

Ewelina KLEM-MARCINIAK¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

WPLYW CZASU REAKCJI NA OTRZYMYWANIE CHELATÓW NAWOZOWYCH

EFFECT OF REACTION TIME TO RECEIVE FERTILIZER CHELATES

Abstrakt: W ostatnim dwudziestolecu szczególne znaczenie w branży nawozów mikroelementowych zyskały chelaty. W krajach Unii Europejskiej określone są substancje chelatujące stosowane jako dodatki do nawozów płynnych. Są to związki syntetyczne należące do grupy aminopolikarboksyłowych (APCAs), które tworzą trwałe kompleksy rozpuszczalne w wodzie. APCAs tworzą chelaty z mikroelementami w stosunku molowym 1:1. Najczęściej stosowanym komponentem jest sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). W Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 roku znajdują się wymogi dotyczące chelatów stosowanych w rolnictwie. Zgodnie z tymi wymogami, stopień skompleksowania mikroelementu powinien wynosić przynajmniej 80% deklarowanej, rozpuszczalnej w wodzie, całkowitej zawartości metalu. Czas pobierania mikroelementu przez roślinę w środowisku glebowym powinien odpowiadać okresowi degradowalności. Zbyt niski stopień biodegradacji może negatywnie wpłynąć na środowisko, powodując remobilizację metali ciężkich z osadów dennych i prowadzić do powstania fitotoksycznych kompleksów. Wymogi formalne spowodowały, że nadal poszukuje się nowych substancji chelatujących oraz ulepsza się stosowane technologie. Celem badań było określenie stopnia skompleksowania wybranego jonu mikroelementu przy różnym czasie reakcji z substancją chelatującą. Zastosowano stosunek molowy metal-ligand równy 1:1. Stopień skompleksowania wyznaczono z wykorzystaniem woltamperometrii pulsowej różnicowej. Badania te pozwalają określić optymalny czas reakcji kompleksowania mikroelementów przez substancje chelatujące powszechnie stosowane w branży nawozowej.

Słowa kluczowe: chelaty, mikroelementy, nawozy płynne

Rośliny do prawidłowego rozwoju potrzebują zarówno makro-, jak i mikroelementów. Składniki te nie mogą być zastąpione przez inny pierwiastek, gdyż pełnią one istotną rolę w procesach metabolicznych rośliny i bez ich obecności roślina nie może przejść pełnego cyklu wegetacji. Makroelementy pełnią funkcje budulcowe i pobierane są z gleby w dużych ilościach. Do mikroelementów zaliczamy około 30 pierwiastków. Do mikroskładników, stosowanych jako preparaty nawozowe, zalicza się osiem z nich: żelazo, mangan, cynk, miedź, bor, molibden, nikiel oraz chlor. Biorą one udział w procesach biochemicznych, głównie jako element niezbędny do prawidłowego funkcjonowania enzymów. Wykazują także działanie stymulujące efektywność makroelementów. Zapotrzebowanie na te pierwiastki jest dużo mniejsze niż w przypadku makroelementów (kilka do kilkaset gramów na 1 ha powierzchni uprawnej) [1].

Zapotrzebowanie roślin na mikroelementy zależy od wielu czynników, takich jak odczyn gleby, zawartości części ilastych i próchnicy w glebie, mikrobiologicznej aktywności podłoża, od rodzaju, odmiany i wieku rośliny. Nawożenie mikroelementami powinno zapewniać maksymalne pobieranie składników nawozowych przy wysokiej efektywności działania, zróżnicowany skład pierwiastków w zależności od zapotrzebowania rośliny oraz umożliwiać interwencyjne zastosowania nawozu. Nawozy

