Wynik przeprowadzonej analizy wskazuje na zawartość 53% wag./wag. cyjanamidu wapnia w nawozie „Perlka” i taka zawartość była wzięta do obliczeń w przykładach past, poniżej. Analiza została przeprowadzona na analizatorze HCNS Vario Cube i polegała na oznaczeniu ogólnej zawartości azotu, odjęciu od niej deklarowanej ilości azotu azotanowego pochodzącego z azotanu wapnia i przeliczeniu pozostałego azotu na cyjanamid wapnia. Grafit oznaczono metodą wagową jako sucha pozostałość na sączku, po przefiltrowaniu rozpuszczonego w wodzie nawozu. Zawartość pozostałych składniki nawozu została zaczerpnięta z karty charakterystyki i zaokrąglona do górnych wartości przedziału dla poszczególnych substancji, po podwyższeniu (z wyjątkiem siarczanu wapnia) ilości składników proporcjonalnie do zwiększonej w porównaniu do deklaracji producenta zawartości grafitu. Ilość grafitu oznaczono metodą wagową, natomiast mniejszą zawartość siarczanów potwierdzono metodą turbidymetryczną - wytrącenie siarczanu baru.

Przygotowane preparaty chwastobójcze w postaci past służą do selektywnego zwalczania barszczu Sosnowskiego lub innych barszczy kaukaskich przez dozowanie ich do wnętrza ściętych nisko nad ziemią łodyg kwiatostanowych tych roślin, lub do wnętrza łodyg kwiatostanowych kompletnych poprzez nawiercony w nich również nisko nad ziemią otwór. Najbardziej optymalnym terminem przeprowadzania zabiegów zwalczania jest okres, w którym roślina barszczu ma już ukształtowany pęd generatywny będący w fazie początków kwitnienia (zielone baldachy z pojawiającymi się pierwszymi białymi kwiatostanami).

Wynalazek został opisany w przykładach poniżej. Z uwagi na dostępność nawozu „Perlka”, w przykładach realizacji wynalazku zastosowano właśnie to źródło cyjanamidu wapnia. Niemniej jednak w zakresie wiedzy znawcy jest wybór innych źródeł cyjanamidu wapnia. Wówczas jako substancje dodatkowe zastosować można, ale nie jest to konieczne dla działania wynalazku, niezależnie wodorotlenek wapnia, czy inne składniki nawozu „Perlka”.

### **Przykład 1**

Nawóz mineralny „Perlka” w postaci granulatu poddaje się procesowi rozdrobnienia poprzez zmielenie w młynie kulowym (o ścianach i elementach ruchomych - kulach wykonanych ze stali nierdzewnej). Następnie poddaje się przesiewaniu przez sita (metalowe) o wielkości oczek 100 mesh (0,149 mm) lub mniejszej. Frakcję pozostającą na sicie przeznaczają się do ponownego mielenia. Frakcję przechodzącą przez sito przenosi się na tacach metalowych do suszarki szafkowej i poddaje procesowi suszenia w temp. 105 °C przez 3 godziny. Po upływie tego czasu schładza się ją do temperatury otoczenia w warunkach niskiej wilgotności powietrza (w eksykatorach). W kolejnym etapie odważa się 665,0 g zmielonego i przesianego nawozu mineralnego „Perlka”, którą następnie miesza się przez rozcieranie z 335,0 g bezwodnej gliceryny pochodzenia roślinnego (rozcieranie w moździerzu porcelanowym lub z wykorzystaniem ugniatarki lub mieszalniko-ugniatarki np. takiej jak ugniatarka pozioma Vekamaf). Po uzyskaniu wymaganej homogeniczności produktu (ucieranie przez mniej więcej 20 minut) otrzymaną pastę przenosi się do hermetycznych pojemników i szczelnie w nich zamyka.

Otrzymany preparat chwastobójczy ma postać pasty o zawartości składników:

60,6 % wag./obj. cyjanamidu wapnia,

57,6 % wag./obj. gliceryny,

oraz substancje dodatkowe:

17,2 % wag./obj. wodorotlenku wapnia,

14,9 % wag./obj. grafit,

13,7 % wag./obj. azotan wapniowy,

2,2 % wag./obj. siarczan wapnia.

Pasta o takim składzie, sporządzona według opisanej powyżej procedury ma gęstość wynoszącą 1,72 g/ml, a jej skład wyrażony w procentach wag./wag jest następujący:

35,2 % wag./wag. cyjanamidu wapnia,

33,5 % wag./wag. gliceryny,

10,0 % wag./wag. wodorotlenku wapnia,

8,7 % wag./wag. grafitu,

8,0 % wag./wag. azotanu wapnia,

1,3 % wag./wag. siarczanu wapnia.

