

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236667**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427705**

(22) Data zgłoszenia: **08.11.2018**

(51) Int.Cl.

C05D 9/02 (2006.01)

C07C 227/14 (2006.01)

C05G 1/00 (2006.01)

C05G 5/12 (2020.01)

(54) **Sposób wytwarzania preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe
oraz zastosowanie preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe
w uprawie roślin**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.05.2020 BUP 11/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:

**INTERMAG SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Oikusz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**HUBERT KARDASZ, Oikusz, PL
KRZYSZTOF AMBROZIAK, Kraków, PL
JACEK SZCZEPARA, Gołaczewy, PL
ROKSANA RAKOCZY-LELEK, Wołowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 236667 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe takich metali jak cynk, mangan, miedź i żelazo, korzystnie z dodatkiem boru i molibdenu w formie związków nieorganicznych oraz ewentualnie magnezu. Preparat jest w postaci homogenicznego mikrogranulatu, rozpuszczalnego w wodzie, a jego każda pojedyncza granula ma dokładnie taki sam skład.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe w uprawie roślin.

Mikroelementy są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów roślinnych. Niestety ich zasoby naturalne w glebach są przeważnie niewielkie i zazwyczaj też niewystarczające na pokrycie potrzeb pokarmowych roślin. Niedobór mikroelementów może zaburzyć istotne procesy życiowe roślin, w związku z tym w uprawie roślin stosuje się doglebowo, dolistnie i w uprawach hydroponicznych środki nawozowe zawierające w swoim składzie pierwiastki mikroelementowe takie jak m.in. cynk, żelazo, mangan, miedź, bor, molibden, a także drugorzędowe składniki odżywcze, w tym magnez. Cynk to jeden z ważniejszych mikroelementów, pozwalający przy optymalnej jego zawartości w glebie ograniczyć nawożenie makroelementowe i to bez uszczerbku dla wielkości czy jakości plonów. Cynk bierze udział w metabolizmie związków azotu, syntezie witamin B, C, P i chlorofilu, zwiększa siłę kiełkowania nasion oraz odporność roślin na stres oksydacyjny wywołany m.in. przez suszę i chłody. Bierze też udział w procesach enzymatycznych i syntezie białek. Z kolei żelazo wpływa na syntezę chlorofilu, na proces fotosyntezy i bierze udział w procesach oddychania tkankowego, uczestniczy też w metabolizmie azotowym roślin. Kolejny składnik, jakim jest mangan, pobierany jest z gleby przez korzenie w postaci kationu Mn^{2+} . Mikroskładnik ten bierze udział w fotosyntezie, stymuluje wzrost wydłużeniowy komórek roślinnych oraz jest aktywatorem mitochondrialnej dysmutazy ponadtlenkowej, enzymu katalizującego reakcje utleniania i redukcji. Ponadto mangan bierze udział w syntezie chlorofilu, metabolizmie azotu i biosyntezie auksyn. Natomiast prawidłowo zachodzące procesy oddychania, transport asymilatów oraz wody wraz ze składnikami mineralnymi są uzależnione od odpowiedniego zaopatrzenia rośliny w miedź. Ten mikroelement zwłaszcza u zbóż wpływa na produkcję i żywotność pyłku, na jego niedobór najbardziej wrażliwa jest pszenica ozima, jara, jęczmień, a następnie owies, pszenica i żyto. Bor jako niezbędny mikroelement dla roślin powoduje prawidłowy wzrost organów generatywnych (słupki, pylniki, pyłek) oraz najmłodszych części pędów i korzeni, wpływa dodatkowo na kwitnienie, gospodarkę wodną i procesy oddychania, reguluje także przemiany węglowodanów w roślinach. Bor musi być pobierany z gleby przez cały okres wegetacji, przede wszystkim dla tworzenia nowych organów. Wskutek niedoboru boru następuje między innymi zahamowanie wzrostu i obumieranie stożków wzrostu zarówno pędów nadziemnych, jak i korzeni, utrata zdolności roślin do wytwarzania części generatywnych (kwiatów), nie dochodzi do zapłodnienia po zapyleniu kwiatów. Molibden korzystnie wpływa na tworzenie się chlorofilu. Zwiększa odporność roślin na niekorzystne warunki atmosferyczne, w tym suszę oraz na choroby. Dzięki niemu można zwiększyć mrozoodporność uprawy, a w przypadku zbóż, dzięki akumulacji azotu wpłynąć na plon ziarna, zawartość białka oraz aminokwasów. Magnez w uprawie roślin również pełni bardzo ważną rolę. Jego obecność bezpośrednio wpływa na jakość uprawy, ponieważ bierze on udział w wielu procesach takich jak: fotosynteza (zawarty jest w chlorofilu), przemiany energetyczne, transport składników mineralnych oraz aktywacja niektórych enzymów. Niedobór magnezu w liściach powoduje zakłócenia w transporcie węglowodanów do korzeni. To z kolei skutkuje zahamowaniem wzrostu korzeni oraz zmniejszeniem pobieranej ilości składników mineralnych. Następnie ma miejsce zahamowanie wzrostu liści rośliny oraz zredukowanie jej masy nadziemnej, co bezpośrednio wpływa na jakość plonów.

Ogólnie wiadomo, że mikroelementy schelatowane związkami organicznymi są lepiej przyswajalne przez rośliny, niż ich sole nieorganiczne. Bardzo skuteczne są zwłaszcza chelaty aminokwasowe, które przyspieszają i ułatwiają przyswajanie tak podanych mikroelementów i umożliwiają bezpośrednio docieranie do miejsca, gdzie występuje ich największy deficyt. Zastosowanie aminokwasowych, biodegradowalnych ligandów wpływa na bardziej efektywne pobieranie mikroelementów mających istotny wpływ na rozwój roślin oraz procesy biofortyfikacji. Istotnym elementem zastosowania biodegradowalnych ligandów, jakim jest np. glicyna, jest fakt, że mogłyby być one wykorzystywane przez roślinę, nie stanowiąc syntetycznego obciążenia, jakim są tradycyjnie stosowane czynniki chelatujące, trafiające do środowiska naturalnego. Większość z czynników chelatujących dopuszczonych na podstawie przepi-

sów unijnych do stosowania w nawozach określonych znakiem „NAWÓZ WE”, nie ulega łatwo biodegradacji (wg def. OECD). Czynniki te nie są również wykorzystywane przez roślinę w procesach metabolicznych. Po aplikacji preparatu mikroelementowego na rośliny część produktu może przedostać się do gleby, a część zostać wymyta przez deszcze i również trafić do gleby. Ich właściwości chelatujące pozostają dalej aktywne, co powoduje pojawienie się ryzyka, że skompleksowane zostaną metale ciężkie obecne w glebie, które po przetransportowaniu w okolice korzeni zostaną pobrane przez rośliny i tą drogą przedostaną się np. do warzyw i owoców. W konsekwencji znajdują się w przetworach i innych produktach spożywczych. Zastąpienie tradycyjnych czynników chelatujących aminokwasami jest więc istotne z uwagi na bezpieczeństwo środowiska i żywności.