¹ Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 20 65, fax 71 328 04 25, mail: ewelina.klem@pwr.edu.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

takie produkowane są w celu zapewnienia optymalnego i efektywnego odżywiania przy minimalizacji niekorzystnego wpływu na środowisko. Nadmiar mikroelementów w roztworze glebowym może doprowadzić do eutrofizacji wód, remobilizacji metali ciężkich z osadów dennych i rzecznych, a w konsekwencji do wprowadzenia ich do łańcucha pokarmowego. Nawozy mikroelementowe produkowane są w formie płynnej lub drobnokrystalicznej. Nawozy płynne charakteryzują się skutecznym i szybkim działaniem oraz dużą efektywnością. Największe znaczenie zyskały chelaty mikroelementowe. Związki te są odporne na działanie czynników zewnętrznych, cechują się wysoką trwałością, zapewniają wysoki stopień przyswajalności mikroelementów oraz istnieją niskie prawdopodobieństwo fitotoksyczności. Chelaty nawozowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie, a dzięki powolnej dysocjacji jony są uwalniane stopniowo, co pozwala na optymalne uzupełnienie niedoboru bez negatywnego wpływu na środowisko. Chelaty mikroelementów nawozowych są 2 do 5 razy bardziej efektywne niż ich sole siarczanowe [2-3].

Do celów nawozowych wybierane są substancje, które pozwalają w trwały sposób stabilizować kation mikroelementu w szerokim zakresie pH oraz w obecności innych składników nawozowych. Szczególną trwałością charakteryzują się związki należące do grupy aminopolikarboksylowych (APCAs). Substancje te tworzą chelat z mikroelementem w stosunku molowym metal-ligand równym 1:1. Takie związki są powszechnie stosowane w produkcji detergentów, nawozów, przemyśle tekstylnym oraz papierniczym. W przemyśle nawozowym stosuje się takie ligandy, jak: kwas nitylotriooctowy (NTA), kwas etylenodiaminotetraooctowy (EDTA), kwas dietylenotriaminopentaooctowy (DTPA), kwas [o,o]: etylenodiamino-di[(orto-hydroksyfenylo)ooctowy] ([o,o]EDDHA), kwas [o,o]: etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksy-metylofenylo)ooctowy] ([o,o]EDDHMA), kwas iminodibursztynowy (IDHA), kwas N-hydroksyetyloetylenodiaminotriooctowy (HEEDTA) i inne. Aktualnie najczęściej stosowaną substancją chelatującą jest sól disodowa kwasu etylenodiaminopolikarboksylowego (EDTA). Istnieje jednak duże prawdopodobieństwo, że substancja ta nie posiada dostatecznej zdolności do biodegradacji. Związek ten może występować w glebie nawet przez 15 lat [4-6].

Ze względu na istniejący problem z zanieczyszczeniem środowiska przez słabo i praktycznie niebiodegradowalne chelaty ciągle poszukuje się nowych substancji, które mogłyby w przyszłości stać się zamiennikiem substancji już istniejących [7-9].

W ostatnich latach na rynek zostały wprowadzone dolistne kompleksy aminokwasowe. Związki te nazywane są stymulatorami lub środkami antystresowymi. W Polsce takie preparaty stosuje się po okresie zimowym, suszy czy powodziach w celu zniwelowania skutków stresu rośliny. W krajach zachodnioeuropejskich stosowane są w normalnym cyklu upraw. Tak jak w przypadku dodatków paszowych stosuje się aminokwasy bioaktywne, pochodzące z hydrolizy białek (forma L). Przewidywalność chelatów aminokwasowych w nawożeniu dolistnym jest bliska 100%. Zastosowanie ich pozwala korzystnie wpłynąć na procesy biochemiczne (prekursory do syntezy fitohormonów) i metaboliczne roślin. Jako ligandy aminokwasowe najczęściej stosuje się: tryptofan, metioninę, glicynę, kwas glutaminowy, prolinę oraz lizynę [10-12].