Z uwagi na sposób dozowania pasty związany z jej pobraniem do strzykawki, w ml, korzystne jest stosowanie jednostki % wag./obj. dla podawania składu past według wynalazku.

Przeprowadzono doświadczenie sprawdzające efektywność dozowania i skuteczności zwalczania barszczu Sosnowskiego przy użyciu pasty o powyżej podanym składzie, polegające na wtłoczeniu za pomocą strzykawki o pojemności 100 ml do 10 roślin przez otwór w łodydze pasty w ilości 17,3 ml, co odpowiada co najmniej 10,5 g czystego cyjanamidu wapnia.

Ponadto pastę wprowadzono do 3 grup po 10 sztuk pędów generatywnych barszczu Sosnowskiego przez nawiercony na wysokości ok. 10 cm nad powierzchnią gruntu w dawkach odpowiadających: 13,1, 8,7 ml i 4,4 ml pasty czyli odpowiednio, 8,0 g; 5,3 g; 2,7 g czystego cyjanamidu wapnia. Odpowiednią dawkę pasty wtłoczono do roślin za pomocą strzykawki o pojemności 100 ml.

17,3 ml pasty zawierającej 20,0 g sproszkowanego nawozu mineralnego "Perlka" co odpowiada co najmniej 10,5 g czystego cyjanamidu wapnia, w której środkiem smarno - dyspergującym była bezwodna gliceryna pochodzenia roślinnego wykazała 100% skuteczność zwalczania barszczu. Wszystkie rośliny, do których wprowadzono w/w dawkę pasty przez wywiercony w ich pędach generatywnych otwór obumarły, a ich systemy korzeniowe były całkowicie zniszczone.

Mniejsze dawki tej pasty wykazały następujące poziomy skuteczności:

13,2 ml - 15,0 g "Perlki", co odzwierciedla 8,0 g cyjanamidu wapnia - skuteczność 90%

8,7 ml - 10,0 g "Perlki", co odzwierciedla 5,3 g cyjanamidu wapnia - skuteczność 60%

4,4 ml - 5,0 g "Perlki", co odzwierciedla 2,7 g cyjanamidu wapnia - skuteczność 20%

Skuteczność 90% należy rozumieć w taki sposób, że 9 na 10 roślin obumarło. Odpowiednio należy rozumieć pozostałe podane skuteczności preparatu.

## Przykład 2

Nawóz mineralny „Perlka” w postaci granulatu oraz bezwodny fosforan jednoamonowy poddaje się osobno procesowi rozdrobnienia poprzez zmielenie ich w młynie kulowym (o ścianach i elementach ruchomych - kulach wykonanych ze stali nierdzewnej). Następnie również osobno poddaje się je przesiewaniu przez sita (metalowe) o wielkości oczek 100 mesh (0,149 mm) lub mniejszej. Frakcje pozostające na sicie przeznacza się do ponownego mielenia. Frakcje przechodzące przez sito przenosi się na tacach metalowych do suszarki szafkowej i poddaje procesowi suszenia w temp. 105 °C przez 3 godziny. Po upływie tego czasu schładza się je do temperatury otoczenia w warunkach niskiej wilgotności powietrza (w eksykatorach). 662,0 g przesianego nawozu mineralnego „Perlka” oraz 74,0 g bezwodnego fosforanu jednoamonowego ponownie mieli się razem (wspólnie obie substancje) przez 1 godzinę w młynie kulowym. Otrzymaną jednorodną mieszaninę łączy się przez rozcieranie z 265,0 g rafinowanego oleju rzepakowego (rozcieranie w moździerz porcelanowym lub z wykorzystaniem ugniatarki lub mieszalniko-ugniatarki np. takiej jak ugniatarka pozioma Vekamaf). Po uzyskaniu wymaganej homogeniczności produktu (ucieranie przez mniej więcej 20 minut) otrzymaną pastę przenosi się do hermetycznych pojemników i szczelnie w nich zamyka.

Otrzymany preparat chwastobójczy ma postać pasty o zawartości składników:

55,4 % wag./obj. cyjanamidu wapnia,

41,9 % wag./obj. oleju rzepakowego,

11,7 % wag./obj. fosforanu jednoamonowego,

oraz substancje dodatkowe:

15,7 % wag./obj. wodorotlenku wapnia ,

13,6 % wag./obj. grafitu,

12,5 % wag./obj. azotanu wapnia,

2,1 % wag./obj. siarczanu wapnia.

