

Ewelina KLEM-MARCINIAK<sup>1</sup>, Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Maciej KANIEWSKI<sup>1</sup>  
i Józef HOFFMANN<sup>1</sup>

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WYBRANYCH CHELATÓW NAWOZOWYCH

### PHISICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SELECTED FERTILIZER CHELATES

**Abstrakt:** Wzrost liczby ludności spowodował zwiększenie areалу pól uprawnych, wprowadzenie nowych gatunków roślin, a także zubożenie gleb, co doprowadziło do rozwoju przemysłu nawozów makro- i mikroelementowych. Mikroelementy podawane w postaci chelatów charakteryzują się większym pobieraniem zastosowanego składnika, ułatwiają ich przemieszczanie się w roślinie, przez co charakteryzują się szybszym i skuteczniejszym działaniem, nawet w warunkach ograniczonej wilgotności. Struktura kleszczowa, którą tworzą, zapewnia trwałość oraz stabilizację mikroelementu. W Rozporządzeniu nawozowym opisano 13 związków należących do związków aminopolikarboksyłowych (APCAs). Ligand z grupy APCA reaguje z mikroelementami w stosunku molowym 1:1, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, stabilizuje mikroelement w szerokim zakresie pH oraz zapewnia wysoki stopień skompleksowania. Nawozy takiego typu są 2-5 razy efektywniejsze niż nieorganiczne sole siarczanowe. Wysoki stopień pobrania składnika pokarmowego pozwala zmniejszyć dawkowanie nawozów, co minimalizują także niekorzystne wpływy na środowisko. Zastosowanie chelatów umożliwia stworzenie preparatu zawierającego jeden lub kilka składników występujących w małej ilości w roztworze glebowym. Celem pracy jest analiza właściwości fizykochemicznych wybranych chelatów stosowanych w przemyśle nawozowym.

**Słowa kluczowe:** chelaty, mikroelementy, nawóz, kompleksy cynku

### Wprowadzenie

Wielość i jakość plonów uzależniona jest od dostępności makro- i mikroelementów. Mikroskładniki pobierane są w niewielkich ilościach, na powierzchni 1 ha od kilku do kilkaset gramów. Na ilość przyswajalnych mikroelementów wpływa szereg czynników, takich jak: pH gleby, zawartości próchnicy oraz części ilastych, gatunek oraz wiek rośliny, a także zawartość rozpuszczalnych, przyswajalnych mikropierwiastków. Preparaty nawozowe produkowane są na bazie sześciu mikroskładników, do których zaliczamy żelazo, cynk, miedź, bor, molibden oraz mangan. W celu zapewnienia efektywności stosowania nawozów oraz zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko konieczne jest, by wytwarzane nawozy charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami fizykochemicznymi. Wśród nawozów mikroelementowych wyróżniamy:

- stałe nawozy makroelementowe z dodatkiem soli mikroelementowych,
- nawozy płynne,
- chelaty nawozowe,
- szkliwa nawozowe,
- mikronawozy specjalne [1].

---

<sup>1</sup>Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, fax 71 328 04 25, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl  
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Chelaty nawozowe cechują się trwałością oraz stabilizują mikroelement w szerokim zakresie pH. Ligandy syntetyczne zatwierdzone przez Parlament Europejski należą do grupy związków aminopolikarboksylowych (APCA) (tab. 1). Związki te reagują z mikroelementami w stosunku molowym metal : ligand 1 : 1, są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Do ligandów o właściwościach chelatujących zatwierdzonych przez Unię Europejską zaliczane są ligninosulfoniany [2].

Nadal poszukuje się nowych substancji, które kompleksowałyby mikroelement w stopniu co najmniej 80%, a także nie miały negatywnego wpływu na środowisko. Wysoki stopień biodegradacji oraz właściwości chelatujące są najistotniejszymi kryteriami [3].

Tabela 1

Substancje chelatujące stosowane do celów nawozowych [4, 5]

Table 1

Fertilizers chelating agents [4, 5]

