

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**WYDZIAŁ CHEMICZNY**

**KATEDRA CHEMII ORGANICZNEJ, BIOORGANICZNEJ  
I BIOTECHNOLOGII**

**Mgr inż. Ryszard Grzesik**

**Kierunek: Technologia Chemiczna**

**Dyscyplina: Inżynieria Chemiczna**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Innowacyjne chelaty do celów nawozowych**

**PROMOTOR: Dr hab. inż. Nikodem Kuźnik Prof. Pol. Śl.**

**Opiekun Pomocniczy: Dr Ewa Pankalla**

**GLIWICE 2023**

*Podziękowania:*

*W pierwszej kolejności chciałbym podziękować dr hab. inż. Nikodemowi Kuźnikowi Prof. Pol. Śl., za wsparcie, które mi okazał od momentu rozpoczęcia naszej współpracy podczas realizacji grantowego projektu z dofinansowaniem unijnym w ramach programu Innochem. Podczas realizacji prac okazało się, że możliwe będzie wykonanie doktoratu wdrożeniowego pod skrzydłami Dr Kuźnika jako promotora. Dziękuję za okazane mi wsparcie podczas realizacji badań.*

*Zdecydowanie nie był to łatwy okres. Czas doktoratu najeżony był wieloma wydarzeniami zarówno osobistymi (narodziny dwójki dzieci, śmierć bliskich) jak i szeroko rozumianą Pandemią COVID-19, która opóźniła realizację części zadań badawczych. Pomimo wielu zawirowań Dr Kuźnik zawsze służył pomocą i radą za co niezmiernie mu dziękuję.*

*Chciałbym również podziękować Dr Karolowi Erfurtowi za wykonanie badań MS, które pomogły w sprawdzeniu hipotez badawczych.*

*Dziękuję moim przełożonym z Departamentu Rozwoju Grupy Azoty ZAK S.A. za możliwość uczestniczenia w doktoracie wdrożeniowym i pomoc przy kwestiach związanych z planowaniem prac.*

*Szczególne podziękowania należą się Dr Ewie Pankalli poprzedniej Dyrektorki Departamentu jak i również obecnej Dyrektorki: Dr Urszuli Dorosz - notabene pierwszemu Doktorowi nadanemu w trybie wdrożeniowym w Grupie Azoty ZAK S.A.*

*Bardzo dziękuję poszczególnym kierowniczkom laboratoriów za udostępnienie aparatury pomiarowej niezbędnej do wykonania badań.*

*W końcu chciałbym podziękować mojej rodzinie za wsparcie zwłaszcza mojej żonie Sandrze Grzesik, za cierpliwość i odciążenie w obowiązkach opieki nad naszymi dziećmi w trakcie realizacji doktoratu.*

**Spis treści**

Wykaz skrótów i symboli:.....	4
Cel rozprawy doktorskiej.....	5
I. Część literaturowa – część jawna .....	7
I.1. Bieżące trendy produkcji rolnej .....	7
I.2. Grupa Azoty ZAK SA i jej produkty .....	8
I.2.1. Saletrzone nawozy stałe i aspekty dodatku mikrośladników .....	9
I.2.2. Zagrozenia związane z bezpieczenstwem stosowania dodatkow nawozowych .....	10
I.2.3. Azotowe nawozy ciekłe i aspekty dozowania mikrośladników .....	13
I.3. Nawozenie mikroelementami ,, .....	15
I.3.1. Mikrośladniki pokarmowe, charakterystyka oraz objawy niedoboru .....	16
I.3.2. Wplyw czynnikow na nawozenie mikroelementami .....	19
I.4. Chelaty .....	23
I.4.1. Podzial chelatow z uwagi na ich donorowosc.....	23
I.4.2. Trwalosc zwiazkow kompleksowych w roztworach wodnych .....	25
I.4.4. Zastosowania chelatow .....	26
I.4.5. Najwazniejsze grupy czasteczek chelatujacych .....	28
I.4.5.1. Chelaty kwasow karboksylowych .....	28
I.4.5.2. Aminochelaty.....	30
I.4.5.3. APCA – kwasy aminopolikarboksylowe.....	32
I.4.5.3.1. Związki APCA nie-biodegradowalne.....	33
I.4.5.3.2. Związki APCA biodegradowalne.....	35
I.4.5.4. Inne substancje chelatujace .....	37
I.4.5.4.1. Kwasy humusowe .....	37
I.4.5.4.2. Chelaty ligninosulfonowe .....	38
I.4.5.4.3. Chelaty cukrowe .....	39
I.4.6. Reakcje i procesy zachodzace podczas syntezy chelatow cukrowo-aminokwasowych .....	42
I.4.7. Legislacyjne mozliwosci stosowania chelatow do celow nawozowych:.....	45
Podsumowanie czesci tajnej.....	47
Dorobek naukowy doktoranta .....	48
Wykaz rysunkow: .....	52
Wykaz tabel.....	52
Bibliografia .....	53

