

Технология применения комплексонов в жидких удобрениях и их роль в воде и почве

Груздева^{1*} Е. В., Архипова¹ В.В., Бучинская² А.В., Кульчинская² А.С.

¹Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина,

²Norwegian University of Life Sciences, 1432 Aas, Norway

* Corresponding author. E-mail: lenavg@ua.fm; tel.: +380979320618

Аннотация

В условиях интенсивной химизации сельского хозяйства рост урожаев сопровождается увеличением выноса всех элементов питания, в том числе микроэлементов в почву и водную среду. Используя различные хелатирующие агенты в удобрениях можно не только решить проблему воспроизводства плодородия почв, получения высококачественной продукции, сбалансированной по химическому составу и питательной ценности, повышения рентабельности растениеводства, но и учесть проблемы окружающей среды (уменьшить нагрузку удобрений на водные ресурсы и почву). Разработаны составы жидких высококонцентрированных комплексных удобрений на основе не токсичных и хорошо биоразлагаемых хелатных агентов.

Abstract

In conditions of intensive use of chemicals in agriculture, the growth of harvests is accompanied with the increase of all nutrients, including microelements, removal into soil and aquatic environment. The usage of various chelating agents in fertilizers can solve such problems as soil fertility recovery; obtain of high-quality products with well-balanced chemical composition and nutritional value; improve the profitability of crop production; and also consider environmental issues (reduce the influence of fertilizers onto water resources and soil). The compositions of concentrated liquid complex fertilizers on a base of non-toxic and well-biodegradable chelating agents are developed.

Ключевые слова: хелатные удобрения, комплексоны, макро- и микроэлементы, биодеструкция, токсичность.

Введение

Комплексоны и комплексонаты металлов находят широкое применение во многих областях современной деятельности человека (Дятлова, Темкина и Попов, 1989; Воронжева, Рудяк, Дятлова, и Григорьев, 1989; Хартли, Бергес, и Оллок, 1983; Бек, 1973; Васильев, 1984; Борисова, Беляев, Набиль, Евсеев, 1978). Это обусловлено рядом достоинств: комплексоны и комплексонаты металлов проявляют в широком интервале рН амфотерные свойства, способность участвовать в реакциях окисления-восстановления, комплексообразования, образуют соединения с разнообразными свойствами в зависимости от степени окисления металла, его координационной насыщенности, обладают электрофильными и нуклеофильными свойствами. Все это определяет способность связывать огромное число частиц, что позволяет малым количеством реагента решать большие и разнообразные задачи.

Другое достоинство комплексонов и комплексоноватов металлов – это их малая токсичность и способность превращать токсичные частицы в малотоксичные или даже в биологически активные путем связывания их в прочные комплексы в воде или почве.

В третьих, продукты разрушения комплексоноватов не накапливаются в организме и безвредны.

В четвертых - это возможность их использования как источника микроэлементов для растений в сельскохозяйственной промышленности для улучшения всхожести и роста. Повышенная усвояемость комплексоноватов металлов обусловлена тем, что микроэлемент вводится в биологически активной форме и обладает высокой мембранопроницаемостью. Растения равного лучше и эффективнее усваивают комплексоноваты металлов, по сравнению с солями микроэлементов, которые в почве могут вступать в перекрестные реакции и образовывать соединения, которые не усваиваются растением.

Наиболее известным и используемым комплексоноватом металлов является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), которая прочно и обратимо связывает двухвалентные катионы. Но как показывают исследования она является самым дешевым и малоэффективным среди всего хелатного ряда агентов. Следует отметить, что хелатирующие агенты различаются по силе связывания иона металла, т.е. по стабильности. Соответственно более стабильными в широком диапазоне рН являются фосфорсодержащие комплексоны (Ладогина, 2006).