Pasta o takim składzie, sporządzona według opisanej powyżej procedury ma gęstość wynoszącą 1,58 g/ml,

Przygotowaną pastę zawierającą w swym składzie oprócz rozdrobnionego nawozu mineralnego "Perlka", 11,7% dodatek emulgatora - bezwodnego fosforanu jednoamonowego, której substancją smarno - dyspergującą jest rafinowany olej rzepakowy zaplanowano zastosować do

zwalczania barszczu Sosnowskiego poprzez wprowadzenie jej w ilości 19,1 ml, równoważnej co najmniej 10,6 g cyjanamidu wapnia, do 10 sztuk pędów kwiatostanowych barszczu przez nawiercony na wysokości ok. 10 cm nad powierzchnią gruntu otwór.

Dawka 19,1 ml pasty zawierającej 20,0 g sproszkowanego nawozu mineralnego "Perlka" co odpowiada nie mniej niż 10,6 czystego cyjanamidu wapnia, w której emulgatorem był fosforan jednoamonowy a środkiem smarno-dyspergującym rafinowany olej rzepakowy, wykazała 70% skuteczność zwalczania barszczu. Siedem na dziesięć roślin, do których wtłoczono w/w dawkę pasty przez wywiercony w ich łodygach kwiatostanowych obumarło, a ogłędziny korzeni wykazały ich całkowitą destrukcję.

### **Przykład 3**

Wypróbowano również dozowanie pasty według Przykładu 2 połączonej z roztworem aktywacyjnym za pomocą jednego z ogólnie dostępnych na rynku aplikatorów przeznaczonych do wyciskania materiałów dwuskładnikowych z opakowań typu kartusz przemysłowa do pakowania materiałów dwuskładnikowych. Zastosowano konkretnie pistolet do klejów dwuskładnikowych typu COSMOFEN DUO 900g, <https://uszczelniaczekleje.pl/produkt/wyciskacz-cg-2k-bs-reczny-pistolet-do-klejow-dwuskladnikowych-typu-cosmofen-duo-900g/>. Specjalna konstrukcja kartusza zapewnia całkowitą mechaniczną separację pasty i aktywatora do czasu konieczności ich zmieszania. Mieszanie składników następuje w trakcie aplikacji w dyszy miksującej montowanej na wylocie zespołu kartuszy.

Przygotowano roztwór aktywujący, który stanowi wodny roztwór poliakrylanu sodu o stężeniu 0,6 % wag./obj. poprzez rozpuszczenie w 1000 ml wody dejonizowanej 6,0 g substancji. Roztwór dokładnie rozmieszano uzyskując jednorodną konsystencję. Stosowana ilość pasty względem roztworu aktywującego była jak 1:1 (objętościowo).

Zastosowanie preparatu chwastobójczego aktywowanego przed zadozowaniem roztworem aktywującym przeprowadzono analogicznie jak samej pasty (analogicznie do przykładu 2). Zaobserwowano taki sam efekt związany z ilością obumarłych roślin dla samej pasty jak i dla zestawu pasty i roztworu aktywującego.

Ponadto po aplikacji aktywowanej pasty do łodygi barszczu Sosnowskiego w okresie bez opadów, obserwacje prowadzone przez kilka dni wskazywały, iż pasta przemieszczała się grawitacyjnie wzdłuż łodygi co zaświadczало o jej płynnej konsystencji. Nie zaobserwowano powstawania czopu.

#### Przykład 4

Nawóz mineralny „Perlka” w postaci granulatu oraz bezwodny fosforan jednoamonowy poddaje się osobno procesowi rozdrobnienia poprzez zmielenie ich w młynie kulowym (o ścianach i elementach ruchomych - kulach wykonanych ze stali nierdzewnej). Następnie również osobno poddaje się je przesiewaniu przez sita (metalowe) o wielkości oczek 100 mesh (0,149 mm) lub mniejszej. Frakcje pozostające na sicie przeznacza się do ponownego mielenia. Frakcje przechodzące przez sito przenosi się na tacach metalowych do suszarki szafkowej i poddaje procesowi suszenia w temp. 105 °C przez 3 godziny. Po upływie tego czasu schładza się je do temperatury otoczenia w warunkach niskiej wilgotności powietrza (w eksykatorach). 583,0 g przesianego nawozu mineralnego „Perlka” oraz 65,0 g bezwodnego fosforanu jednoamonowego ponownie mieli się razem (wspólnie obie substancje) przez 1 godzinę w młynie kulowym. Otrzymaną jednorodną mieszaninę łączy się przez rozcieranie z 352,0 g mieszaniny oleju parafinowego i oleju wazelinowego w proporcjach 1:1. Po uzyskaniu wymaganej homogeniczności produktu (ucieranie przez mniej więcej 20 minut) otrzymaną pastę przenosi się do hermetycznych pojemników i szczelnie w nich zamyka.