Sposób korzystnego działania chelatów aminokwasowych na rośliny opisano np. w artykule dr Bradleya Kinga z Modern Plant Nutrition Pty Ltd, pt. „A Description of Amino Acid Chelate Fertilisers and Their Mode of Action”, opublikowanym w 2010 r. w Internecie, w którym potwierdzono, że aminokwasy, a konkretnie glicyna jest łatwo absorbowana przez roślinę i wykorzystywana w jej procesach fizjologicznych.

Znane są z literatury patentowej środki nawozowe zawierające chelaty aminokwasowe, w szczególności glicynowe. Ze zgłoszenia JP2011020914 A znany jest płynny preparat zawierający chelaty glicyny lub alaniny z metalami Fe, Zn, Mn. Zawartość chelatów glicyny w preparacie wynosi 15–20% wagowych. Ponadto nawóz może zawierać także chelaty glicyny lub alaniny z takimi metalami jak Cu, Mg, Ni, Mo, a także może zawierać bor.

W opisie patentowym EP256645 B1 ujawniono sposób wytwarzania chelatów aminokwasowych pojedynczych metali wybranych z grupy składającej się z wapnia, miedzi, żelaza, magnezu, cynku, molibdenu, kobaltu, selenu i wanadu, gdzie ligandem są aminokwasy pochodzenia naturalnego, a stosunek molowy ligandu do metalu jest co najmniej 2 : 1. Chelaty aminokwasowe wskazanych metali mogą mieć postać suchą, a ich aplikacja wpływa korzystnie na rozwój roślin, jak i ludzi oraz zwierząt. Ujawniono, że chelaty aminokwasowe powstają w wyniku reakcji ligandu – aminokwasu ze związkami metalu wybranego z grupy składającej się z metali elementarnych, tlenków metali, wodorotlenków metali i węglanów metali w roztworze wodnym oraz następnie suszenie rozpyłowe lub bębnowe. Korzystnie reakcje prowadzi się w obecności czynnika wybranego z grupy składającej się z kwasu cytrynowego, kwasu askorbinowego, kwasu octowego, kwasu węglowego, soli amonowych i metali alkalicznych.

Z opisu patentowego FR2833187 B1 znane są stabilne krystaliczne chelaty glicynowe z metalami takimi jak Co, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, w których stosunek glicyny do metalu wynosi molowo 1 : 1, przeznaczone do stosowania jako bioprzyswajalne źródło metali dla ludzi i zwierząt. W celu wytworzenia chelatów miesza się glicynę i sól metalu np. siarczan żelaza w roztworze wodnym w temperaturze 70°C, po czym suszy pod ciśnieniem co najmniej 10 mbar w temperaturze 95°C do uzyskania wilgotności około 28% i mieli w młynie. Uzyskany suchy produkt nie zbryla się pod wpływem wilgoci i jest łatwo rozpuszczalny w wodzie.

Przedmiotem wynalazku ujawnionego w opisie patentowym US6670494 B1 jest sposób wytwarzania chelatów kwasów organicznych, pojedynczych metali z grupy obejmującej: Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Co, Cr, Fe, dla których stosunek ligandu do metalu jest co najmniej stechiometryczny, tj. molowo co najmniej 1 : 1. Sposób polega na tym, że do związku metalu wybranego z grupy składającej się z tlenków metali, wodorotlenków metali i soli metali dodaje się czynnik kompleksujący w postaci kwasu organicznego wybranego z grupy obejmującej kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, kwas pikolinowy, kwas nikotynowy, glicynę, lizynę, kwas glutaminowy, dipeptydy, polipeptydy i hydrolizaty białkowe, w środowisku niewodnej cieczy takiej jak m.in. metanol, etanol, propanol, heksan, ropa naftowa lub eter, a wytworzoną zawiesinę miesza się w podwyższonej temperaturze, aż do wytworzenia chelatu, który jest następnie oddzielany przez filtrowanie. Związek metalu wybrany jest z grupy obejmującej tlenek wapnia, tlenek magnezu, wodorotlenek miedzi, wodorotlenek cynku, wodorotlenek żelazawy, wodorotlenek manganu, wodorotlenek kobaltu, wodorotlenek chromu, siarczan żelazawy, siarczan manganu, chlorek kobaltu lub chlorek chromu. Wytworzone chelaty mają postać płynną lub suchą i korzystnie wpływają na rozwój roślin, zwierząt i ludzi.

Z opisu patentowego US6407138 B1 znane są kompozycje i sposób wytwarzania chelatów aminokwasowych z metalami wybranymi z grupy: Cu, Zn, Fe, Co, Mn, Mg, Cr, przy czym stosunek molowy ligandu do metalu wynosi od ok. 2 : 1 do 3 : 1. Sposób obejmuje reakcję w roztworze wodnym tlenku i/lub wodorotlenku wapnia, aminokwasu oraz rozpuszczalnej soli siarczanu metalu, m.in. CuSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Aminokwas jest wybrany z grupy obejmującej m.in. alaninę, argininę, kwas asparaginowy, cysteinę, kwas glutaminowy, glicynę, histydynę,

hydroksyprolinę, leucynę, lizynę, fenyloalaninę, prolinę, serynę, tryptofan, tyrozynę, walinę i ich kombinacje oraz dwupeptydy, tripeptydy i tetrapeptydy utworzone przez dowolną kombinację tych aminokwasów. W opisie ujawniono, że chelaty aminokwasowe otrzymane taką metodą mogą mieć formę stałą do rozpuszczania w wodzie, a ponadto, iż chelaty aminokwasowe metali są łatwo absorbowane przez komórki roślin oraz komórki śluzówki ludzi i zwierząt.

Ze zgłoszenia PL408887 A1 znany jest nawóz dolistny w formie stałej rozpuszczalnej w wodzie, który zawiera w ilości 1–99% chelaty glicynowe takich metali jak: Mn lub Cu, lub Fe, lub Zn oraz zastosowanie tych chelatów jako składników nawozów dolistnych, po rozcieńczeniu ich wodą, w dawkach 0,3 do 1,5 kg na 200 do 1000 litrów wody, tj. w stężeniu 0,03–0,75% wagowych w roztworze. Chelaty otrzymywane są w znanym procesie chemicznym, w wyniku reakcji tylko jednego aminokwasu, jakim jest glicyna z jednym mikroelementem, a stosunek molowy glicyny do metalu wynosił od 1 : 1 do 2 : 1.