**Wykaz skrótów i symboli:**

<b>ALA</b>	- Kwas $\alpha$ -liponowy
<b>ANFO</b>	- Improwizowany materiał wybuchowy (mieszanka azotanu(V) amonu oraz węglowodorów)
<b>APCA</b>	- Kwasy aminopolikarboksylowe
<b>BFCA</b>	- Dwufunkcyjne związki chelatujące
<b>CAGR</b>	- Średnia roczna stopa wzrostu
<b>DMSA</b>	- kwas 2,3-dimerkaptobursztynowy
<b>DMPS</b>	- Kwas 2,3-dimerkapto-propanosulfonowy
<b>DOTA</b>	- Kwas cyklododekano-1,4,7,10-tetraaza-1,4,7,10-tetraoctowy
<b>DTPA</b>	- Kwas dietylenotriaminopentaoctowy
<b>DSC</b>	- Skaningowa kalorymetria różnicowa
<b>EDDCHA</b>	- Kwas etylenodiamino-N,N'-di [(5-karboksy-2-hydroksyfenylo)octowy]
<b>EDDHA</b>	- Kwas etylenodiamino-N,N-(dihydroksyfenylooctowy)
<b>EDDHMA</b>	- Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksymetylofenylo) octowy]
<b>EDDS</b>	- Kwas etylenodiamino-N,N'-dibursztynowy
<b>EDTA</b>	- Kwas etylenodiaminotetraoctowy
<b>EDXRF</b>	- Spektrometria rentgenofluorescencyjna z dyspersją energii
<b>GLDA</b>	- Kwas N,N-bis(karboksymetylo)-glutaminowy
<b>HBED</b>	- Kwas N,N'-di[(2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino-N,N'-dioctowy]
<b>HEEDTA</b>	- Kwas hydroksyetylenodiaminotrójoctowy
<b>HGA</b>	- Kwas heptaglukonowy
<b>HPLC</b>	- Wysokosprawnościowa chromatografia cieczowa
<b>IDA</b>	- Kwas iminodioctowy
<b>IDHA</b>	- Kwas iminodibursztynowy
<b>MGDA</b>	- Kwas metyloglicynodioctowy
<b>MS</b>	- Spektrometria Mas
<b>NMR</b>	- Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
<b>NOTA</b>	- Kwas cyklononano-1,4,7-triaza-1,4,7-trioctowy
<b>NTA</b>	- Kwas nitrylotrioctowy
<b>RSM</b>	- Roztwór Saletrzano-Mocznikowy
<b>TETA</b>	- Kwas cyklotetradekano-1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetraoctowy
<b>TOC</b>	- Całkowity Węgiel Organiczny
<b>TRITA</b>	- Kwas cyklotridekano-1,4,7,10-tetraaza-1,4,7,10-tetraoctowy
<b>UV-Vis</b>	- Spektroskopia świetlna promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego, bliskiego ultrafioletu i bliskiej podczerwieni
<b>XRF</b>	- Spektrometria rentgenofluorescencyjna

### **Cel rozprawy doktorskiej**

Głównym celem doktoratu wdrożeniowego jest poszerzenie portfolio Spółki o kolejne nawozy specjalistyczne, co jest zgodne ze Strategią Grupy Azoty S.A. i dotychczas prowadzonymi projektami B+R. Bazując na dostępnym w Grupie Azoty ZAK S.A. produkcie RSM<sup>®</sup>, doktorat zakłada znaczne rozszerzenie portfolio produktowego o RSM<sup>®</sup> z zawartością mikroskładników w formach chelatowanych. Dodatkowo rozpatrywane będą możliwości wzbogacenia nawozów stałych o mikroelementy w formach chelatowanych. Nawozem referencyjnym dla próbek stałych był nawóz saletrzany Salmag<sup>®</sup> produkowany w Grupie Azoty ZAK S.A.

W ostatnich latach prowadzony był projekt z dofinansowaniem unijnym w trakcie, którego powstało kilka innowacyjnych chelatów mikroelementowych (związki chelatowe i kompleksowe następujących pierwiastków: Fe, Zn, Cu, Mn, Mo) do zastosowania w nawozach stałych i/lub ciekłych. Opracowywane chelaty cechują się biodegradowalnością przewyższającą klasyczne chelatory typu EDTA. Na opracowane rozwiązania zostały udzielone 2 patenty w celu ochrony własności przemysłowej.

W ramach niniejszego doktoratu, zaplanowano opracowanie kolejnych grup innowacyjnych chelatów lub kompleksów łączących w sobie ekonomicznie korzystne warunki otrzymywania oraz stabilne zachowanie się wytworzonych chelatów w matrycy nawozu. Doktorat przewiduje wykorzystanie w przyszłości dostępnej infrastruktury, która ma powstać w oparciu o opracowane w ramach projektu z dofinansowaniem założenia (instalacja do produkcji chelatów).

Prace podzielono na 2 etapy dotyczące dwóch klas związków chelatowych. W pierwszej części prac wyselekcjonowano 6 cząsteczek o charakterze potencjalnie umożliwiającym chelatację, które byłyby ekonomicznie dostępne oraz proste w zastosowaniu zarówno laboratoryjnym jak i przemysłowym. W drugiej części prac dokonano próby syntez 4 cząsteczek składających się z mniejszych komponentów, a produkty syntezy poddano chelatacji metodą „one pot”. W trakcie realizacji doktoratu korzystano z dotychczasowych doświadczeń nabytych podczas realizacji projektu z dofinansowaniem dotyczącego syntez innych związków chelatowych.

Realizowanymi etapami prac były:

- Selekcja potencjalnych cząsteczek do badań chelatacji i syntez wraz z przeglądem literatury oraz analizą czystości patentowej
- Syntezy chelatów cząsteczek podstawowych
- Syntezy ligandów i chelatów cząsteczek złożonych
- Optymalizacja i skalowanie syntez wyselekcjonowanych cząsteczek
- Aplikacja opracowanych dodatków do matryc nawozów ciekłych oraz stałych
- Badania fitotronowe niektórych chelatów i porównanie ich z podstawowymi nośnikami mikroelementów - solami nieorganicznymi

Częstkowe wyniki badań dotyczące badań fitotronowych oraz powlekania nawozów saletrzanych chelatami zaprezentowano w 2 publikacjach naukowych oraz na kilku konferencjach naukowych.

Pracę podzielono na dwie części: część jawną oraz część tajną z uwagi na fakt, że większość danych zawartych w tej części zostało opatrzonych klauzulą „Tajemnica Przedsiębiorstwa”.

