

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

119 650

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.08.77 (P. 228672)

Pierwszeństwo: 19.08.76 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.78

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1984

Int. Cl.³
A01N 37/10

CZYTELNICIA

Urząd Patentowy

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt.,
Budapeszt (Węgry)

Środek do zapobiegania plamistości skórki jabłek

Przedmiotem wynalazku jest środek do zapobiegania plamistości skórki jabłek, zwłaszcza jabłek o cienkiej skórce koloru czerwonego, przykładowo gatunku Jonared i Starking, a szczególnie korzystnie Jonathan.

Plamistość skóry jabłek wynika ze spowodowanej rozkładem barwnika zmiany barwy z przyczyn fizjologicznych, objawiającej się w postaci plam o średnicy 1–15 mm na skórce owocu, powstającej bądź od razu na drzewie, bądź w czasie przechowywania. Przy tak zwanej ospowatości na powierzchni jabłka występują małe plamki, które rozciągają się na miąższ. Dalszą chorobą jabłka jest tak zwane zaparzenie, powstające w czasie składowania i powodujące brązowe przebarwienie skórki.

Znany jest szereg sposobów chemicznych lub fizycznych do zapobiegania plamistości jabłek.

Co najmniej pięciokrotne opryskiwanie w okresie wegetatywnym za pomocą roztworu, zawierającego jony lub sole wapnia przykładowo azotan wapnia lub chlorek wapnia pozwala na uzyskanie ochrony w najwyższej 10–30% owoców, co praktycznie nie jest wynikiem zadowalającym.

Dalszą wadą tego sposobu jest to, że zwiększa on zawartość pektynianu wapnia w komórkach, a wiadomo przy tym, że zjawiskiem towarzyszącym plamistości skórki jest nagromadzenie w plamach dwuwartościowych kationów, takich jak jony wapnia [E. Beyers: The Fruit. Grow, 13, 319–335 (1963); N. Schachrestany: Erwerbsobstbau 6, 153–154 (1964); R. Schumacher i F. Fankhauser: Schweiz. Z. für Obst- und Weinbau 102, 431–441 (1966); węgierski opis patentowy nr 159 199].

Sposób ochrony jabłek przed ospowatością, opisany w izraelskim opisie patentowym nr 26 740 polega na traktowaniu jabłek roztworem wodnym lub zawiesiną, zawierającą sole wapnia i preparat zapobiegający zaparzeniu. Ten ostatni zawiera przeciwutleniacz np. dwufenyloaminę lub 6-etoksy-1,2-dwuwodoro-2,2,4-trójmetylochinolinę. Jabłka traktowane środkiem według wymienionego opisu patentowego składa się przez 5–7 dni w temperaturze pokojowej, a następnie przenosi do chłodni. Według tego opisu partia kontrolna uległa chorobie ospowatości w 55%, podczas gdy jabłka chronione uległy tej chorobie jedynie w 2–28%.

Przy składowaniu w kontrolowanej atmosferze (CA) przechowuje się jabłka w pomieszczeniu, w którym utrzymuje się stały stosunek zawartości tlenu i dwutlenku węgla. Wadę tego sposobu stanowi to, że powstające

w czasie składowania substancje zapachowe, substancje przyspieszające dojrzewanie oraz inne produkty przemiany substancji (dwutlenek węgla, etylen), muszą być usuwane.

Urządzenia chłodni wyposażonych w wentylatory, przyrządy pomiarowe i aparaturę techniczną są kosztowne i podrażniają niepotrzebnie koszt jabłek. Dalszą wadą tego sposobu jest to, że jabłka wyjmowane z przechowalni i przekazywane do sprzedaży nagle i wysokim stopniu ulegają plamistości [P.M. Smoch i G.D. Planpied, Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 73-77 (1965)].

Celem wynalazku jest opracowanie nowego środka do zapobiegania plamistości jabłek, lepszego, łatwiejszego i bardziej skutecznego niż znane sposoby i środki.

Wynalazek opiera się na odkryciu, że można zapobiegać plamistości skórki lub co najmniej zmniejszyć jej występowanie do minimum, jeśli jabłka potraktuje się preparatem, zawierającym co najmniej jeden środek ochrony przed działaniem światła, to znaczy trójoleinian dwugalloilu.