W opisie patentowym PL167383 B1 ujawniono wieloskładnikowy biostymulujący nawóz płynny zawierający makroelementy (NPK), mikroelementy, biostymulatory i dodatki, np. zwiększające przyczepność preparatu do liści. Sposób wytwarzania tego nawozu polega na sporządzeniu roztworu zawierającego mikroelementy, korzystnie Cu i/lub Zn, i/lub Fe, i/lub Mn, i/lub Co, i/lub Mg przez kompleksowanie tych pierwiastków stosowanych w postaci łatwo rozpuszczalnych soli za pomocą naturalnych i/lub syntetycznych aminokwasów, korzystnie β -alaniny lub/i glicyny, lub/i kwasu glutaminowego, lub/i cysteiny, lub/i cystyny, lub/i ich chlorowodorów, lub/i ich soli, lub/i ich mieszaniny z peptydami, lub/i mieszaniny naturalnych aminokwasów w postaci kwaśnych hydrolizatów białek roślinnych i zwierzęcych. Następnie do otrzymanego roztworu dodaje się rozpuszczalne w wodzie związki boru i/lub molibdenu, po czym roztwór ten łączy się z przygotowanym roztworem makroskładników nawozowych, tj. związków azotowych i/lub fosforowych, i/lub potasowych, i/lub magnezowych i ewentualnie dodaje się bioregulatory i/lub substancje zwiększające przyczepność. W opisie ujawniono również, że nawóz płynny według tego wynalazku stosuje się w rozcieńczeniu rzędu 0,4 do 2% do dolistnego dokarmiania roślin, nawożenia przez podlewanie, bądź jako pożywki hydroponiczne.

Z opisu patentowego PL/EP2489670 T3 znany jest sposób wytwarzania związków chelatów aminokwasowych, polegający na tym, że tlenki metali i/lub węglany metali, i/lub siarczany metali, i/lub chlorki metali, i/lub wodorotlenki metali w postaci stałej aktywuje się mechanicznie i następnie aktywowane tlenki metali i/lub węglany metali, i/lub wodorotlenki metali, i/lub siarczany metali, i/lub chlorki metali z aminokwasami w postaci stałej doprowadza się do kontaktu i w reakcji w ciele stałym przekształca się w związki chelatów aminokwasowych, przy czym aktywację i/lub konwersję przeprowadza się w młynie wahadłowym i/lub w młynie kulowym z mieszadłem, i/lub w młynie bębnowym, i/lub w innym reaktorze z mieszaniem, i/lub w którym aktywacja i/lub konwersja następuje przez obciążenie mechaniczne przez udar i nacisk w rozdrabniarce. Korzystnie, co najmniej jeden reagent jest aktywowany termicznie, a wodę tworzącą się podczas konwersji oddziela się od reagentów przez odparowanie. Aktywację termiczną i/lub odparowanie przeprowadza się w temperaturze od 30 do 150°C, korzystnie 80 do 120°C. Stosunek masowy tlenków metali i/lub węglanów metali, i/lub wodorotlenków metali, i/lub siarczanów metali, i/lub chlorków metali do aminokwasów wynosi 1 : 2 do 1 : 5.

Z opisu patentowego PL220748 B1 znany jest sposób wytwarzania chelatów glicynowych, stosowanych zwłaszcza jako dodatek żywieniowy szczególnie do pasz, ale również jako środek nawozowy, zawierających kation metalu, zwłaszcza z grupy: miedź, cynk, żelazo, mangan, który jest realizowany poprzez chelatację wodnych roztworów metali za pomocą glicyny, filtrację, zateżenie i suszenie. Proces chelatacji wodnych roztworów metali, korzystnie w postaci siarczanów, za pomocą glicyny, korzystnie w postaci roztworu, prowadzi się przy stosunku glicyny do metalu od 1 : 1 do 3 : 1, korzystnie 2 : 1 lub 3 : 1 w temperaturze 60–90°C i przy dwóch zakresach odczynu pH, mianowicie: poniżej punktu izoelektrycznego przy pH = 3,5–5,9, a powyżej punktu izoelektrycznego przy pH = 6,2–9, podczas mieszania i korygowania pH, następnie roztwór filtruje się, korzystnie z dodatkiem ziemi krzemkowej, filtrat zateża się, ewentualnie poddaje krystalizacji i odwirowaniu i na koniec suszy.

Odmiana sposobu charakteryzuje się tym, że proces chelatacji połączono z procesem wymiany jako proces dwuetapowy, w którym w pierwszym etapie prowadzi się chelatację związków wapnia za pomocą glicyny – powyżej punktu izoelektrycznego przy pH = 6,2–9 w temperaturze 60–90°C, a w drugim etapie prowadzi się reakcję wymiany otrzymanego chelatu glicynowego z wodnym roztworem metalu, następnie roztwór filtruje się, filtrat zateża się, ewentualnie poddaje krystalizacji i odwirowaniu i na końcu suszy.

Znane są także gotowe produkty w postaci kompozycji nawozowych zawierających chelaty glicynowe metali takich jak np. Ca, Mg, Zn, Fe, Mn. Przykładowo firma Modern Plant Nutrition Pty Ltd oferuje

kompozycję nawozową zawierającą chelat glicynowy cynku w ilości 20–25% wagowych, a karta charakterystyki produktu pn. „Zinc amino acid chelate” jest ujawniona na stronie internetowej <http://modernplantnutrition.com.au>.

Znane rozwiązania oraz gotowe preparaty nawozowe oferowane na rynku zawierają chelaty glicynowe pojedynczych metali. Dlatego też, aby zaspokoić zapotrzebowanie roślin na wszystkie niezbędne do ich prawidłowego rozwoju składniki pokarmowe, stosuje się zwykle kilka preparatów zawierających chelaty glicynowe pojedynczych metali zmieszane ze sobą w odpowiednich proporcjach. Jednakże jak wynika z praktyki rolniczej, zastosowanie takich fizycznych mieszanin powoduje, że mikroelementy nie zawsze są aplikowane w jednakowych, zalecanych dla poszczególnych gatunków roślin dawkach, ze względu na trudności z zapewnieniem identycznego składu każdej cząstki w całej objętości takiej mieszaniny nawozowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że istnieje możliwość uzyskania preparatu w formie jednorodnego mikrogranulatu, który zawiera chelaty glicynowe kilku metali i którego każda pojedyncza granula ma identyczny multimikroelementowy skład.

Co więcej, znając zapotrzebowanie roślin na poszczególne mikroelementy, można w jednym procesie wytworzyć gotowy preparat o najkorzystniejszym składzie, mając pewność, że przy jego aplikacji podawana będzie ściśle określona dawka poszczególnych mikroelementów, zgodna z potrzebami roślin.