Część jawna zawiera wstęp literaturowy dotyczący aplikacji związków mikroelementowych do nawozów azotowych, tematyki nawożenia mikroelementami oraz tematyki związanej z chelatami. Część tajna zawiera analizy rynkowe, analizy dostępności poszczególnych surowców, analizy czystości patentowej, badania laboratoryjne wraz z wnioskami na zakończenie każdego z etapów. Kolejne etapy prac badawczych dotyczą doboru i/lub syntez kolejnych ligandów do kompleksowania, sprawdzenia możliwości ich kompleksowania, podstawowej charakterystyki strukturalnej uzyskanych produktów w postaci analiz widmowych. Spośród wszystkich omówionych procesów na drodze selekcji skalowano proces syntezy w skali 500 ml, 1 l oraz 7 l. Dla produktu wytworzonego w największej skali (7 litrów) przedstawiono założenia projektowe do instalacji pilotowej w celu ewentualnego wdrożenia. Wytworzone produkty zostały zaaplikowane do nawozów ciekłych RSM<sup>®</sup> oraz stałych (Salmag<sup>®</sup>) w celu potwierdzenia możliwości aplikacyjnych opracowanych produktów. Wytworzono 15 produktów ciekłych oraz 15 produktów stałych, które poddano analizom fizykochemicznym.

## I. Część literaturowa - część jawna

### I.1. Bieżące trendy produkcji rolnej

Głównym celem produkcji rolnej na świecie jest zabezpieczanie potrzeb żywnościowych społeczeństwa, które systematycznie się powiększa. Podkreśla to znaczenie rolnictwa i hodowli, ponieważ na dzień dzisiejszy jest to jedyny sposób na masową produkcję żywności dla ludzi. Drugim istotnym celem produkcji rolnej może być również produkcja materiałów energetycznych, a więc zarówno biomasy służącej do spalania (wierzba energetyczna topinambur i inne) jak również produkcji biochemikaliów np. etanolu (produkcja z głównie z trzciny cukrowej, kukurydzy) oraz biodiesla (produkcja głównie z rzepaku oraz palm olejowych). Produkcja biopaliw wytwarzanych z produktów produkcji rolnej wzrasta z każdym rokiem.<sup>1</sup>

Bieżące szacunki w zakresie zaludnienia wskazują na to, że ogólna populacja ludności na świecie wzrośnie do 8,5 mld w 2030r i 9,7 mld w 2050r.<sup>2</sup> Z drugiej zaś strony, dysponujemy ograniczonym zasobem jakim są grunty przeznaczane do produkcji żywności, który z uwagi na urbanizację terenów rolnych systematycznie maleje. Zakres generowania nowych gruntów pod uprawę jest znikomy. Dostępna powierzchnia gruntów rolnych zmniejszyła się z powodu erozji gleby, urbanizacji i zanieczyszczenia.<sup>3</sup> W związku z powyższym ilość gruntów rolniczych raczej nie wzrośnie, Kluczowa jest więc intensyfikacja produkcji rolnej na dostępnych arealach. Jest to możliwe dzięki inteligentnemu aplikowaniu nawozów wraz z innymi zaawansowanymi technikami rolniczymi. Ten trend został określony jako nawożenie w rolnictwie zrównoważonym lub nawożenie zrównoważone. Zgodnie z zasadami nawożenia zrównoważonego należy więc optymalizować metody nawożenia, aby dostarczać roślinie tych składników odżywczych, których w danym momencie potrzebuje. Kluczowe w tej kwestii będą mikroelementy oraz biostymulatory, które spowodują korzystniejsze warunki wegetacji roślin jak również ochronę przed szkodnikami i czynnikami chorobotwórczymi.<sup>4</sup>

Kluczowe w tej kwestii pozostają również regulacje prawne, które ze względów środowiskowych są nakładane na producentów rolnych, jako bezpośrednich konsumentów nawozów, limity w zakresie ich stosowania i dostępność ogólnych form jak również biodegradowalność poszczególnych komponentów

W ostatnim czasie duży ciężar jest przykładany do jak najlepszego wykorzystania składników odżywczych. W tym celu do nawozów zawierających mocznik obowiązkowo jest dodawany inhibitor ureazy. Trwają prace nad aplikacją inhibitorów ureazy i nityfikacji do nawozów zawierających azot amidowy oraz azot amonowy (np. RSM® - roztwór saletrano-mocznikowy)<sup>5</sup>. W tym samym celu w wielu ośrodkach naukowych i przemysłowych trwają prace nad biodegradowalnymi otoczkami do nawozów stałych w celu jak najlepszego wykorzystania substancji odżywczych<sup>6, 7</sup>.

Dąży się do zmniejszenia emisji przez rolników oraz emitowanego z pól uprawnych azotu (skutek przemian azotu w glebie). Poprzez wykluczanie niebiodegradowalnych cząsteczek z środków

ochrony roślin oraz środków nawozących i środków wspomagających dąży się do ograniczenia akumulacji w glebie oraz w roślinach substancji balastowych lub toksycznych, mogących mieć negatywny wpływ na środowisko naturalne oraz końcowych odbiorców.

Uruchamiane są programy w celu popularyzacji analiz gleb u indywidualnych rolników<sup>8</sup>. Ma to ogromne znaczenie w kontekście jak najlepszego zaplanowania nawożenia w ujęciu wieloletnim w celu dostarczenia do gleby tych składników, których faktycznie jest w niej najmniej, a są niezbędne do prawidłowej wegetacji uprawianej na niej roślin. Grupa Azoty S.A. prowadzi program: „Grunt to wiedza” w trakcie którego badane są próbki gleby z gospodarstw rolnych. Program jest bezpłatny, a wybranym uczestnikom przeprowadzane są testy pH gleby oraz poziomy zasobności gleby w mikroelementy. W bieżącym roku odbywała się XI edycja programu. Badania gleby realizowane są w akredytowanych laboratoriach Okręgowych Stacji Chemiczno-Rolniczych. Jak dotąd zbadane zostały próbki gleby z ponad 6500 gospodarstw rolnych w Polsce.<sup>9</sup>

Wzrasta zapotrzebowanie na produkty o wysokiej wartości, takie jak świeże owoce, orzechy, warzywa i kawa oraz produkty należące do kategorii tzw. super foods.<sup>10</sup> Zmiany klimatyczne mają duży wpływ na rozwój upraw. Rolnicy mogą zwiększyć plony i rentowność, stosując szklarnie i cenne systemy nawadniające, a także wysoce skuteczne nawozy zawierające wszystkie niezbędne makro i mikroskładniki w przyswajalnej dla roślin formie.