Zalety sposobu i środka według wynalazku polegają na tym, że w przeciwieństwie do znanych sposobów i środków nie rozwiązujących dotychczas problemu plamistości skórki, umożliwiają, ogólnie biorąc, po jednorazowym zastosowaniu, praktycznie wyeliminować jej występowanie. Zarówno na wielkich plantacjach jak i w małych ogródkach nie jest sprawą obojętną, czy spryskiwanie należy przeprowadzać pięcio- czy jednokrotnie. Dalsza zaleta polega na tym, że jabłka po przechowywaniu zimowym nie ulegają żadnym uszkodzeniom, co w przeciwieństwie do składowania w kontrolowanej atmosferze (CA) daje rezultat trwały, miąższ owocu nie ulega przy tym zmiękczeniu, występującemu przy ochronie za pomocą promieni gamma, zaś stosowanie sposobu według wynalazku nie wymaga żadnych specjalnych urządzeń. Oprócz tego zaletą jest niska toksyczność doustna substancji chroniących przed wpływem światła.

Substancje chroniące przed wpływem światła stosowane w sposobie i środku według wynalazku stanowią znane związki, które po części stanowią stabilizatory ultrafioletowe, stosowane jako środki ochrony przed wpływem światła stosowane w przemyśle kosmetycznym.

Substancje chroniące przed wpływem światła można według ich działania podzielić na następujące grupy: filtry, światła, substancje absorbujące promieniowanie ultrafioletowe, substancje przesłaniające, pochłaniacze rodników, środki rozkładające nadtlarki. Korzystna jest jednak klasyfikacja tych substancji według grup związków, ponieważ niektóre z nich mogą spełniać po kilka funkcji.

Środek według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera jako substancję czynną trójoleinian dwugalloilu i inne znane w środkach ochrony roślin nośniki, substancje rozpraszające, rozcieńczające i inne substancje pomocnicze.

Środkiem według wynalazku jabłka traktuje się na ogół przed zbiorem jeszcze na drzewach korzystnie w rozcieńczonej postaci. Można jednak zabiegowi poddawać jabłka już zebrane.

Substancje chroniące przed wpływem światła bądź ich mieszaniny mogą być przerabiane znanymi sposobami na preparaty, przykładowo na zwilżalne proszki (WP), ciekłe koncentraty, korzystnie rozpuszczalne w wodzie koncentraty proszkowe, rozpuszczalne w wodzie koncentraty do roztworów (WSC), koncentraty emulsyjne (EC), ewentualnie również koncentraty o ultraniskiej objętości (ULV). Do wytwarzania tych preparatów miesza się substancję chroniącą przed wpływem światła ze stałymi lub ciekłymi, obojętnymi nośnikami, środkami rozpraszającymi, rozpuszczalnikami i ewentualnie innymi środkami pomocniczymi.

Środkami pomocniczymi mogą być przykładowo substancje powierzchniowo czynne, takie jak środki zwilżające, środki zawieszinowe i dyspergujące, emulgatory, środki zapobiegające tworzeniu się zbryleń i spiekaniu, środki poprawiające przyczepność i zapobiegające opadaniu, substancje ułatwiające wnikanie, środki zapobiegające powstawaniu piany oraz środki utrzymujące lub wzmacniające działanie biologiczne.

Korzystnymi stałymi nośnikami i środkami rozpraszającymi są obojętne naturalne i syntetyczne krzemiany, kwas krzemowy, modyfikowane gliny mineralne, bentonit, tlenki-, węglany-, fosforany- itp. — metali ziem alkalicznych, np. diatomit, kaolin, dolomit, kalcynowany tlenek magnezu itd.

Korzystnymi ciekłymi nośnikami i środkami rozcieńczającymi są np. woda, ewentualnie rozpuszczalniki organiczne zawierające wodę, lub mieszaniny takich rozpuszczalników np. alkohole takie jak metanol, i etanol, glikole np. gliceryna, ketony, np. dwumetyloketon i metyloetyloketon, estry, np. octan etylu, octan n- i izobutyłu, octan amylu, laktany, np. γ -butyrolakton, laktam, np. ϵ -aminokaprolaktam, amidy kwasowe, np. dwumetyloformamid, alifatyczne, aromatyczne i cykliczne węglowodory np. heptan, heksan, cykloheksan, ksylen, toluen, rozpuszczalniki o nazwach handlowych Schellsol, Novasol itd.