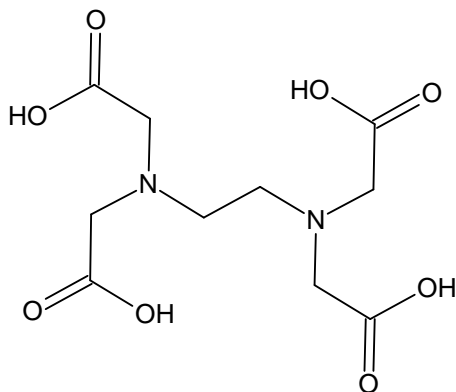
Lp.	Kwasy lub ich sole sodowe, potasowe bądź amonowe	Skrót	Wzór sumaryczny
1	kwasy etylenodiaminotetraoctowy	EDTA	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
2	kwasy 2-hydroksyetylenodiaminotrioctowy	HEEDTA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
3	kwasy dietylenotriaminopentaoctowy	DTPA	$C_{14}H_{25}O_{10}N_5$
4	kwasy [o,o]: etylenodiamino-di[(orto-hydroksyfenylo)octowy]	[o,o] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
5	kwasy [o,p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksyfenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksyfenylo)octowy]	[o,p] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
6	kwasy [o,o]: etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksymetylofenylo)octowy]	[o,o] EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
7	kwasy [o,p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksymetylofenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksymetylofenylo)octowy]	[o,p] EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
8	kwasy etylenodiamino-N,N'-di[(5-karboksy-2-hydroksyfenylo)octowy]	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
9	kwasy etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] oraz produkty jego kondensacji	EDDHSA	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2+n*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$
10	kwasy iminodibursztynowy	IDHA	$C_8H_{11}O_8N$
11	kwasy N,N'-di(2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino-N,N'-dioctowy	HBED	$C_{20}H_{24}N_2O_6$

Ligandy APCA, dzięki swoim właściwościom, znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, takich jak: produkcja papieru, środków czyszczących, w gospodarstwach domowych, w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym, w produkcji agrochemikaliów, w uzdatnianiu wody, w przemyśle fotograficznym, tekstylnym i spożywczym, w obróbce metalu i wielu innych. Poniżej scharakteryzowano kilka z chelatów: EDTA, EDDHA, HBED oraz IDHA.

### EDTA

Kwasy etylenodiaminotetraoctowy (rys. 1) lub jego sól to najczęściej stosowane substancje ze wszystkich związków chelatujących. Sól jest stosowana do produkcji detergentów, papieru, agrochemikaliów, kosmetyków, leków, jedzenia, w fotografii, w procesie uzdatnianiu wody i innych. Badania wykazują, że jej wysokie stężenie występuje w glebie nawet po 15 latach, co może prowadzić do eutrofizacji wód,

remobilizacji metali ciężkich z osadów dennych i rzecznych, a w konsekwencji występowania metali ciężkich w łańcuchu pokarmowym [6, 7].

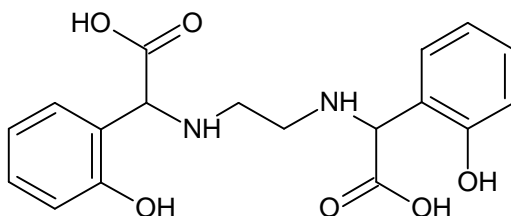


Rys. 1. Wzór strukturalny EDTA

Fig. 1. Structure of EDTA

### EDDHA

Kwas [*o,o*]: etylenodiamino-di[*orto*-hydroksyfenylo]octowy oraz jego izomer (*orto, para*) lub ich sól stabilizują mikroelement w szerokim zakresie pH (rys. 2). Związki te mogą być stosowane nawet na glebach alkalicznych i wapiennych. Często wykorzystywane są w przypadku występowania chlorozy w celu uzupełnienia niedoboru żelaza. Obecność sześciu miejsc wiążących (2 donory na grupie fenolowej, 2 donory na grupach aminowych oraz 2 na grupach karboksylowych) powoduje szczególnie dużą trwałość takich chelatów. EDDHA stabilizuje mikroelement w pH od 3,5 do 8,5. Jest to bardzo ważne w przypadku jonów Fe(III). Wartość stałej trwałości z tymi jonami jest równa  $\sim 10^{35}$ . Obecność dwóch chiralnych atomów węgla powoduje występowanie dwóch izomerów chelatu: *meso* oraz *rac*, które charakteryzują się innymi stałymi trwałości. Przemysłowa synteza ligandu EDDHA prowadzi do powstania mieszaniny izomerów: (*orto, orto*), (*orto, para*) oraz (*para, para*). Izomer *para, para* ze względu na przeszkodę steryczną nie chelatuje jonów żelaza [8-10].

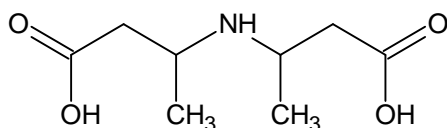


Rys. 2. Wzór strukturalny (*orto, orto*) EDDHA

Fig. 2. Structure of (*ortho, ortho*) EDDHA

### IDHA

Kwas iminodibursztynowy lub jego sól ma wzór strukturalny podobny do powszechnie stosowanego EDTA. IDHA (rys. 3) zawiera tylko 5 grup funkcyjnych, które stanowią miejsca wiążące. Stałe trwałości, utworzonych przez IDHA chelatów, są trochę mniejsze niż w przypadku EDTA, HBED czy EDDHA, jednak wyniki pokazują, że sposób uzupełniania niedoboru jest równie efektywny jak w przypadku pozostałych ligandów. Należy do chelatów całkowicie biodegradowalnych, przez co nie wpływa negatywnie na środowisko [11].