### **I.2. Grupa Azoty ZAK SA i jej produkty<sup>11</sup>**

Grupa Azoty ZAK S.A. produkuje wielkotonażowe nawozy azotowe w tym mocznik (obecnie głównie na cele techniczne oraz do produkcji RSM<sup>®</sup>) oraz nawozy saletrzone. Poprzez nawozy saletrzone należy rozumieć nawozy na bazie azotanu (V) amonu zawierające wypełniacze wapniowo-magnezowe. Nawozy saletrzone dzięki doskonale poznanej i zoptymalizowanej technologii produkcji (granulacja mechaniczna mieszarkowo-bębnowa) na przestrzeni wielu lat uzyskały bardzo dobrą renomę. Doprowadziło to do sytuacji w której Grupa Azoty ZAK S.A. skomercjalizowała swoją technologię produkcji nawozów granulowanych. Na bazie technologii opracowanej w Kędzierzyńskich Zakładach (Grupa Azoty ZAK S.A.) powstały:

- 2 linie produkcyjne w Tarnowskich zakładach Grupy Azoty<sup>12</sup>
- 2 linie produkcyjne w Puławskich zakładach Grupy Azoty<sup>13</sup>
- 1 linia produkcyjna w Węgierskich zakładach Nitrogenmuvék.

Stałymi nawozami handlowymi są następujące nawozy saletrzone:

- Salmag<sup>®</sup> (zawartość azotu 27%)
- ZAKSan<sup>®</sup> (zawartość azotu 32%)
- ZAKSan<sup>®</sup> 33,5 (zawartość azotu 33,5%)
- Salmag z Borem<sup>®</sup> (zawartość azotu 27%)
- Salmag z Siarką<sup>®</sup> (zawartość azotu 27%)
- Salmag<sup>®</sup> 20Mg+ (zawartość azotu 20%)



- Miksal<sup>®</sup> (zawartość azotu 27%); nawóz stanowiący produkt przejściowy

Z produkowanego azotanu(V) amonu oraz mocznika Grupa Azoty ZAK SA produkuje następujące nawozy ciekłe:

- RSM<sup>®</sup> 28 (roztwór saletrzano mocznikowy; zawartość azotu 28%)
- RSM<sup>®</sup> 30 (roztwór saletrzano mocznikowy; zawartość azotu 30%)
- RSM<sup>®</sup> 32 (roztwór saletrzano mocznikowy; zawartość azotu 32%)
- RSMS<sup>®</sup> (roztwór saletrzano mocznikowy z dodatkiem siarczan(VI) amonu; zawartość azotu 26%, zawartość siarki 3%)
- RSMS<sup>®</sup> 28-5 (roztwór saletrzano mocznikowy z dodatkiem tiosiarczanu amonu; zawartość azotu 28%, zawartość siarki 5%)

Oprócz nawozów Grupa Azoty ZAK S.A. jest producentem następujących chemikaliów: amoniaku, kwasu azotowego(V), wody amoniakalnej (marka LIKAM<sup>®</sup>), technicznych roztworów mocznika do celów SCR (marka PulNOX<sup>®</sup>), roztworów mocznika typu Adblue (marka NOXy<sup>®</sup>), alkoholi OXO (n-butanol, izobutanol, 2-etyloheksanol, plastyfikatorów do polichlorku winylu (tereftalan dioktylu - marka OXOVIFLEX<sup>®</sup>) oraz innych plastyfikatorów. Spółka jest również producentem wodoru. Spółka świadczy usługi laboratoryjne. Spółka na terenie zakładu posiada własną elektrociepłownię i w okresie zimowym sprzedaje wyprodukowane ciepło do miejskiej sieci ciepłowniczej.

#### **I.2.1. Saletrzone nawozy stałe i aspekty dodatku mikrośladników**

Wśród produkowanych wielkotonażowych nawozów saletrzonych należy wymienić Salmag<sup>®</sup> zawierający do 27% azotu oraz Saletry o zawartościach azotu przekraczających 28% (Saletra 32% czyli ZAKsan<sup>®</sup> oraz Saletra 33,5% czyli ZAKsan<sup>®</sup> 33,5) Należy wspomnieć, że dla nawozów na bazie azotanu(V) amonu maksymalna zawartość azotu wynikająca ze stechiometrii wynosi 35%. W związku z tym, w przypadku nawozów wysokoazotowych mamy do czynienia ze stosunkowo bogatymi mieszankami. Ponadto Grupa Azoty ZAK S.A. ma w ofercie nawóz zawierający 20% azotu (Salmag<sup>®</sup> 20Mg+)

W przeciągu wielu lat pracy nad rozwojem technologii produkcji nawozów opracowano metody dodatku do nawozów saletrzonych dodatków wzbogacających tradycyjne produkty.

Opracowano nawóz z siarką pochodzącą z anhydrytu i sprzedawany pod marką Salmag z siarką<sup>®</sup>. Pracownicy Grupy Azoty ZAK S.A. są również współautorami technologii produkcji saletrosiarczanu amonu (Saletrosan<sup>®</sup>), sztandarowego produktu Grupy Azoty S.A. (Tarnów)

Sprzedawany jest również Salmag z Borem<sup>®</sup>, który powstaje w wyniku dodatku do formulacji kwasu borowego.