Metodyka badań

W celu określenia wpływu czasu reakcji na stopień skompleksowania jonów mikroelementów wykonano szereg eksperymentów. Do badań wybrano cynk, który jest jednym z najistotniejszych mikroelementów biorących udział w procesach biochemicznych rośliny. Mikroelement był wprowadzany do układu w postaci soli heptahydratu siarczanu(VI) cynku, prod. POCh. Zastosowano dwa ligandy: z grupy substancji aminopolikarboksyłowych oraz ligand pochodzenia naturalnego. Ligand syntetyczny wprowadzano do układu w postaci soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), prod. POCh Gliwice, oraz *L*-lizyny, prod. Sigma-Aldrich.

Wpływ czasu reakcji metal-ligand na stopień skompleksowania mikroelementu badano, wykorzystując metodę woltamperometrii pulsowej różnicowej.

Stopień skompleksowania jonów cynku(II) został wyznaczony metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej. Metoda ta polega na pomiarze natężenia prądu płynącego przez badaną próbkę podczas elektrolizy w zależności od liniowo zmieniającego się potencjału. Pomiarzy wykonano były aparatem firmy Eco Chemie: AUTOLAB PGSTST 12 z oprogramowaniem GPES. Zastosowano elektrodę rtęciową nr 663 VA Stand firmy Methrom, pracującą w trybie SMDE (*Static Mercury Drop Electrode*). Elektroda odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, a elektrodą pomocniczą elektroda z węgla szklatego. Eksperymenty powtarzano trzy razy, a dla wyników obliczono średnią arytmetyczną. W tabeli 1 zamieszczono szczegółowe parametry aparaturowe stosowane w metodzie analitycznej.

Tabela 1
Wartość wielkości stosowanych podczas analizy woltamperometrycznej zawartości jonów cynku

The value of the voltammetric analysis used when the content of zinc ions

Table 1

Wielkość	Wartość danej wielkości
Rozmiar kropli rtęci	0,25 mm ²
Wartość potencjału skokowego	0,00495 V
Wartość amplitudy modulacji	0,00255 V
Czas modulacji	0,05 s
Czas ustalenia równowagi	5 s
Wartość potencjału depozycji	1,3 V
Czas depozycji	60 s
Zakres potencjału dla jonów Zn ²⁺	od -1,2 do -0,7 V

Badania prowadzono w środowisku wodnym w obecności elektrolitów podstawowych. Pomiarzy stopnia skompleksowania jonów cynku wykonywane były w obecności 0,1 mol/dm³ KCl przy pH równym 7. Do badań wybrano ligandy: syntetyczny ligand EDTA oraz ligand pochodzenia naturalnego *L*-lizynę. Zastosowano różne czasy reakcji: 5, 10, 15 oraz 20 minut.

Badaną próbkę o pojemności 25 cm³, zawierającą jony cynku, ligand chelatujący oraz elektrolit podstawowy, umieszczono w naczynku pomiarowym i poddano odtlenieniu z jednoczesnym mieszaniem w czasie 5 minut. Z otrzymanych woltamperogramów odczytano potencjał redukcji jonów metali [V] oraz wysokość sygnału.

Stężenie mikroelementu wyznaczono na podstawie wysokości sygnału natężenia prądu. Otrzymane sygnały są proporcjonalne do stężenia jonów w roztworze. Skompleksowany jon mikroelementu jest elektrycznie obojętny. Stopień skompleksowania obliczono z różnicy stężeń mikroelementu przed i po reakcji chelatacji.