Фосфорсодержащие комплексоны (гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (НТФ), этилендиаминтетрафосфоновая кислота (ЭДФ)) уменьшают зародышеобразование в пересыщенных растворах и способны эффективно тормозить процесс роста кристаллов. Установлено, что высокая ингибирующая способность фосфорсодержащих комплексонов связана с блокированием только активных центров кристаллов. Это приводит к малым расходам комплексонов, позволяет создавать более концентрированные растворы, а также увеличить сроки хранения хелатных композиций. Такая способность фосфорсодержащих комплексонов применяется в различных отраслях: химической промышленности, аналитической химии, медицине, сельском хозяйстве.

Применение комплексонов, позволяет проводить периодическую химическую очистку оборудования, а добавка фосфорсодержащих комплексонов ингибирует солеотложение. Эффективной оказалась такая обработка воды в теплообменниках надводных и подводных судов с атомными реакторами, тепловых и атомных электростанций и в других областях (Васильев, 1996). Широкое и многостороннее применение комплексоны имеют в аналитической химии. Наибольшее значение имеет их использование в титриметрическом (объемном) анализе, полярографическом, фотометрическом, хроматографическом и других физико-химических методах анализа, в гравиметрическом анализе.

Способность связывать токсические металлы в организме в малорастворимые соединения очень широко позволяет использовать комплексоноваты в медицине при отравлениях тяжелыми металлами и радиоактивными элементами (Дятлова и др., 1986).

В сельском хозяйстве комплексоны используют в борьбе с хлорозом и анемией введением железа и других металлов в почву или в пищу животных в виде комплексоноватов; комплексоноваты микро- и макроэлементов применяют для улучшения минерального питания, химического состава растений, а следовательно, повышения продуктивности.

В настоящее время отмечается все возрастающую нагрузку на природные экосистемы со стороны сельскохозяйственного производства. Во многом это связано с массовым и бесконтрольным применением агрохимических препаратов, в частности минеральных удобрений. Будучи эффективными с точки зрения повышения урожайности, минеральные удобрения вымываются с сельскохозяйственных полей и животноводческих комплексов в наземные и подземные воды, становясь причиной опасного накопления составляющих их компонентов в представителях биоценозов, вплоть до человека. Особенно это касается азот- и фосфорсодержащих удобрений, которые содержат большое количество биогенных элементов, попадание которых в почву приводит к антропогенной эвтрофикации в водоемах. Несмотря на это минеральные удобрения продолжают использовать для повышения урожаев без увеличения площади земель и это один из основных приемов интенсивного земледелия.

Однако, не только минеральные удобрения, но и традиционные комплексоны могут наносить вред водной среде. Исследованиями ученых доказано, что ЭДТА и другие традиционные комплексоны, со временем накапливаются в мировом океане и вызывают растворение отложений токсичных металлов с переходом их в раствор в виде стабильных и часто липидорастворимых комплексонов, что приводит к отравлению планктона, рыб, птиц и высших животных, а также вызывает гипоксию в природных водах (Мартыненко и Кузьмина, 1986).

Применение в сельском хозяйстве удобрений включающих в свой состав комплексоны и комплексоны металлов, менее токсичных и более биоразлагаемых, может уменьшить нагрузку как на водную среду планеты так и на почвенный покров. Микро- и макроудобрения на основе комплексонов (ОЭДФ, НТФ, янтарной кислоты) способны повышать урожайность сельскохозяйственных культур и улучшать качество продукции на основных типах почв страны более интенсивно, чем традиционные формы микроудобрений. Эти соединения (комплексоны), по мнению автора (Мартыненко и Спицын, 1983), обладая высокой комплексообразующей способностью, в природных средах быстро дезактивируются и не смещают установившегося равновесия. Использование комплексонов в макро- и микроудобрениях, также как и внесение в почву, способствует переводу малодоступных растениям микроэлементов в названных объектах в более подвижные и биологически активные формы. Оптимизация процесса питания микро- и макроэлементами сопровождается повышением их содержания в основной и побочной продукции, усиленным поступлением в растения азота удобрений и почв, снижением содержания нитратов в продукции, и, соответственно, ростом урожайности культур при сохранении и увеличении хозяйственно важных веществ в них (витаминов, сахаров, белков и т. д.) (Чумаченко, 1990). Учитывая, что при избыточном внесении удобрений с микро- и макроэлементами на основе комплексонов, в первую очередь они попадают в почву, а затем в водную среду, возникает вопрос об их токсичности и биоразлагаемости. Известно, что изученные комплексоны (ОЭДФ, НТФ, производные янтарной кислоты) легко поддаются биодеструкции в естественных условиях в отличие от аналогичных комплексов с классическим комплексоном.