Istota sposobu wytwarzania preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe takich metali jak Zn, Mn, Cu, Fe, w których stosunek molowy ligandu do każdego metalu wynosi co najmniej 1 : 1 oraz ewentualnie inne mikroelementy i/lub drugorzędowe składniki odżywcze, według wynalazku charakteryzuje się tym, że do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody o temperaturze do 35°C wprowadza się kwas cytrynowy w ilości 0,2 kg – 50 kg, a następnie dodaje się siarczan cynku w ilości 2,9 kg – 714,3 kg, siarczan manganu w ilości 3,2 kg – 698,4 kg oraz siarczan miedzi w ilości 4,0 kg – 960 kg. Każdy kolejny składnik dodaje się po dokładnym rozpuszczeniu poprzedniego składnika, po czym wprowadza się glicynę w ilości 1,2 kg – 300 kg. Mieszaninę reakcyjną podgrzewa do temperatury 45–50°C i miesza przez okres do 30 minut, a po wyklarowaniu roztworu do reaktora dodaje się małymi porcjami przez okres do 20 minut siarczan żelaza w ilości 5,2 kg – 1041,7 kg i roztwór miesza się dalej w temperaturze 45–50°C przez okres do 30 minut. Następnie roztwór suszy się rozpyłowo w złożu fluidalnym uzyskując jednorodny mikrogranulat zawierający chelaty Zn, Mn, Cu i Fe w formie stałej rozpuszczalnej w wodzie, którego każda pojedyncza mikrogranula o średniej wielkości cząstek od 100 µm do 1 mm, ma dokładnie taki sam skład, a całkowita zawartość metali w preparacie w formie schelatowanej wynosi do 25% wagowych, w tym: 0,1–25% wagowych Zn, 0,1–22% wagowych Mn, 0,1–24% wagowych Cu i 0,1–20,0% wagowych Fe.

Korzystnie, do reaktora przed wprowadzeniem glicyny, dodaje się kwas borowy w ilości 0,5 kg – 131,4 kg i/lub heptamolibdenian amonu w ilości 0,18 kg – 37 kg, przy czym zawartość B w preparacie wynosi 0,1–2,3% wagowych, natomiast zawartość Mo wynosi 0,01–2,0% wagowych.

Ponadto, do reaktora po wprowadzeniu siarczanu żelaza i wyklarowaniu roztworu dodaje się siarczanu magnezu w ilości 0,72 kg – 142,4 kg i roztwór miesza się dalej w temperaturze 45–50°C przez kolejne 30 minut, przy czym zawartość Mg w preparacie wynosi 0,1–2,0% wagowych.

Korzystnym jest, gdy uzyskany roztwór przed wysuszeniem filtruje się z dodatkiem ziemi okrzemkowej, aby oddzielić zanieczyszczenia stałe.

Również korzystnie, gdy wytwarza się chelaty glicynowe, w których stosunek molowy ligandu do każdego metalu wynosi od 1 : 1 do 1 : 2.

Korzystnie uzyskuje się mikrogranulat o średniej wielkości cząstek od 250 µm do 1 mm.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe takich metali jak Zn, Mn, Cu, Fe, w których stosunek molowy ligandu do każdego metalu wynosi co najmniej 1 : 1 oraz ewentualnie inne mikroelementy i/lub drugorzędowe składniki odżywcze, w uprawie roślin. Preparat jest produktem procesu, w którym do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody o temperaturze do 35°C wprowadza się kwas cytrynowy w ilości 0,2 kg – 50 kg, a następnie dodaje się siarczan cynku w ilości 2,9 kg – 714,3 kg, siarczan manganu w ilości 3,2 kg – 698,4 kg oraz siarczan miedzi w ilości 4,0 kg – 960 kg. Każdy kolejny składnik dodaje się po dokładnym rozpuszczeniu poprzedniego składnika, po czym wprowadza się glicynę w ilości 1,2 kg – 300 kg, podgrzewa mieszaninę reakcyjną do temperatury 45–50°C i miesza przez okres do 30 minut. Po wyklarowaniu roztworu do reaktora dodaje się małymi porcjami przez okres do 20 minut siarczan żelaza w ilości 5,2 kg – 1041,7 kg, roztwór miesza się dalej w temperaturze 45–50°C przez okres do 30 minut, po czym suszy rozpyłowo w złożu fluidalnym uzyskując jednorodny mikrogranulat zawierający chelaty Zn, Mn, Cu i Fe w formie stałej rozpuszczalnej w wodzie, którego każda pojedyncza mikrogranula o średniej wielkości cząstek od

100 µm do 1 mm, ma dokładnie taki sam skład. Całkowita zawartość metali w preparacie w formie schelatowanej wynosi do 25% wagowych, w tym: 0,1–25% wagowych Zn, 0,1–22% wagowych Mn, 0,1–24% wagowych Cu i 0,1–20,0% wagowych Fe.

Korzystne jest zastosowanie, w którym preparat zawiera dodatkowo B w ilości 0,1–2,3% wagowych i/lub Mo w ilości 0,01–2,0% wagowych i/lub Mg w ilości 0,1–2,0% wagowych.

Również korzystne jest zastosowanie, w którym stosunek molowy ligandu do każdego metalu w chelatach glicynowych zawartych w preparacie wynosi od 1 : 1 do 1 : 2, a preparat jest w formie mikrogranulatu o średniej wielkości cząstek od 250 µm do 1 mm.

Korzystnie stosuje się preparat po jego uprzednim rozpuszczeniu w wodzie, w postaci oprysku dolistnego, w dawce 0,2–2,0 kg/h.

Korzystnie preparat dodaje się w ilości 1–10% wagowych do wodorozpuszczalnych wieloskładnikowych nawozów mineralnych NPK i całość po uprzednim rozpuszczeniu w wodzie podaje się roślinom w postaci oprysku dolistnego w dawce 2–5 kg/ha.

Preparat zawierający mikroelementowe chelaty glicynowe takich metali jak cynk, mangan, miedź i żelazo, korzystnie z dodatkiem boru i molibdenu w formie związków nieorganicznych oraz ewentualnie magnezu, wytworzony sposobem według wynalazku, jest jednorodnym produktem w postaci multimikroelementowego granulatu, w którym każda pojedyncza granula ma dokładnie taki sam skład. Możliwe jest więc wytworzenie produktu „na miarę”, o ściśle określonym składzie, który jest łatwy w aplikacji i dostarcza składniki pokarmowe roślinom w odpowiedniej dawce, uwzględniając zapotrzebowanie konkretnych rodzajów upraw na poszczególne mikroelementy. Ponadto preparat może być stosowany jako dodatek do wodorozpuszczalnych wieloskładnikowych nawozów mineralnych NPK, stanowiąc źródło cennych dla roślin mikroelementów. Jednorodność preparatu zapewnia właściwy rozkład mikroelementów w całej masie takiego kompleksowego nawozu. Jest to tym bardziej istotne, że mikroelementów jest w takim nawozie stosunkowo mało i w przypadku zastosowania kilku preparatów zawierających chelaty glicynowe pojedynczych metali, mogłoby dojść do nierównomiernej dystrybucji mikroelementów w całej objętości nawozu.