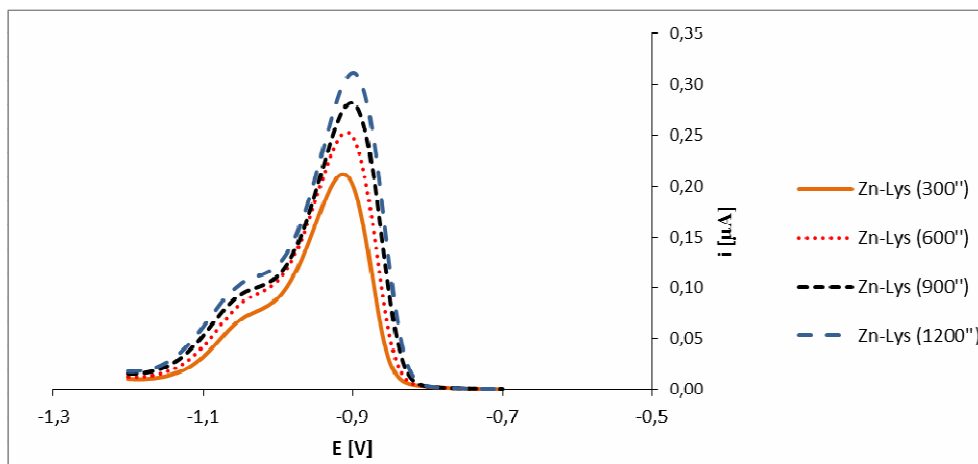
Do obliczenia stopnia skompleksowania zastosowano wzór:

$$X = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right)$$

gdzie: X - stopień skompleksowania jonów cynku [%], C_0 - stężenie jonów cynku w próbce zerowej [mol/dm^3], C - stężenie niezwiązanych jonów cynku [mol/dm^3].

Omówienie wyników badań

Rysunek 1 przedstawia woltamperogram jonów cynku skompleksowanych przez *L*-lizynę przy różnym czasie reakcji. Zastosowano 4 różne czasy: 5, 10, 15 i 20 minut. Na podstawie wysokości sygnału określono stężenie jonów cynku w każdym z układów, a także obliczono stopień skompleksowania.



Rys. 1. Woltamperogram kompleksu cynk-lizyna dla różnych czasów reakcji

Fig. 1. Voltamperogram of zinc and *L*-lysine complex in different reaction time

Tabela 2

Wpływ czasu reakcji na stopień skompleksowania jonów cynku przez *L*-lizynę oraz EDTA

Table 2

Effect of reaction time the degree of complexation of zinc ions by *L*-lysine and EDTA

Czas [min]	Stopień skompleksowania jonów cynku [%]	
	Zn-Lys	Zn-EDTA
5	33,33	98,51
10	30,92	99,23
15	29,05	~100
20	21,71	~100

Analogicznie, w tych samych warunkach wykonano eksperymenty dla substancji kompleksującej należącej do grupy aminopolikarboksylowych: sól disodowa kwasu etylenodiaminopolikarboksylowego. Porównanie wyników dla obu substancji kompleksujących zamieszczono w tabeli 2.

Wnioski

Na podstawie interpretacji otrzymanych woltamperogramów można określić stopień skompleksowania jonów cynku. W przypadku substancji syntetycznej przy stosunku molowym metal-ligand równym 1:1 zostały spełnione warunki określone w Rozporządzeniu (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów. W przypadku substancji naturalnej wymagania te nie zostały spełnione. Prawdopodobnie zastosowanie innych warunków reakcji będzie miało wpływ na powstanie stabilniejszego kompleksu charakteryzującego się większym stopniem skompleksowania.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że zwiększenie czasu reakcji cynku z solą disodową kwasu etylenodiaminopolikarboksylowego powoduje zwiększenie stopnia skompleksowania w nieznacznym stopniu. W przypadku układu zawierającego jony cynku oraz aminokwas zwiększenie czasu reakcji powoduje nieznaczne obniżenie stopnia skompleksowania.

Rezultaty przeprowadzonych badań wskazują, że czas reakcji jonów cynku z nawozową substancją chelatującą w nieznacznym stopniu wpływa na stopień skompleksowania. Obecnie, wykorzystując otrzymane wyniki, realizowane są dalsze badania nad zwiększeniem stopnia skompleksowania poprzez zmianę warunków prowadzenia reakcji chelatacji.