Do upraw leśnych Grupa Azoty ZAK S.A. sprzedaje Salmag Forest<sup>®</sup> - nawóz o zwiększonej klasie ziarnowej służący do nawożenia lasów za pomocą dozowników zamontowanych na helikopterach.

Klasyczne nawozy saletrzone produkowane technologią granulacji mechanicznej zawierają następujące składniki:

- Azotan(V) amonu pochodzący z procesu neutralizacji (reakcja amoniaku z kwasem azotowym (V))
- Mąka dolomitowa pochodząca z operacji mielenia zakupionego kamienia dolomitowego. Aby uzyskać wysoką jakość produktów używa się dolomitów ze starannie wyselekcjonowanych złóż.
- Siarczan(VI) amonu stanowiący niewielki dodatek poprawiający właściwości technologiczne pulpy powstającej w reakcji amoniaku z kwasem siarkowym (VI).<sup>14</sup>

Amoniak oraz kwas azotowy(V) są produkowane na poszczególnych wydziałach produkcyjnych Grupy Azoty ZAK S.A. Kwas siarkowy(VI) jest kupowany z zewnętrznych źródeł.

Nawozy są dodatkowo konfekcjonowane środkiem antyzbrylającym, który jest wymagany z uwagi na higroskopijne właściwości azotanu(V) amonu. Środki antyzbrylające stosowane do nawozów saletrzanych są mieszaninami rozgałęzionych amin oraz alkilowych węglowodorów parafinowych.

W mieszarkowo- bębnowej technologii produkcji nawozów saletrzanych surowce są dozowane do granulatora dwuwiałowego wraz z cząsteczkami nawrotu. Cząstki nawrotu w temperaturze 130°C są powlekane nowymi warstwami surowców, opuszczają granulator dwuwiałowy, trafiają do granulatora bębnowego w celu zwiększenia wytrzymałości oraz następnie do suszarki bębnowej w której następuje suszenie w wysokiej temperaturze. Granulat jest odsiewany w stacji sit a następnie chłodzony w złożu fluidalnym. Nawóz jest konfekcjonowany środkiem antyzbrylającym i następnie trafia do magazynu produktów sypkich w celu leżakowania i końcowego przereagowania składników.

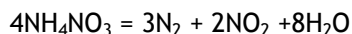
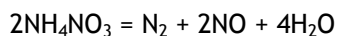
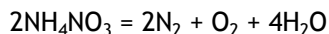
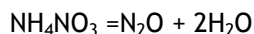
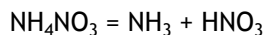
Spośród nawozów zawierających mikroelementy Grupa Azoty ZAK S.A. posiada w ofercie jak dotychczas tylko nawóz z dodatkiem boru. Ma to związek z bezpieczeństwem dozowania dodatków mikroelementowych oraz możliwością zbytu poszczególnych nawozów dla rolników. Dodatki mikroelementowe zwiększają cenę nawozu co oznacza wyższe koszty dla rolników. Nawozy takie są produkowane zazwyczaj na specjalne zamówienie klienta.

### **1.2.2. Zagrożenia związane z bezpieczeństwem stosowania dodatków nawozowych**

Omawiając zagadnienia nawozów saletrzanych należy pamiętać o właściwościach samego azotanu(V) amonu. Azotan(V) amonu posiada właściwości utleniające, a jego rozkład może prowadzić do wybuchu co znajduje zastosowanie w produkcji materiałów wybuchowych na bazie azotanu(V) amonu. Spośród najpopularniejszych materiałów wybuchowych należy wymienić: amonale, amonity, saletrole jak również tzw. ANFO. Z tego względu istotne jest więc zadbanie o bezpieczeństwo procesowe zarówno podczas wytwarzania nawozów jak i ich przechowywania w magazynach Grupy Azoty ZAK S.A., w punktach sprzedaży nawozów oraz u samych rolników.

Samo zjawisko rozkładu azotanu(V) amonu zostało dość dobrze przebadane<sup>15, 16</sup>, niemniej wciąż na świecie zdarzają się wypadki i awarie związane z azotanem(V) amonu (ostatnio eksplozja w porcie w Bejrucie w 2020 roku<sup>17</sup>).

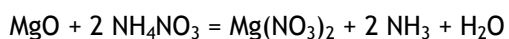
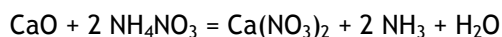
Reakcje zachodzące podczas rozkładu azotanu(V) amonu przedstawiono poniżej:



Samorzutny rozkład azotanu(V) amonu może być przyczyną zarówno pożaru jak i wybuchu produkowanego/przechowywanego nawozu. Warunki w jakich przebiega rozkład azotanu(V) amonu (jego charakter i szybkość) są głównie zależne od innych związków chemicznych, które mogą katalizować lub inhibować te procesy.

Ze względu na związane z stosowaniem azotanu(V) amonu niebezpieczeństwo procesowe do nawozów dodaje się zmielonego dolomitu, kopaliny która z jednej strony jest źródłem makroelementów: wapnia i magnezu; z drugiej strony pełni funkcję inhibitującą rozkład azotanu(V) amonu. Dodatek dolomitu poprawia również właściwości mechaniczne wytworzonych nawozów (wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na szoki temperaturowe). Podobne działanie mają dodawane w innych oraz konkurencyjnych formulacjach wapniak, anhydryt oraz magnezyt. Co istotne anhydryt z uwagi na inny skład kopaliny nie posiada właściwości inhibitujących rozkład azotanu amonu.