Te korzystne cechy preparatu są wynikiem prowadzenia procesu w nieoczywisty sposób, z uwzględnieniem przede wszystkim kolejności wprowadzania poszczególnych substancji, a także zachowania odpowiedniej temperatury i czasu trwania czynności. Nieoczekiwane jest to, iż surowiec będący źródłem kationów żelaza(II) musi być dodawany dopiero w końcowym etapie procesu, ze względu na zawartość w roztworze jonów miedzi. Kolejność ta jest istotna z punktu widzenia występujących reakcji oksydacyjno-redukcyjnych w procesie wytwarzania chelatów glicynowych. Wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej jonów żelaza przed jonami miedzi, w obecności pozostałych jonów mikroelementów prowadziłoby do reakcji redoks, w której jony Fe^{2+} ulegałyby utlenieniu do jonów Fe^{3+} , podczas gdy jony Cu^{2+} ulegałyby redukcji do Cu^0 , i wytrącałyby się miedź metaliczna nierozpuszczalna w wodzie. Natomiast w sposobie według wynalazku, ponieważ najpierw jony miedzi reagują z glicyną, a dopiero później zostają dodane jony żelaza(II), to nie zachodzą te niekorzystne reakcje. Tak więc zastosowana kolejność wprowadzenia jonów żelaza(II) i miedzi(II) pozwala na otrzymanie preparatu zawierającego chelaty glicynowe kilku mikroelementów potrzebnych roślinom jednocześnie, w tym zarówno żelaza, jak i miedzi.

Proces prowadzony jest korzystnie przy stosunku molowym glicyny do metalu wynoszącym 1 : 1. Pozwala to na stechiometryczne tworzenie się siarczanowych chelatów glicynowych różnych mikroelementów.

Natomiast dodatek kwasu cytrynowego na początku procesu jest bardzo ważny i pozwala utrzymać stabilność otrzymanego roztworu, w trakcie operacji procesowych, zanim zostanie on poddany suszeniu.

Dodatkową zaletą jest to, że w przypadku komponowania mieszaniny fizycznej z kilku chelatów glicynowych pojedynczych, różnych mikroelementów, muszą one zostać wytworzone w oddzielnych procesach technologicznych. Natomiast metoda wytwarzania preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe sposobem według wynalazku obejmuje jeden ciąg technologiczny, w którym powstaje homogeniczny produkt zawierający chelaty wielu mikroelementów jednocześnie. Powoduje to oszczędności energii i czasu, a poza tym są mniejsze straty materiałowe z powodu braku konieczności transportowania kilku różnych produktów do mieszalnika. Dodatkowo, w przypadku otrzymywania fizycznych mieszanin chelatów glicynowych pojedynczych mikroelementów, w trakcie mieszania cząstki ulegają częściowemu rozpadowi, przez co otrzymany produkt jest bardziej pylisty. Stosowanie pylistych produktów w rolnictwie nie jest wskazane z uwagi na eskpozycję na pyły użytkownika produktów nawozowych. Mikrogranulowana forma preparatu wytworzonego sposobem według wynalazku, wyklucza tę niedogodność.

Wynalazek objaśniono w szczegółach, w poniższych przykładach wytwarzania preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe oraz jego zastosowaniu w uprawie roślin.

Przykładów tych nie należy jednak traktować jako ograniczające istotę rozwiązania czy zawężające zakres ochrony wynalazku, gdyż stanowią one jedynie jego ilustrację.

Przykład 1

Do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody podgrzanej do temperatury 35°C wprowadzano po kolei poniżej wymienione surowce, upewniając się, że przed dodaniem następnego, rozpuścił się poprzedni. Surowce dozowano w kolejności i ilości: 8,4 kg jednowodnego kwasu cytrynowego, 74,3 kg kwasu borowego, 2,36 kg czterowodnego heptamolibdenianu amonu, 148,6 kg jednowodnego siarczanu cynku, 247,6 kg jednowodnego siarczanu manganu, 156 kg pięciowodnego siarczanu miedzi. Podczas dozowania i rozpuszczania poszczególnych surowców cały czas utrzymywano temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie 35°C. Następnie do reaktora wprowadzono 264,3 kg glicyny, po czym podniesiono temperaturę do 45°C i prowadzono proces chelatacji przez 30 minut. Po tym dopiero czasie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono siedmiowodny siarczan żelaza w ilości 203,1 kg, dodawany niewielkimi porcjami przez 20 minut. Tak uzyskany roztwór mieszano w temperaturze 45°C przez kolejne 30 minut, a następnie filtrowano z dodatkiem ziemi krzemkowej na prasie filtracyjnej, w celu oddzielenia zanieczyszczeń stałych. Następnie roztwór poddano suszeniu w suszarni rozpyłowej ze złożem fluidalnym, przy parametrach temperaturowych: 210°C na wlocie do suszarni i 95°C na wylocie. Uzyskano około 1000 kg preparatu w postaci jednorodnego multimikroelementowego granulatu o średniej wielkości cząstek 250 µm – 1 mm, rozpuszczalnego w wodzie, którego każda pojedyncza granula ma dokładnie taki sam skład, przedstawiony w Tabeli 1.

Tabela 1

Mikroelement	Zawartość [%]
Fe	3,9
Mn	7,8
B	1,3
Cu	3,9
Mo	0,13
Zn	5,2

Przykład 2

Do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody podgrzanej do temperatury 35°C wprowadzano po kolei poniżej wymienione surowce, upewniając się, że przed dodaniem następnego, rozpuścił się poprzedni. Surowce dozowano w kolejności i ilości: 10,7 kg jednowodnego kwasu cytrynowego, 142,9 kg jednowodnego siarczanu cynku, 158,7 kg jednowodnego siarczanu manganu, 200 kg pięciowodnego siarczanu miedzi. Podczas dozowania i rozpuszczania poszczególnych surowców cały czas utrzymywano temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie 35°C. Następnie do reaktora wprowadzono 251,4 kg glicyny, po czym podniesiono temperaturę do 45°C i prowadzono proces chelatacji przez 30 minut. Po tym czasie, do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono siedmiowodny siarczan żelaza w ilości 260,4 kg, dodawany niewielkimi porcjami przez 20 minut. Tak uzyskany roztwór mieszano w temperaturze 45°C przez kolejne 30 minut, a następnie filtrowano z dodatkiem ziemi krzemkowej na prasie filtracyjnej, w celu oddzielenia zanieczyszczeń stałych. Następnie roztwór poddano suszeniu w suszarni rozpyłowej ze złożem fluidalnym, przy parametrach temperaturowych: 210°C na wlocie do suszarni, 95°C na wylocie. Uzyskano około 900 kg preparatu w postaci jednorodnego multimikroelementowego granulatu o średniej wielkości cząstek 250 µm – 1 mm, rozpuszczalnego w wodzie, którego każda pojedyncza granula ma dokładnie taki sam skład, przedstawiony w Tabeli 2.