Literatura

- [1] Hoffmann J, Hoffmann K. Nawozy mikroelementowe, *Przem Chem.* 2006;8-9:827-830.
- [2] Czuba R. Nawożenie mineralne roślin uprawnych. Police: Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.; 1996.
- [3] Clemens DF, Whitehurst BM, Whitehurst GB. Chelates in agriculture. *Fert Res.* 1990;25:127-131.
- [4] Alxerez JM, Obrador A, Rico MI. Effects of chelated zinc, soluble and coated fertilizers, on soil zinc status and zinc nutrition of maize. *Communications in Soil Sci Plant Analysis.* 1996;27:7-19. DOI: 10.1080/00103629609369539.
- [5] Meers E, Ruttens A, Hopgood MJ, Samson D, Tac FMG. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere.* 2005;58:1011-1022.
- [6] Wreesmann C.T.J., Bugter M.H.J., Fertilizers and chelated micronutrients, *Agro Food Industry Hi-Tech*, 2, 1998, 25-26.
- [7] Borowiec M, Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. Biodegradation of selected substances used in liquid fertilizers as an element of Life Cycle Assessment. *Pol J Chem Technol.* 2009;11:1-3. DOI: 10.2478/v10026-009-0001-6.
- [8] Xue HB, Sigg L. Zinc speciation in lake waters and its determination by ligand exchange with EDTA and differential pulse anodic stripping voltammetry. *Anal Chem Acta.* 1994;284:505-515. DOI: 10.1016/0003-2670(94)85057-7.
- [9] Villen M, Garcia-Arsuaga A, Lucena JJ. Potential use of biodegradable chelate N-(1,2-Dicarboxyethyl)-d,l-aspartic acid/Fe³⁺ as an Fe fertilizer. *J Agric Food Chem.* 2007;55:402-407. DOI: 10.1021/jf062471w.
- [10] Babik J. Ocena przydatności nawozów do produkcji warzywniczej. Puławy: Raporty PIB, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy; 2006.
- [11] Czech A, Grela E. Wpływ dodatków chelatów mineralnych w mieszankach dla rosnących świń na wzrost i składniki krwi. *Sectio EE, Lublin: Akademia Rolnicza w Lublinie*; 2006.
- [12] Kołodziejczyk A. Przemysłowa produkcja aminokwasów. *Przem Chem.* 2005;2:84-91.

EFFECT OF REACTION TIME TO RECEIVE FERTILIZER CHELATES

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: In the last two decades of particular importance in micronutrient fertilizers industry gained the chelates. Chelate structure minimizes the influence of external factors and micronutrients stabilizes a wide range of pH. Their use allows an optimal complement deficiency of micronutrients. Adapting the nutrient content to the needs of plants can reduce the negative impact on the environment. They can be applied either to the soil, and foliar application. They are produced in the form of a liquid or finely crystalline. In the European Union are set chelating agents used as additives to liquid fertilizers. These synthetic compounds belonging to the group aminopolycarboxylic compounds (APCAs) which form stable water-soluble complexes. APCAs form a chelate with trace elements in a molar ratio of 1:1. The most commonly used component is the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The Regulation of the European Parliament and Council Regulation EC No 2003/2003 of 13 October 2003, there are requirements for the chelates used in agriculture. Within these conditions, the degree of complexation of the micro should be at least 80% of the declared, soluble in water, the total metal content. Download time micronutrient by the plant in the soil environment should correspond to the period of degradability. Too low degree of biodegradation may adversely affect the environment, causing remobilization heavy metals from bottom sediments and lead to phytotoxic complexes. Formal requirements resulted in the continued search for new chelating agents, and improve the technologies used. The aim of the study was to determine the degree of complexation of the selected ion trace element of a chelating substance at different reaction time. Using molar ratio of metal to ligand 1:1. The degree of complexation was determined by differential pulse voltammetry. These studies will determine the optimal reaction time micronutrients complexation by chelating agents commonly used in the fertilizer industry.

Keywords: chelate, micronutrients, liquid fertilizers