Właściwości te wynikają z tego, że w węźle granulacji zachodzą reakcje pomiędzy azotanem(V) amonu a składnikami mąki dolomitowej:



Podczas tych reakcji w układzie generuje się amoniak, który zapewnia działanie inhibitujące rozkład azotanu(V) amonu. Wytwarzające się azotany(V) wapnia i magnezu zwiększają wytrzymałość wytworzonych nawozów. Wyżej wymienione procesy przebiegają w granulach saletrzaków jeszcze do kilku dni po wytworzeniu, dlatego też wytworzone nawozy muszą przeleżakować w magazynie produktów sypkich. Zachodzenie tych procesów potwierdza niewielka emisja amoniaku podczas leżakowania nawozów.<sup>18</sup>

Czynnikami mogącymi zwiększać zagrożenie rozkładem azotanu(V) amonu są następujące działania<sup>19</sup>:

- dodatek związków organicznych (z doświadczenia technologicznego wynika, że nawet najmniejsze ilości pogarszają jakość produkowanych nawozów - mogą występować jako zanieczyszczenia wprowadzane wraz z amoniakiem i kwasem azotowym do instalacji neutralizacji (instalacja wytwarzania stężonego azotanu(V) amonu)
- dodatek chlorków
- zakwaszanie środowiska produkcji/ magazynowania
- dodatek niektórych metali przejściowych, zwłaszcza miedzi (zawartość miedzi do nawozów wysokoazotowych jest ściśle regulowana rozporządzeniami WE). Miedź wykazuje skłonność do tworzenia związków kompleksowych z amoniakiem, co prowadzi do przyspieszenia rozkładu azotanu(V) amonu. Inną teorią jest powstawanie w układzie kompleksu azotanu tetraaminamiedzi  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ . Związek ten jest niezwykle wrażliwy na wszelakie bodźce mechaniczne.
- Zjawisko redukcji azotanu(V) amonu (np. przez dodatek  $\text{FeSO}_4$ )
- Wysoka temperatura i podwyższone ciśnienie procesów produkcyjnych
- Katalizatorami rozkładu azotanu(V) amonu są również pierwiastki takie jak: Sb, Bi, Sn, Zn, Al, Cd, Co, Mg, Mn, Pb, Hg, Ti, Fe

W związku z powyższym dodatek chelatów/kompleksów do nawozów saletranych powinien być rozpatrywany z niezwykłą ostrożnością, aby nie powodować nadmiernego zagrożenia procesowego. Jest to spowodowane naruszeniem aż dwóch czynników mogących zwiększać zagrożenie wybuchem. Dodajemy metale przejściowe w tym także miedź oraz substancję organiczną jaką jest sam ligand. Zwiększony dodatek substancji organicznych przyczynia się do zwiększenia ilości wydzielanego ciepła podczas rozkładu azotanu(V) amonu. Powoduje to przyspieszenie reakcji rozkładu oraz zwiększenie się ilości gazowych produktów rozkładu. Czynnikiem inicjującym rozkład w układach granulacyjnych mogą być ruchome metalowe części urządzeń (wały, łamacze, bębny), które uderzając o siebie wzajemnie mogłyby doprowadzić do niekontrolowanego bodźca inicjującego rozkład. Te operacje są nieodłącznym elementem technologii mieszarkowo-bębnowej.

Aby dodatkowo ograniczyć zagrożenie na wstępie należy kategorycznie odrzucić zastosowanie soli nieorganicznych w postaci chlorków. W procesach kompleksowania postępowano się więc wyłącznie siarczanami(VI) metali oraz molibdenianem sodu jako źródłem molibdenu.

Aby ograniczyć zagrożenie wynikające z wysokich temperatur występujących w procesach granulacji mechanicznej nawozów saletranych zdecydowano o wprowadzeniu chelatów/kompleksów w niskich temperaturach tzn. temperaturach znacznie niższych od temperatury granulacji nawozów saletranych. Granulacja nawozów saletranych jest prowadzona w  $130^\circ\text{C}$ . Aby zwiększyć bezpieczeństwo należałoby stosować temperaturę bardziej zbliżoną do temperatury pokojowej. W ramach projektu z dofinansowaniem realizowanego w ZAK „Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotanu amonowego, wzbogaconego mikroelementami

w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących” zbadano to zagadnienie<sup>20</sup>.

Spośród znanych technik granulacji zdecydowano się na wybór najkorzystniejszego rozwiązania spośród technik niskotemperaturowych:

- granulacji talerzowej
- kompaktowania ciśnieniowego
- powlekania warstwowe, w fazie fluidalnej

Spośród powyższych technik najwięcej przewag technologicznych posiadało powlekanie warstwowe w fazie fluidalnej. Minusem tej metody jest niewielkie obniżenie wytrzymałości otrzymanych tą drogą granul.

Wykonywane analizy DSC pokazują, że rozwiązanie to jest korzystne i nie powoduje problemów przy niskich temperaturach samego procesu. Procesy takie prowadzi się zazwyczaj w temperaturach 30-50°C. Uzyskano korzystne wyniki wzrostu plonowania nawozów saletrzanych z dodatkami chelatów wprowadzanych tą metodą.

### **1.2.3. Azotowe nawozy ciekłe i aspekty dozowania mikroskładników**

Drugim ważnym rodzajem nawozów produkowanych w Grupie Azoty ZAK S.A. są roztwory saletrano-mocznikowe pod handlową nazwą RSM<sup>®</sup>. RSM<sup>®</sup> stanowi mieszaninę azotanu(V) amonu oraz mocznika tak, że połowa azotu dostępnego w mieszaninie stanowi azot amidowy pochodzący z mocznika, a połowę stanowi azot amonowy oraz azot azotanowy pochodzący z azotanu(V) amonu. Dodatkowo w procesie produkcyjnym do mieszaniny dodaje się niewielkie ilości wody/kondensatu procesowego oraz inhibitor korozji niezbędny do ochrony metalowych zbiorników magazynowych oraz infrastruktury przesyłowej przed niezwykle korozyjnym działaniem RSM<sup>®</sup> (oba składniki mieszaniny są niezwykle korozyjne).