Otrzymany preparat ma postać pasty o zawartości składników:

49,1 % wag./obj. cyjanamidu wapnia,

56,0 % wag./obj. mieszaniny oleju parafinowego i oleju wazelinowego w proporcjach 1:1,

10,3 % wag./obj. fosforan jednoamonowy,

oraz substancje dodatkowe:

13,9 . % wag./obj. wodorotlenku wapnia,

12,1 % wag./obj. grafit,

11,1 % wag./obj. azotan wapniowy,

1,9 % wag./obj. siarczan wapnia.

Pasta o takim składzie, sporządzona według opisanej powyżej procedury ma gęstość wynoszącą 1,59 g/ml,

Przygotowano pastę różniącą się od pasty według przykładu 2 zastosowaniem innej substancji smarno – dyspergującej, a konkretnie, mieszaniny oleju parafinowego i oleju wazelinowego w proporcjach 1:1. W celu zniszczenia wybranych losowo 10 roślin barszczu Sosnowskiego wtłoczono preparat za pomocą 100 ml strzykawki przez nawiercony otwór do wnętrza pędów generatywnych w

ilości równoważnej 20 g granulatu nawozu mineralnego (co odpowiada w przybliżeniu nie mniej niż 10,6 g cyjanamidu wapnia).

21,6 ml pasty uzyskanej z 20,0 g sproszkowanego nawozu mineralnego "Perlka" (zawartość czystego cyjanamidu wapnia co najmniej 10,6 g), w której emulgatorem był fosforan jednoamonowy a środkiem smarno - dyspergującym mieszanina oleju parafinowego i oleju wazelinowego w proporcjach 1:1 uaktywniona przed dozowaniem wodnym roztworem poliakrylanu sodowego, wykazała 80% skuteczność zwalczania barszczu. Osiem na dziesięć roślin, do których zaaplikowano w/w dawkę pasty przez nawiercony w ich pędach kwiatostanowych otwór zostało kompletnie zniszczonych, a ich systemy korzeniowe były całkowicie rozłożone.

### **Przykład 5**

Testowano również dozowanie pasty według Przykładu 4 połączonej z roztworem aktywacyjnym za pomocą jednego z ogólnie dostępnych na rynku aplikatorów przeznaczonych do wyciskania materiałów dwuskładnikowych z opakowań typu kartusz przemysłowa do pakowania materiałów dwuskładnikowych. Zastosowano konkretnie pistolet do klejów dwuskładnikowych typu COSMOFEN DUO 900g, <https://uszczelniaczekleje.pl/produkt/wyciskacz-cg-2k-bs-reczny-pistolet-do-klejow-dwuskladnikowych-typu-cosmofen-duo-900g/>.

Przygotowano roztwór aktywujący, który stanowi wodny roztwór poliakrylanu sodu. o stężeniu 0,6 % wag./obj. poprzez rozpuszczenie w 1000 ml wody dejonizowanej 6,0 g substancji. Roztwór dokładnie rozmieszano uzyskując jednorodną konsystencję. Stosowana ilość pasty względem roztworu aktywującego była jak 1:1 (objętościowo).

Zastosowanie preparatu chwastobójczego aktywowanego przed zadozowaniem roztworem aktywującym przeprowadzono analogicznie jak samej pasty (analogicznie do przykładu 4). Zaobserwowano taki sam efekt związany z ilością obumarłych roślin dla samej pasty jak i dla zestawu pasty i roztworu aktywującego.

Ponadto po aplikacji aktywowanej pasty do łodygi barszczu Sosnowskiego w okresie bez opadów, obserwacje prowadzone przez kilka dni wskazywały, iż pasta przemieszczała się grawitacyjnie wzdłuż łodygi co zaświadczało o jej płynnej konsystencji. Nie zaobserwowano powstawania czopu.

Z uwagi na bardzo zbliżoną morfologię i fizjologię roślin barszczu Mantegazziego do roślin barszczu Sosnowskiego preparat chwastobójczy stosuje się dla zwalczania obu gatunków analogicznie.