Tabela 2

Mikroelement	Zawartość [% wagowe]
Fe	5,5
Mn	5,5
Cu	5,5
Zn	5,5

Przykład 3

Do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody podgrzanej do temperatury 35°C wprowadzano po kolei poniżej wymienione surowce, upewniając się, że przed dodaniem następnego, rozpuścił się poprzedni. Surowce dozowano w kolejności i ilości: 4,3 kg jednowodnego kwasu cytrynowego, 271,4 kg jednowodnego siarczanu cynku, 301,6 kg jednowodnego siarczanu manganu, 40,0 kg pięciowodnego siarczanu miedzi. Podczas dozowania i rozpuszczania poszczególnych surowców cały czas utrzymywano temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie 35°C. Następnie do reaktora wprowadzono 277,7 kg glicyny, po czym podniesiono temperaturę do 45°C i prowadzono proces chelatacji przez 30 minut. Po tym czasie, do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono siedmiowodny siarczan żelaza w ilości 104,2 kg, dodawany niewielkimi porcjami przez 20 minut. Tak uzyskany roztwór mieszano w temperaturze 45°C przez 30 kolejne minut, a następnie filtrowano z dodatkiem ziemi krzemkowej na prasie filtracyjnej, w celu oddzielenia zanieczyszczeń stałych. Następnie roztwór poddano suszeniu w suszarni rozpyłowej ze złożem fluidalnym, przy parametrach temperaturowych: 210°C na wlocie do suszarni i 95°C na wylocie. Uzyskano około 1000 kg preparatu w postaci jednorodnego multimikroelementowego granulatu, o wielkości cząstek 250 µm – 1 mm, rozpuszczalnego w wodzie, którego każda pojedyncza granula ma dokładnie taki sam skład, przedstawiony w Tabeli 3.

Tabela 3

Mikroelement	Zawartość [% wagowe]
Fe	2,0
Mn	9,5
Cu	1,0
Zn	9,5

Przykład 4

Do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody podgrzanej do temperatury 35°C wprowadzano po kolei poniżej wymienione surowce, upewniając się, że przed dodaniem następnego, rozpuścił się poprzedni. Surowce dozowano w kolejności i ilości: 17,2 kg jednowodnego kwasu cytrynowego, 85,7 kg kwasu borowego, 1,8 kg czterowodnego heptamolibdenianu amonu, 85,7 kg jednowodnego siarczanu cynku, 127 kg jednowodnego siarczanu manganu, 60 kg pięciowodnego siarczanu miedzi. Podczas dozowania i rozpuszczania poszczególnych surowców cały czas utrzymywano temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie 35°C. Następnie do reaktora wprowadzono 213,9 kg glicyny, po czym podniesiono temperaturę do 45°C i prowadzono proces chelatacji przez 30 minut. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono siedmiowodny siarczan żelaza w ilości 416,7 kg dodawany do reaktora niewielkimi porcjami przez 20 minut. Tak uzyskany roztwór mieszano jeszcze w temperaturze 45°C przez 30 minut, po czym do reaktora wprowadzono 137,4 kg jednowodnego siarczanu magnezu i roztwór mieszano przez kolejne 30 minut utrzymując temperaturę 45°C, a następnie filtrowano z dodatkiem ziemi krzemkowej na prasie filtracyjnej, w celu oddzielenia zanieczyszczeń stałych. Roztwór poddano suszeniu w suszarni rozpyłowej ze złożem fluidalnym, przy parametrach temperaturowych: 210°C na wlocie do suszarni, 95°C na wylocie. Uzyskano około 1000 kg preparatu w postaci jednorodnego multimikroelementowego granulatu o średniej wielkości cząstek 250 µm – 1 mm, rozpuszczalnego w wodzie, którego każda pojedyncza granula ma dokładnie taki sam skład, przedstawiony w Tabeli 4.

Tabela 4

Mikroelement	Zawartość [% wagowe]
Fe	8,0
Mn	4,0
B	1,5
Cu	1,5
Mo	0,1
Zn	3,0
Mg	1,9

Przykład 5

Preparat wytworzony sposobem opisanym w przykładzie 1 zastosowano w uprawie polowej kukurydzy. Preparat aplikowany był jeden raz w ciągu całej uprawy w dawce 0,75 kg/ha (stężenie w cieczy roboczej 0,375% w/w), po rozpuszczeniu w wodzie w postaci oprysku dolistnego. Kontrolę stanowiły rośliny, gdzie nie był aplikowany preparat. Po zbiorach kukurydzy, zarówno liście, jak i ziarna poddano analizie na zawartość mikroelementów. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 5 obrazującej zawartość mikrośladników w ziarnie oraz w Tabeli 6 obrazującej zawartość mikrośladników w liściach kukurydzy po zastosowaniu wytworzonego preparatu, w porównaniu do zabiegu kontrolnego, gdzie nie były stosowane opryski.

Tabela 5

Kombinacja	Zawartość mikroelementów mg/kg suchej masy rośliny				
	Mn	Fe	Zn	B	Mo
Kontrola	4,9	17,35	14,2	2,7	0,2
Preparat	7,05	19,0	15,27	3,27	0,3

Tabela 6

Kombinacja	Zawartość mikroelementów mg/kg suchej masy rośliny				
	Mn	Fe	Zn	B	Mo
Kontrola	40,2	193,7	11,5	17,85	1,3
Preparat	57,2	377,9	11,7	18,3	1,8

Analiza zawartości mikrośladników w liściach i ziarnie kukurydzy wykazała pozytywny wpływ aplikacji preparatu zawierającego chelaty glicynowe mikrośladników Mn, Fe, Cu, Zn oraz B i Mo w formie związków nieorganicznych, na zwiększenie poziomu akumulacji Mn, Fe, Zn, Cu, B oraz Mo w ziarnie i liściach kukurydzy, w porównaniu do kontroli.