Было установлено, что комплексоны относятся к умеренно токсичным соединениям: значение ПДК в воде для ОЭДФ равно 0,6 мг/л, а значение LD50 равно 2500. Комплексоны металлов микроэлементов являются умеренно и малотоксичными соединениями (Дятлова, Темкина, и Попов, 1989). Комплексоны, в особенности карбоксилсодержащие, подвержены разложению под действием ультрафиолетовых лучей. Некоторые комплексоны способны разлагаться под действием света – фоторазложение (Henneken, Nortemann, & Hempel, 1995). В сточных водах комплексоны подвергаются биодegradации (Pallumbo, Lee, & Roenmann, 1994),

которая может быть усилена действием химических окислителей. Кроме того, для этих целей используются термические способы и озонирование. Показано, что *Agrobacterium* sp. способны разлагать ЭДТА (Ефимова и Макашев, 1986). В случае ОЭДФ биоразложения не обнаружено. Абиотическое разложение ОЭДФ в природных водоемах под действием света приводит к образованию ацетатов и фосфатов. Следует отметить, что степень распада ОЭДФ довольно высока (Дятлова, Темкина, и Попов, 1989; Means, Kucok, & Creger, 1980).

Цель работы состоит в использовании новых комплексонов (ОЭДФ, НТФ) с экологически чистыми биологандами в технологии получения жидких комплексных удобрений (ЖКУ). Определение биологической активности полученных хелатных составов и их устойчивости во времени.

Разработана технология получения сложного концентрированного ЖКУ с концентрацией элементов (г/л): $K_2O = 175,5$; $Mg = 27-30$; $B = 4,5$; $Cu-7,5-10$; $Fe = 15$; $Mo = 0,15-0,2$; $Zn = 15-20$; $Co = 0,04-0,1$; $S = 78$. В качестве хелатирующего агента для микроэлементов (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo) использовали комплексоны ОЭДФ и НТФ которые образуют биологически-активные соединения, обладающие высокой транспортной активностью. В качестве дополнительного комплексообразующего вещества использовали глицин в количестве 30-70 г/л, который является аминокислотой и так же выполняет в растениях различные функции.

Глицин является прекурсором хлорофилла, благодаря чему влияет на увеличение эффективности фотосинтеза, также прекурсором вкуса. Использование глицина, в составе удобрения, способствует тому, что не тратится энергия на выработку аминокислоты (естественным путем вырабатывается растениями) - они сразу включаются в метаболизм растения. Во-вторых, благодаря тому, что молекула глицина гораздо меньше, чем молекула комплексообразующего вещества, удобрение, которое ее содержит, имеет большую концентрацию микроэлементов. Кроме этого, она является компонентом белков, и поэтому вместе с микроэлементами встраивается в скелет растения. В отличие от хелатных соединений, при применении которых, растение «забирает» лишь элемент питания, а сам хелатор (как лишний балласт) попадает в почву. В-третьих, глицин является компонентом, так называемых структурных белков, которые высвобождаются в момент возникновения биотических стрессов. Эти белки укрепляют клеточные стенки и ограничивают проникновение патогенов в ткани растения. Глицин играет главную роль в защите клетки от последствий обезвоживания (или избытка соли).