Nawozy ciekłe RSM<sup>®</sup> cechują się zwiększonym bezpieczeństwem stosowania z uwagi na zawartość w roztworze mocznika, który również działa inhibitująco na procesy rozkładu azotanu(V) amonu. Nawozy są stosowane przeważnie doglebowo z uwagi na wysokie stężenie azotu w preparacie.

Znane są przykłady wypadków w postępowaniu z roztworami saletrano-mocznikowymi. W przypadku osadzania się depozytów azotanu(V) amonu na częściach pomp w momencie odparowania części wody z roztworu wzrasta niebezpieczeństwo wybuchu, które jest potęgowane przez wysoką temperaturę pracy układu pompowego oraz ruchome wirujące części pomp. W związku z tym pompy powinny być zabezpieczane przed ewentualnymi problemami związanymi z operowaniem roztworami saletrano-mocznikowymi.<sup>21</sup>

Należy pamiętać o możliwości powstawania w roztworze nitromocznika lub azotanu mocznika będącymi również materiałami wybuchowymi. Powstają one w warunkach reakcji z kwasami

azotowym(V) i siarkowym(VI), należy więc unikać środowiska silnie kwaśnego i zwiększonego dodatku tych kwasów np. w celu regulacji pH.

Grupa Azoty ZAK S.A. ma w ofercie nawóz RSM<sup>®</sup> o trzech stężeniach azotu (28%, 30% oraz 32%). W ofercie zakładu jest również RSM<sup>®</sup> z dodatkiem siarki w postaci tiosiarczanowej oraz siarczanowej(VI).

W wyniku wcześniejszych prac badawczych udowodniono, że dodatek chelatów do roztworów saletrzano mocznikowych jest możliwy<sup>22</sup> i daje wymierne korzyści podczas nawożenia takimi roztworami. Wytworzono formułacje nawozów ciekłych zawierające opracowane w wyniku projektu z dofinansowaniem chelaty. Zastosowane chelaty są w pełni biodegradowalne i ze względu na elementy aminokwasowe stanowią również biostymulatory roślin. Zostało to udowodnione przez zespół badawczy w trakcie prac nad projektem z dofinansowaniem. Zanotowano korzystne przyrosty w prostych doświadczeniach agrochemicznych z zastosowaniem fasoli mung oraz jęczmienia jarego. Osiągnięto wysoki poziom przyswajalności chelatów dla obu badanych roślin (Zaobserwowano dwukrotny wzrost zawartości cynku i miedzi w badanych roślinach). Zaobserwowano pozytywny rozwój bryły korzeniowej w uprawach zasilanych chelatami molibdenu i mieszaniną wszystkich chelatów.<sup>23</sup>

Przebadano stabilność składu mieszanin RSM<sup>®</sup> oraz opracowanych chelatów metodą HPLC. Wymieszano oba czynniki i wykonano analizę chromatograficzną. Porównano chromatogramy wykonane na świeżych próbkach oraz próbkach po 14 dniach leżakowania. W analizie HPLC nie zaobserwowano zmian składu, w badanym okresie. Badania te potwierdzają stabilność badanych chelatów w matrycy nawozu RSM<sup>®</sup> 32. Wykazano, że zarówno chelaty kwasu N-(1-deoksy-D-glukitol-1-ylideno)-asparaginowy jak i N-butylo-D-glukonamidu jak i IDHA są mieszalne i stabilne w roztworach saletrzano-mocznikowych.<sup>24</sup>

### 1.3. Nawożenie mikroelementami<sup>25, 26, 27</sup>

Jednym z podstawowych praw stosowanym przez agronomów jest prawo minimum Liebiga. Prawo to mówi, że czynnik który jest w niedoborze działa hamująco na organizmy. Stosując to prawo w agronomii, mówi się że składnik odżywczy którego jest niedomiar hamuje plonowanie roślin jak również powoduje przeróżne choroby szkodzące roślinom.

Literatura wyróżnia 4 grupy pierwiastków które są roślinom potrzebne do życia:

- a). Pierwiastki podstawowe tworzące materię organiczną: H, O, C.
- b) Makroelementy (występują one w roślinach w ilości powyżej 0,1%). Zaliczamy do nich następujące pierwiastki: N, P, K, S, Ca oraz Mg
- c) Mikroelementy (występują one w roślinach w ilości poniżej 0,1%). Zaliczamy do nich następujące pierwiastki: B, Cu, Zn, Mn, Mo, Fe oraz Cl.
- d) składniki korzystne (stosowane w niewielkich ilościach wpływają korzystnie na rozwój roślin. Zaliczamy do nich: Si, Na, Se, Ti, V, Al (należy pamiętać że tylko w wybranych nietoksycznych formach), Co, Ni, I, Ce, La)

Zatem, zasadnym staje się poszukiwanie takich rozwiązań w zakresie technologii nawożenia, aby nie zwiększając ilości aplikowanych podstawowych składników odżywczych, takich jak azot, potas i fosfor, zwiększyć skuteczność ich działania. Czynnikiem kluczowym w tej kwestii są mikroelementy takie jak cynk, miedź, mangan, molibden i żelazo, pozostające istotnym elementem odpowiadającym za przyswajalność głównych składników odżywczych (makroelementów) zawartych w nawozach mineralnych przez uprawiane rośliny. Mimo, że zapotrzebowanie na nie w porównaniu z makroelementami jest zdecydowanie mniejsze, odgrywają one decydującą rolę w procesach biochemicznej regulacji procesów metabolicznych roślin.