Przykład 6

Preparat wytworzony sposobem opisanym w przykładzie 1 zastosowano w uprawie pszenicy ozimej. Kontrolę stanowiły rośliny, gdzie preparat nie był aplikowany. Dodatkowo zastosowano fizyczną mieszaninę (blendę) chelatów glicynowych Mn, Fe, Cu, Zn oraz B i Mo w formie związków nieorganicznych, zawierających takie same ilości mikroelementów jak preparat otrzymany sposobem wg wynalazku (Tabela 1). Blendę uzyskano mieszając ze sobą wskazane poniżej surowce w następujących ilościach: 19,5 kg glicynianu żelaza zawierającego 20,0% wagowych Fe, 35,45 kg glicynianu manganu zawierającego 22,0% wagowe Mn, 7,43 kg kwasu borowego zawierającego 17,5% wagowych B, 16,25 kg glicynianu miedzi zawierającego 24,0% wagowe Cu, 0,24 kg czterowodnego heptamolibdenianu amonu zawierającego 55,0% wagowych Mo oraz 21,67 kg glicynianu cynku zawierającego 24,0% wagowych Zn.

Pszenicę uprawiono w doniczkach o pojemności 3 l wypełnionych podłożem organicznym. W każdej doniczce posiano 5 ziaren pszenicy. Preparat oraz blendę, po rozpuszczeniu w wodzie zastosowano dwukrotnie w postaci oprysku dolistnego. Jednorazowa dawka wynosiła 0,75 kg/ha (stężenie w cieczy roboczej 0,375% w/w). Zastosowano 200 l cieczy roboczej. Pierwsza aplikacja miała miejsce w fazie 3 liści, a druga dwa tygodnie później. W Tabeli 7 przedstawiono zawartość mikrośladników w liściach pszenicy po zastosowaniu preparatu oraz blendy.

Tabela 7

Kombinacja	Zawartość mikroelementów mg/kg suchej masy rośliny					
	Mn	Fe	Cu	Zn	B	Mo
Kontrola	61,0	78,0	6,2	25,3	8,2	0,52
Preparat	91,1	81,5	12,9	32,2	7,8	1,20
Blendą	90,9	77,0	11,5	30,9	7,3	1,19

Uzyskane wyniki potwierdzają wpływ aplikacji zarówno preparatu, jak i blendy na zwiększenie poziomu akumulacji Mn, Fe, Zn, Cu, B oraz Mo w liściach pszenicy, w porównaniu do kontroli, gdzie nie

stosowane były mikroelementy, przy czym zawartości mikroelementów są większe po zastosowaniu preparatu.

Dodatkowo przeprowadzono badania biologiczne i dokonano pomiaru zawartości Chlorofilu metodą SPAD. Zawartość chlorofilu pozwala określić, jak przebiega proces fotosyntezy. Jego większa ilość powoduje, że zwiększa się wydajność fotosyntezy, co wpływa pozytywnie na rozwój roślin. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 8. Potwierdzają one, iż zastosowanie preparatu w największym stopniu zwiększyło zawartość chlorofilu w liściach pszenicy, w porównaniu do kontroli i blendy.

Tabela 8

Kombinacja	Chlorofil SPAD
Kontrola	36,6
Preparat	39,9
Blenda	38,7

Przeprowadzono ponadto testy na jednorodność preparatu oraz blendy, poprzez pobranie próbek z trzech różnych miejsc 5 kg masy obu produktów nawozowych oraz zbadaniu w nich zawartości mikroelementów. Wyniki przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9

Składnik	Wartość założona	Zawartość [% wagowe]					
		preparat			blenda		
		próbka nr 1	próbka nr 2	próbka nr 3	próbka nr 1	próbka nr 2	próbka nr 3
Fe	3,9	3,95	3,98	3,96	3,67	4,12	3,34
Mn	7,8	7,85	7,89	7,82	8,62	8,02	8,48
B	1,3	1,29	1,26	1,28	1,21	1,71	1,43
Cu	3,9	3,83	3,86	3,86	3,25	3,54	4,20
Mo	0,13	0,127	0,126	0,127	0,138	0,116	0,148
Zn	5,2	5,22	5,27	5,25	5,84	5,43	5,66

Badania wykazały, że preparat jest jednorodny w całej objętości, gdyż zawartość mikroelementów dla każdej pobranej próbki wykazuje różnice na poziomie setnych części procenta, w przeciwieństwie do blendy, dla której zaobserwowano większe rozbieżności. Potwierdza to możliwość wytworzenia preparatu w postaci multimikroelementowego granulatu, który po zaaplikowaniu dostarczy składniki pokarmowe w każdym miejscu uprawy, w jednakowej dawce do każdej rośliny.

Przykład 7

Do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody podgrzanej do temperatury 35°C wprowadzano po kolei poniżej wymienione surowce, upewniając się, że przed dodaniem następnego, rozpuścił się poprzedni. Surowce dozowano w kolejności i ilości: 19,6 kg jednowodnego kwasu cytrynowego, 104,0 kg kwasu borowego, 2,2 kg czterowodnego heptamolibdenianu amonu, 116,6 kg jednowodnego siarczanu cynku, 134,9 kg jednowodnego siarczanu manganu, 72,8 kg pięciowodnego siarczanu miedzi. Podczas dozowania i rozpuszczania poszczególnych surowców cały czas utrzymywano temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie 35°C. Następnie do reaktora wprowadzono 248,2 kg glicyny, po czym podniesiono temperaturę do 45°C i prowadzono proces chelatacji przez 30 minut. Po tym dopiero czasie, do mieszaniny reakcyjnej, wprowadzono siedmiowodny siarczan żelaza w ilości 474,0 kg, niewielkimi porcjami przez 20 minut. Tak uzyskany roztwór mieszało w temperaturze 45°C przez kolejne 30 minut, a następnie filtrowano z dodatkiem ziemi krzemkowej na prasie filtracyjnej, w celu oddzielenia zanieczyszczeń stałych. Następnie roztwór poddano suszeniu na suszarni rozpyłowej ze złożem fluidalnym, przy parametrach temperaturowych: 210°C na wlocie do suszarni, 95°C na wylocie z suszarni. Uzyskano

około 1000 kg preparatu w postaci jednorodnego multimikroelementowego granulatu o średniej wielkości cząstek 250 μm – 1 mm, rozpuszczalnego w wodzie, którego każda pojedyncza granula ma dokładnie taki sam skład, przedstawiony w Tabeli 10.