Методика исследования

Реагенты и методики анализов

Приготовление индивидуальных хелатов. К 18,67 г ZnO добавляют соответствующее стехиометрическому количеству 45,41 г ОЭДФ и тщательно измельчают в ступке до пылевидного состояния. Смесь представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета. К 98,77 г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ добавляют 81,15г ОЭДФ тщательно измельчают и перемешивают в ступке до пылевидного состояния. Смесь представляет однородный мелкокристаллический порошок с розовым оттенком. К 29,47 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ добавляют 23,38 г ОЭДФ измельчают и перемешивают в ступке до пылевидного состояния, полученная смесь синего цвета и однородная. К 72,66 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ добавляют 53,23 г ОЭДФ перемешивают в ступке и добавляют 60 мл воды. Образуется прозрачный раствор желтого цвета.

Приготовление жидкого хелатного концентрированного удобрения.

В предварительно нагретую до 50 - 60°C воду объемом 300 - 400 мл добавляют 20,47г ОЭДФ, тщательно перемешивают до полного растворения комплексона. Процесс ведут при постоянном нагреве и перемешивании. Затем к прозрачному раствору добавляют хелат цинка, полное растворение достигается в течение 80-160 мин. При добавлении хелата марганца образуется мутный раствор розового цвета, который в течение 20-30 мин просветляется. Полученный прозрачный раствор имеет рН = 6-7, который корректируют добавлением соды или раствором разбавленной кислоты. Добавляют хелат меди выдерживают нейтральное рН. Перемешивают 15-20 мин до получения прозрачного голубого цвета раствора с рН 6-7. Затем добавляем 40 г глицина, хелат железа перемешивают до образования прозрачного раствора. Получают раствор темно зеленого цвета с рН = 7-8. После перемешивания добавляют 25,75 г H_3BO_3 , 273,67 г $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,31 г молибдата аммония. Перемешивают до полного растворения всех компонентов (30-40 мин) рН = 7-8. На протяжении всего процесса поддерживают температуру и контролируют рН раствора при помощи щелока или соды и кислоты. По окончании процесса объем раствора доводят до 1 литра. Полученное хелатное удобрение представляет собой жидкий, без осадка раствор темно-зеленого цвета. По аналогичной схеме проводили синтез ЖКУ на основе НТФ с учетом стехиометричности.

Результаты исследования и их обсуждение

Определены максимальные концентрации индивидуальных хелатов для получения сбалансированного, жидкого и прозрачного удобрения; устойчивого при температурах эксплуатации от -10 до + 50°C и при хранении в течение года.

Разработана схема смешивания компонентов для получения раствора с рН \approx 7,5, состав которого можно корректировать добавлением небольшого количества хелатов элементов, которые необходимы для отдельных видов растений.

Для определения эффективности полученных удобрений был проведен анализ на энергию прорастания и лабораторную всхожесть зерен пшеницы, который показал положительное влияние композиций удобрения на проращивание зерен пшеницы и рост растения во время всего периода вегетации. Для определения энергии прорастания и лабораторной всхожести зерна пшеницы, предварительно протравленные, были замочены на 4 часа в различных концентрациях ЖКУ и затем высушены на воздухе в течение 2 суток. Были взяты следующие количества ЖКУ на 100 мл воды: 0 мл; 2 мл; 5 мл; 10 мл; 15 мл; 20 мл. Обработанные таким образом зерновые сорта «Наследие» высаживали в чашки Петри в песок по 50 зерен. Полив высаженных зерен пшеницы проводили каждые сутки при температуре 18-23°C. Определение биологической активности проводили в трехкратной последовательности и обрабатывались усредненные результаты. Энергию прорастания рассчитывали через 3 суток, лабораторную всхожесть через 7 суток после высаживания.

Определено, что 2 мл удобрения на 100 мл воды ускоряет прорастание зерна по сравнению с контрольной пробой (без удобрения) на 46%, 50%, а количество побегов зерновых - 48%, 52%, что по сравнению с контрольным образцом больше на 4 - 8%. Также была определена эффективность комплексонатов ОЭДФ и НТФ по сравнению с традиционным ЭДТА. Показано, что эффективность жидкого хелатного удобрения максимальна при использовании в предпосевной и внекорневой подкормки растений.