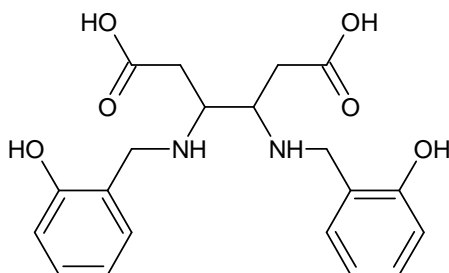


Rys. 3. Wzór strukturalny IDHA

Fig. 3. Structure of IDHA

### HBED

Kwas *N,N'*-di(2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino-*N,N'*-dioctowy) lub jego sól tworzy chelaty charakteryzujące się wysoką trwałością w szerokim zakresie pH. Obecność dwóch grup fenolowych wpływa na zwiększoną trwałość chelatu. Stała trwałości chelatu Fe(III)-HBED jest równa  $\sim 10^{39}$  [12].



Rys. 4. Wzór strukturalny HBED

Fig. 4. Structure of HBED

### Metodyka badań

W celu określenia właściwości kompleksujących wybranych ligandów, na podstawie wykonanych analiz, obliczono stopień skompleksowania jonów cynku. 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 cztery ligandy z grupy substancji aminopolikarboksyłowych: ligand syntetyczny w postaci soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (prod. POCh), sól sodową kwasu iminodibursztynowy (prod.

ADOB), kwas *N,N'*-di(2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino-*N,N'*-dioctowy) (prod. ADOB), kwas [*o,o*]: etylenodiamino-di[(*orto*-hydroksyfenylo)octowy] (zsyntezowany w Zakładzie Technologii i Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej) [13].

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 wykonane 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 szklitego. Eksperymenty powtarzano trzy razy, a dla wyników obliczono średnią arytmetyczną. W tabeli 2 zamieszczono szczegółowe parametry aparaturowe stosowane w metodyce analitycznej.

Tabela 2  
Wartość wielkości stosowanych podczas analizy woltamperometrycznej zawartości jonów cynku

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

Table 2

Wielkość	Wartość danej wielkości
Rozmiar kropli rtęci	0,25 mm <sup>2</sup>
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 <sup>2+</sup>	od -1,2 do -0,7 V

Badania prowadzono w środowisku wodnym w obecności elektrolitów podstawowych. Pomiarzy stopnia skompleksowania jonów cynku wykonywano w obecności 0,1 mol/dm<sup>3</sup> KCl przy pH równym 7.

Badaną próbkę o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, 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*<sub>0</sub> - stężenie jonów cynku w próbce zerowej [mol/dm<sup>3</sup>], *C* - stężenie niezwiązanych jonów cynku [mol/dm<sup>3</sup>].

Gęstość oraz pH zmierzono tradycyjnymi metodami.

## Analiza wyników

### EDTA

EDTA najczęściej do celów przemysłowych stosowany jest w postaci 35% roztworu soli sodowej. Roztwór ma żółty kolor, a jego pH jest równe około 10,5.

### EDDHA

EDDHA najczęściej używany jest w postaci soli sodowej. Stosowany jest jak jasnożółte drobnokrystaliczne ciało stałe. Dobrze rozpuszczalny w alkoholach polihydroksylowych. Rozpuszczalność zwiększa także dodatek mocznika. Odczyn roztworu EDDHA jest zasadowy.

### IDHA

Do celów przemysłowych najczęściej stosowany jest wodny 33-35% roztwór soli sodowej. Roztwór ten ma kolor jasnożółty. Wartość pH jest równa około 10,9, a jego gęstość wynosi 1,33 kg/dm<sup>3</sup>.

### HBED

Do celów przemysłowych stosowany jest ligand w postaci stałej. Jest to drobnokrystaliczna biała substancja. HBED rozpuszczalne jest w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak etanol i DMSO. Odczyn roztworu jest kwaśny. Wartość pH roztworu zależy od stężenia związku.

W tabeli 3 przedstawiono otrzymane wyniki skompleksowania jonów cynku ligandami z grupy APCA. Jony cynku zostały skompleksowane w 100% przez ligandy EDDHA i HBED. Oba chelatory zawierają w swej strukturze pierścienie fenolowe, które stabilizują chelat i wpływają na właściwości kompleksotwórcze. Najczęściej stosowany ligand w wielu gałęziach przemysłu - EDTA skompleksował jony cynku w 92%. Biodegradowalny ligand IDHA skompleksował jony cynku w 89%.