Korzystnymi środkami zwilżającymi dyspergującymi i emulgującymi, zapobiegającymi spiekaniu i opadaniu są substancje jonizujące i niejonizujące. Ze środków jonizujących, anionowych, kationowych lub anifoterycznych należy wymienić szczególnie siarczany i sulfoniany oraz ich sole np. siarczan laurylowy i jego sole, benzenosulfonian i jego sole, naftosulfonian i jego sole, mydła, np. stearynian sodowy itd. Ze środków niejonizujących szcze-

gólnie należy wymienić: polimery blokowe tlenku etylenu z tlenkiem propylenu i ich ester oraz eter, a oprócz tego makro-cząsteczki naturalne i syntetyczne.

Zwilżalne proszki natryskowe (WP) można przykładowo wytwarzać w ten sposób, że stałe substancje chroniące przed wpływem światła, substancje pomocnicze, substancje powierzchniowo czynne i środki utrzymujące lub wzmagające działanie biologiczne miele się do wielkości cząstek poniżej 100 um, korzystnie poniżej 25 um i homogenizuje.

Jeśli środek powierzchniowo czynny jest cieczą, to można go wprowadzić przez natrysk na mieszaninę proszków złożoną ze stałych nieorganicznych lub organicznych nośników i substancji rozpraszających, ewentualnie zawierającą już substancję lub substancje czynne. Jeśli substancja chroniąca przed wpływem światła jest ciekłą, to można postąpić podobnie. Zwilżalne proszki natryskowe można również wytwarzać poprzez homogenizację zmielonych składników, następnie prasowanie w walcach i mielenie na podaną wielkość cząstek.

Rozpuszczalne w wodzie proszkowe koncentraty wytwarza się przykładowo przez oddzielne zmielenie stałych, rozpuszczalnych w wodzie substancji chroniących przed wpływem światła, stałych środków powierzchniowo czynnych i pozostałych stałych substancji pomocniczych oraz następującą homogenizację zmielonych środków.

W przypadku, gdy substancje powierzchniowo czynne są ciekłe można je dodawać do jednego z organicznych rozpuszczalników i następnie zawieszać w tym rozpuszczalniku zmielone składniki stałe. Zawiesinę można następnie np. wysuszyć na pył. W ten sposób substancje powierzchniowo czynne nanosi się na powierzchnie stałych substancji chroniących przed wpływem światła i nośniki.

Do przygotowania natrysków wodnych stosuje się samoemulgujące ciekłe koncentraty, tak zwane koncentraty emulsyjne (EC), wytwarzane przez rozpuszczenie substancji ochraniających przed wpływem światła razem ze środkiem powierzchniowo czynnym w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą. Taki koncentrat emulsyjny tworzy z wodą sam lub pod nieznacznym działaniem mechanicznym natryskową ciecz emulsyjną, która nawet przy dłuższym staniu pozostanie niezmienną.

Rozpuszczalne w wodzie, ciekłe koncentraty (WSC) można wytwarzać rozpuszczając substancje chroniące przed wpływem światła i odpowiednie, rozpuszczalne w wodzie substancje pomocnicze w zawierającym ewentualnie wodę rozpuszczalniku mieszającym się z wodą.

Pożądane stężenie cieczy natryskowej ustala się następnie przez rozcieńczenie wodą.

Wodny koncentrat rozpuszczalny substancji chroniących przed wpływem światła można również przez dobór korzystnego emulgatora zawieszać również w cieczach nie mieszających się z wodą, otrzymując przy tym tak zwane odwracalne emulsje. Również w ten sposób można otrzymać z cieczami nie mieszającymi się z wodą układ o dyspersji aż do molekularnej, nie zmieniający się w czasie.

Z preparatów według wynalazku wytwarza się ciecz natryskową w znany sposób, przez rozcieńczenie wodą. Zawartość substancji chroniących przed wpływem światła, w gotowym do stosowania środku wynosi na ogół mniej niż 5% wagowych, korzystnie 0,1–1% wagowego. Można przygotowywać również cieczy natryskowe z preparatów, zawierających tylko każdorazowo pojedynczą substancję chroniącą przed wpływem światła i łączyć te cieczy.