Выводы

Данное сложное концентрированное жидкое комплексное удобрение может применяться как при предпосевной обработке семян, так и при листовой подкормке во всех фазах вегетации растений.

Полученные композиции удобрения обладают рядом преимуществ: одновременное поступление в растение макро- и микроэлементов, т.к. микроэлементы улучшают усвоение основных элементов питания; микроэлементы в биологически активной форме обладают высокой степенью усваивания, что особенно важно для внекорневой подкормки растений; возможность внесения основных микроэлементов в течение всего вегетационного периода; возможность внесения микроэлементов в строго определенном количестве и соотношении, необходимом культуре, что обеспечивает максимальный эффект от композиции; возможность варьирования количества микро- и макроэлементов в зависимости от потребностей сельскохозяйственной культуры; состав можно дополнить Fe и ультрамикроэлементами (Ni, Cr, Se, I) в хелатной; добавление в составы аминокислот, таких как глицин улучшает усваиваемость композиции растением; составы устойчивы (не расслаиваются и кристаллизуются) при хранении в течение года и более, так же устойчивы при температурах эксплуатации от -10 до +50⁰С, за счет торможения процесса роста кристаллов соответствующих комплексонов; составы показали лучшие результаты по энергии прорастания и лабораторной всхожести на ОЭДФ и НТФ по сравнению с традиционным ЭДТА.

Литература

- Бек, М. (1973). Химия равновесных реакций комплексообразования. М.: Мир, 359с.
- Борисова, А.П., Беляев, В.Н., Набиль, А.И., и Евсеев, А.М. (1978), *Ж. физ. хим.*, **52**, С.385.
- Васильев В.П. (1984), *ЖВОХ.*, **29**, С.68.
- Васильев, В.П. (1996), Комплексоны и комплексоны. М.: Химия, 325с.
- Воронжева, Н.И, Рудяк, Ю.В., Дятлова, Н.М., и Григорьев, А.И. (1980), *Коорд. хим.*, **6**, С.991.
- Дятлова, Н.М., Криницкая, Л.В., Матковская, Т.А. и др. (1986), Комплексоны в биологии и медицине, М., 50с. (Сер. Реактивы и особо чистые вещества: обзорная информация).
- Дятлова, Н.М., Темкина, В.Я., и Попов, К.И. (1989) Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 544с.
- Ефимова, Г.В., Макашев, Ю.А. (1986), Комплексоны ОЭДФ как катализаторы пероксида водорода. *Ж. Общей химии*, **56**(10), С. 2295-2302
- Ладогина М.П. (2006), «Микроудобрения для тепличных хозяйств и особенности их применения». *Журнал «Гавриши»*, **1**, С.22.
- Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П. (1986), О влиянии комплексонов на биосферу. *Химия комплексонов и их применение*. Калинин, С. 3-28.
- Мартыненко, Л.И., и Спицын, В.И. (1983), Методические аспекты курса неорганической химии. М.: МГУ, С.184.
- Хартли, Ф., Бергес, К., Оллок Р. (1983), Равновесие в растворах. М.: Мир, 360 с.
- Чумаченко, И.Н. (1990). *Журнал «Химизация сельского хозяйства»*, **1**, 57с.
- Henneken, L., Nortemann, B., Hempel, D.S. (1995), Influence of physiological conditions on EDTA generation. *App. Microbiol. Biotechnol.*, **44**(1-2), p.190-197.
- Means, Jeffrey L., Kucok, Tanay, Crerar, David A. (1980), Относительные скорости разложения некоторых кислот и их влияние на окружающую среду. Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications. *Environ. Pallut.*, **В1**(1), p. 45-60.
- Pallumbo, A.V., Lee S.Y., and Roemann P. (1994), The effect of media composition on EDTA degradation by *Agrobacterium* sp. *App. Biochem. Biotechnol.*, **45**(6), p. 811-822