Stopień skompleksowania jonów cynku przez ligandy z grupy APCA

Tabela 3

The degree of complexed zinc ions by ligands from the APCA group

Table 3

Ligand	Stopień skompleksowania jonów cynku [%]
EDTA	92
EDDHA	~100
HBED	~100
IDHA	89

## Wnioski

Analizowano właściwości fizyczne oraz stopień skompleksowania wybranych ligandów o właściwościach chelatujących (EDTA, IDHA, EDDHA oraz HBED). Każda z analizowanych substancji spełnia warunki Rozporządzenia Europejskiego dotyczącego nawozów. Należące do grupy związków aminopolikarbosylowych ligandy reagują z jonami

mikroelementów w stosunku molowym 1:1. Najwyższym stopniem skompleksowania cechują się EDDHA oraz HBED. Obie substancje dzięki obecności grup fenolowych posiadają dobre właściwości kompleksujące.

### Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. Z-0314 0401/0261/16-W-3/Z-14.

### Literatura

- [1] Hoffmann J, Hoffmann K. *Przem Chem.* 2006;85(8-9):827-830.
- [2] Lucena JJ, Gárate A, Villén M. *J Plant Nutr Soil Sci.* 2010;173:900-906. DOI: 10.1002/jpln.200900154.
- [3] Kołodyńska D. *Desalination Water Treat.* 2010;16(1-3):146-155. DOI: 10.5004/dwt.2010.1050.
- [4] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 14 June 2012 relating to fertilisers. (Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 14 czerwca 2012 r. w sprawie nawozów). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/En/TXT/PDF/?uri=CELEX:02003R2003-20130607&rid=2>.
- [5] Shuman LM. *J Crop Prod.* 1998;1-2:165-195. DOI: 10.1300/J144v01n02\_07.
- [6] Oviedo C, Rodríguez J. *Quim Nova.* 2003;26(6):901-905. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600020.
- [7] Villean M, Garcia-Arsuaga A, Lucena JJ. *J Agric Food Chem.* 2007;55:402-407. DOI: 10.1021/jf062471w.
- [8] Medawar G, Srour G, El Azzi D. *Frontiers Life Sci.* 2016;9(3):182-189. DOI: 10.1080/21553769.2016.1193828.
- [9] Lopez-Rayó S, Hernandez D, Lucena JJ. *J Agric Food Chem.* 2010;58:7908-7914. DOI: 10.1021/jf100994s.
- [10] Yunta F, Garciaa-Marco S, Lucena JJ. *J Agric Food Chem.* 2003;51:5391-5399.
- [11] Lucena JJ, Sentís JA, Villén M, Lao T, Pérez-Sáez M. *Agron J.* 2007;100:813-818. DOI: 10.2134/agronj2007.0257.
- [12] Lopez-Rayó S, Hernandez D, Lucena JJ. *J Agric Food Chem.* 2009;57:8504-8513. DOI: 10.1021/jf9019147.
- [13] Klem-Marciniak E, Olszewski T, Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Popławski D. *Proc. of ECOpole.* 2016;10:165-173. DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)019.

## PHISICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SELECTED FERTILIZER CHELATES

Department of Technology and Chemical Processes, Faculty of Chemistry  
Wroclaw University of Science and Technology

**Abstract:** Causes of population growth include increasing the area of arable land, the introduction of new species of plants and soil depletion, which led to the development of the fertilizer industry macro- and micronutrients. Micronutrients in the form of chelates have a greater collection trace element, facilitate the movement of the plant, which are characterized by faster and more efficient operation, even under conditions of reduced humidity. The tick structure which is formed provides durability and stabilization of the micronutrient. The Regulation of the European Parliament and of the Council EC No 2003/2003 of 13 October 2003 is described 13 compounds belonging to the aminopolycarboxylic group (APCAs). Ligand from the group APCA reacts with trace elements in a molar ratio of 1:1, is highly soluble in water, stabilized trace element in a wide range of pH and a high degree of complexation. This type of fertilizer are 2-5 times more efficient than inorganic sulfate salts. The high degree of nutrients uptake can reduce the dosage of fertilizers, which minimize the adverse effects on the environment. The use of chelates allows the creation of a preparation comprising one or more microelements occurring deficiency. The aim of the study is to analyze the physicochemical properties of selected chelates used in the fertilizer industry.

**Keywords:** chelate, micronutrients, fertilizer, zinc complexes