Działanie ochronne polega na stosowaniu cieczy natryskowej, wytworzonej ze środków według wynalazku.

W celu wypróbowania środka zanurza się na ogół 10 jabłek w około 1 l cieczy natryskowej i pozostawia w niej przez 1 minutę. Następnie jabłka suszy się i umieszcza w odległości 40 cm od lampy rtęciowej (Tungsram Germicid F, wypromieniowywanie energii w zakresie 185–578 nm). Zależnie od zawartości barwnika w skórce, jabłka naświetla się przez 1–5 godzin. Silnie zabarwione owoce na ogół przetrzymuje się krócej. Jabłka tak potraktowane, wraz z nienaświetloną partią kontrolną składa się przez 2 miesiące w temperaturze +4°C i następnie kwalifikuje. Na naświetlonej stronie jabłek plamy skórki ukazują się dokładnie w tym samym czasie co i naturalne plamy, co dowodzi, że traktowanie za pomocą lampy powstaje w ścisłej korelacji z badaniem na wolnym powietrzu.

Przy badaniach na wolnym powietrzu jabłonie natryskuje się według wynalazku, kilka, korzystnie 3–6 tygodni przed zbiorem jabłek. Zależnie od naświetlania słonecznego stosuje się jedno lub kilkakrotne natryskiwanie, najczęściej jednak wystarczy jednorazowy natrysk. Jeśli w czasie dojrzewania jabłek słońce świeci silnie, to korzystne jest dla uniknięcia wielokrotnego natrysku stosowanie cieczy natryskowej o większym stężeniu środków absorbujących promieniowanie ultrafioletowe.

Preparat według wynalazku szczególnie korzystnie stosuje się przez natryskiwanie kropłowe. Stosuje się w nim na jednostkę 2–10 litrów, korzystnie 3–7 litrów cieczy natryskowej. Za jednostkę przyjmuje się powierzchnię (niezależnie od rodzaju i wieku obiektu), która przy jednorazowym natrysku dyszą o średnicy 1,5 mm i ciśnieniu początkowym w aparacie natryskowym wynoszącym 8 atmosfer może być opryskana 15 litrami cieczy [Mezőgazdasági Lexikon, Mezőgazdasági Kiado, Budapest 1958, t.II str. 593].

Wynalazek wyjaśniono poniżej w przykładach wykonania, bez ograniczenia wynalazku do tych przykładów.

Przykład I.

trójoleinian dwugalloilu	2 g
eter nonylofenylopoliglikolowy (EO 10)	1,5 g
trójoleinian sorbitu	0,5 g
ksylen	7,5 ml
	10,0 ml

Przykład II.

trójoleinian dwugalloilu	4 g
sorbitanomonolaurynian polioksyetyleny	4 g
toluen	2 g
	10 g

Badania na wolnym powietrzu

Przykład III. 24 dni przed zbiorem jabłek dla każdego ze stopni stężenia opryskano po 2 jabłonie gatunku Jonathan, 10 letnie, szczepione na podkładach wyselekcjonowanych z gatunku East Malling M IV. Na każde drzewo zużyto 5 litrów cieczy natryskowej, zawierającej 0,1% wagowo trójoleinianu dwugalloilu jako substancji czynnej dalej 0,1% wagowo sorbitanomonolaurynianu polioksyetyleny (Tween 20) i 0,06% wagowych toluenu.

Wyniki kwalifikacji zestawiono w poniższej tablicy.

Trakto- wanie	liczba jabłek			
	razem	zepsute	plamistość	
			wiele plam	1-2 plamy
1	145	8	10	16
O(kontrola)	443	23	119	—

Zastrzeżenie patentowe

Środek do zapobiegania plamistości jabłek (zwłaszcza jabłek gatunku Jonathan), z n a m i e n n y t y m, że zawiera jako substancję czynną trójoleinian dwugalloilu i znane w środkach ochrony roślin nośniki, substancje rozpraszające, rozcieńczające i substancje pomocnicze.