Tabela 10

Mikroelement	Zawartość [% wagowe]
Fe	9,1
Mn	4,3
B	1,8
Cu	1,8
Mo	0,12
Zn	4,1

Uzyskany preparat w ilości 16,5 kg wymieszano w mieszalniku lemieszowym z wodorozpuszczalnym wieloskładnikowym nawozem mineralnym NPK zawierającym: 332,6 kg mocznika zmielonego, 235,6 kg fosforanu jednopotasowego, 125,0 kg fosforanu jednoamonowego, 237,0 kg azotanu potasu, 23,2 kg siarczanu potasu, 20,1 jednowodnego siarczanu magnezu, 10,0 kg substancji przeciwdziałającej zbrylaniu. Otrzymano 1000 kg kompleksowego nawozu z mikroelementami zawierającego 3,2% wagowe azotu w formie azotanowej, 1,5% wagowe azotu w formie amonowej, 15,3% wagowych azotu w formie amidowej, 20,0% wagowych P_2O_5 , 20,0% wagowych K_2O , 0,03% wagowych B, 0,03% wagowych Cu, 0,15% wagowych Fe, 0,07% wagowych Mn, 0,002% wagowych Mo, 0,07% wagowych Zn i 0,28% wagowych Mg.

Kompleksowy nawóz z mikroelementami po rozpuszczeniu w wodzie podaje się roślinom w postaci oprysku dolistnego w dawce 2–5 kg/ha.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe takich metali jak Zn, Mn, Cu, Fe, w których stosunek molowy ligandu do każdego metalu wynosi co najmniej 1 : 1 oraz ewentualnie inne mikroelementy i/lub drugorzędowe składniki odżywcze, **znamienny tym**, że do reaktora wypełnionego 2,3 m^3 wody o temperaturze do 35°C wprowadza się kwas cytrynowy w ilości 0,2 kg – 50 kg, a następnie dodaje się siarczan cynku w ilości 2,9 kg – 714,3 kg, siarczan manganu w ilości 3,2 kg – 698,4 kg, siarczan miedzi w ilości 4,0 kg – 960 kg, przy czym każdy kolejny składnik dodaje się po dokładnym rozpuszczeniu poprzedniego składnika, po czym wprowadza się glicynę w ilości 1,2 kg – 300 kg, podgrzewa mieszaninę reakcyjną do temperatury 45–50°C i miesza przez okres do 30 minut, a po wyklarowaniu roztworu do reaktora dodaje się małymi porcjami przez okres do 20 minut siarczan żelaza w ilości 5,2 kg – 1041,7 kg, roztwór miesza się dalej w temperaturze 45–50°C przez okres do 30 minut, po czym suszy rozpyłowo w złożu fluidalnym uzyskując jednorodny mikrogranulat zawierający chelaty Zn, Mn, Cu i Fe w formie stałej rozpuszczalnej w wodzie, którego każda pojedyncza mikrogranula o średniej wielkości cząstek od 100 μm do 1 mm, ma dokładnie taki sam skład, a całkowita zawartość metali w preparacie w formie schelatowanej wynosi do 25% wagowych, w tym: 0,1–25% wagowych Zn, 0,1–22% wagowych Mn, 0,1–24% wagowych Cu i 0,1–20% wagowych Fe.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że do reaktora przed wprowadzeniem glicyny, dodaje się kwas borowy w ilości 0,5 kg – 131,4 kg i/lub heptamolibdenian amonu w ilości 0,18 kg – 37 kg, przy czym zawartość B w preparacie wynosi 0,1–2,3% wagowych, natomiast zawartość Mo wynosi 0,01–2,0% wagowych.
3. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że do reaktora po wprowadzeniu siarczanu żelaza i wyklarowaniu roztworu dodaje się siarczanu magnezu w ilości 0,72 kg – 142,4 kg i roztwór miesza się dalej w temperaturze 45–50°C przez kolejne 30 minut, przy czym zawartość Mg w preparacie wynosi 0,1–2,0% wagowych.
4. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że uzyskany roztwór przed wysuszeniem filtruje się z dodatkiem ziemi krzemkowej, aby oddzielić zanieczyszczenia stałe.

5. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że wytwarza się chelaty glicynowe, w których stosunek molowy ligandu do każdego metalu wynosi od 1 : 1 do 1 : 2.
6. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że uzyskuje się mikrogranulat o średniej wielkości cząstek od 250 µm do 1 mm.
7. Zastosowanie preparatu zawierającego mikroelementowe chelaty glicynowe takich metali jak Zn, Mn, Cu, Fe, w których stosunek molowy ligandu do każdego metalu wynosi co najmniej 1 : 1 oraz ewentualnie inne mikroelementy i/lub drugorzędowe składniki odżywcze w uprawie roślin, przy czym preparat jest produktem procesu, w którym do reaktora wypełnionego 2,3 m³ wody o temperaturze do 35°C wprowadza się kwas cytrynowy w ilości 0,2 kg – 50 kg, a następnie dodaje się siarczan cynku w ilości 2,9 kg – 714,3 kg, siarczan manganu w ilości 3,2 kg – 698,4 kg, siarczan miedzi w ilości 4,0 kg – 960 kg, przy czym każdy kolejny składnik dodaje się po dokładnym rozpuszczeniu poprzedniego składnika, po czym wprowadza się glicynę w ilości 1,2 kg – 300 kg, podgrzewa mieszaninę reakcyjną do temperatury 45–50°C i miesza przez okres do 30 minut, a po wyklarowaniu roztworu do reaktora dodaje się małymi porcjami przez okres do 20 minut siarczan żelaza w ilości 5,2 kg – 1041,7 kg, roztwór miesza się dalej w temperaturze 45–50°C przez okres do 30 minut, po czym suszy rozpyłowo w złożu fluidalnym uzyskując jednorodny mikrogranulat zawierający chelaty Zn, Mn, Cu i Fe w formie stałej rozpuszczalnej w wodzie, którego każda pojedyncza mikrogranula o średniej wielkości cząstek od 100 µm do 1 mm ma dokładnie taki sam skład, a całkowita zawartość metali w preparacie w formie schelatowanej wynosi do 25% wagowych, w tym: 0,1–25% wagowych Zn, 0,1–22% wagowych Mn, 0,1–24% wagowych Cu i 0,1–20,0% wagowych Fe.
8. Zastosowanie, według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że preparat zawiera dodatkowo B w ilości 0,1–2,3% wagowych i/lub Mo w ilości 0,01–2,0% wagowych, i/lub Mg w ilości 0,1–2,0% wagowych.
9. Zastosowanie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że stosunek molowy ligandu do każdego metalu w chelatach glicynowych zawartych w preparacie, wynosi od 1 : 1 do 1 : 2.
10. Zastosowanie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że preparat jest w formie mikrogranulatu o średniej wielkości cząstek od 250 µm do 1 mm.
11. Zastosowanie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że preparat po uprzednim rozpuszczeniu w wodzie stosuje się w postaci oprysku dolistnego w dawce 0,2–2,0 kg/h.
12. Zastosowanie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że preparat dodaje się w ilości 1–10% wagowych do wodorozpuszczalnych wieloskładnikowych nawozów mineralnych NPK i całość po uprzednim rozpuszczeniu w wodzie podaje się roślinom w postaci oprysku dolistnego w dawce 2–5 kg/ha.