Istotną kwestią jest dostępność mikroskładników przy różnych poziomach pH gleby. Zdecydowana większość mikroskładników jest pobierana z gleby przy odczynie poniżej 6,5. Warunki obojętne lub lekko zasadowe są korzystne jedynie do pobierania molibdenu. W związku z powyższym na glebach wapnowanych mogą występować niedobory pierwiastków pomimo zasobności gleby w dane składniki odżywcze. Z drugiej strony zdecydowana większość roślin jest wrażliwa na kwaśny odczyn gleby. Poniżej przedstawiono podział roślin ze względu na ich wrażliwość na odczyn gleby:

- Rośliny silnie reagujące na zakwaszone gleby (optymalne pH 6,0-7,5): pszenica jara i ozima, jęczmień, kukurydza, rzepak, buraki cukrowe, bobik, koniczyna, soja, gorczyca
- Rośliny mniej wrażliwe na zakwaszenie gleby (optymalne pH 5,0-6,5): żyto, owies, ziemniaki, marchewka, len, słonecznik, groch, fasola, pomidory)
- Rośliny mało wrażliwe na zakwaszenie gleby (optymalne p/h poniżej 5,0): gryka, łubin

W przypadku nawożenia mikroelementowego optymalny odczyn gleby to ok 6,0-7,5. Należy jednak pamiętać, że każdy z mikroelementów cechuje się innym zakresem pH dla którego odczyn jest

optymalny. Z uwagi na różne optymalne wartości pH sprzyjające pobieraniu poszczególnych mikrośladników większość producentów oferuje mikrośladniki w nawozach ciekłych przeznaczonych do nawożenia dolistnego aby ominąć ograniczenia związane z przyswajaniem tych związków z kompleksu glebowego.

### 1.3.1. Mikrośladniki pokarmowe, charakterystyka oraz objawy niedoboru

Poniżej przedstawiono role poszczególnych mikrośladników pokarmowych oraz możliwe objawy ich niedoboru <sup>25,26,27,28</sup>:

- **Bor**

Bor pełni rolę w metabolizmie węglowodanów oraz wpływa na rozwój organów roślinnych, spełniając ważną rolę w procesie kiełkowania pyłku i wzrostu łagiewki pyłkowej. Bor wpływa na metabolizm oraz transport węglowodanów. Bor reguluje gospodarkę wodną roślin oraz zwiększa ich mrozoodporność jak również wpływa korzystnie na ukorzenie. W przypadku nawożenia drzew wpływa na poprawę jakości drewna. Bor uczestniczy w procesach syntezy fenoli i ligniny. Dostępność boru w znacznej mierze zależy od odczynu gleby i optymalnym zakresem pH jest zakres 5,5-6,5. Bor w Polsce ulega stosunkowo łatwo wymyciu, nawożenie borem jest więc krótkotrwałe i wymaga okresowych powtórzeń zabiegów agrotechnicznych <sup>25, 26, 27, 28</sup>

Objawem niedoboru boru mogą być:

- nekrozy wierzchołków pędu i korzeni
- puste kłosa bez ziaren lub zdeformowane nasiona
- nekrozy łyka
- kruche i sztywne liście
- nierównomierność wzrostu tkanek
- zamieranie kwiatów lub zawiązków owoców
- niestandardowe kształty w przypadku owoców cytrusowych

Grupa Azoty ZAK S.A. na życzenie klientów produkuje nawozy saletrzone z dodatkiem boru dodawanego do procesu w formie kwasu borowego. Produkt jest już znany od lat. Na przestrzeni lat produkowano również nawóz z borem o wyższej klasie ziarnowej przeznaczony do nawożenia drzew. Należy zaznaczyć, że bor nie tworzy chelatów ze względu na jego specyficzne właściwości koordynacyjne.

- **Miedź**

Miedź bierze czynny udział w procesach fotosyntezy. Pełni rolę w procesie oddychania. Pierwiastek reguluje przemiany związków azotowych, wpływa na tworzenie się chlorofilu oraz na budowę ścian komórkowych (proces lignifikacji ścian komórkowych). Współdziała w metabolizmie cukrów prostych. Miedź wpływa na syntezę białek (jest częścią metaloenzymów) Współdziała



w regulowaniu gospodarki wodnej komórek. Odpowiada za prawidłowe powstawanie i żywotność pyłku zbóż.<sup>25, 26, 27, 28</sup>

Objawem niedoboru miedzi mogą być:

- zahamowanie brodawkowania u roślin bobowatych
- żółknięcie (chloroza) lub bielenie wierzchołków młodych liści, zawężanie liści, skręcanie i usychanie liści
- niebieskozielona zmieniona barwa liści, nekrotyczne plamy
- puste ziarna w kłosach zbóż
- wędnięcie i zapadanie się roślin

Grupa Azoty ZAK S.A. opracowało kilka formułacji nawozów zawierających innowacyjne dodatki zawierające miedź. Opracowane nawozy są w trakcie wdrażania. Obecnie do nawożenia stosuje się przeważnie chelaty miedzi, siarczan(VI) miedzi, chlorek miedzi, zasadowy węglan miedzi.

- **Mangan**

Mangan jest odpowiedzialny za intensywność fotosyntezy (uczestniczy w rozkładzie wody i wydzielaniu tlenu) oraz bierze udział w przemianie związków azotowych (redukcja form azotanowych do form amonowych niezbędnych przy syntezie protein i aminokwasów - przez co jest niezbędny przy nawożeniu wysokimi dawkami azotu). Bierze udział w przemianach węglowodanów. Wchodzi w skład wielu enzymów. Wspomaga przy syntezie kwasów tłuszczowych, flawonoidów oraz hormonów (np. auksyna). Ilość pobieranego manganu jest uzależniona od odczynu gleby.<sup>25, 26, 27, 28</sup>

Objawem niedoboru manganu może być:

- chloroza liści.
- szara plamistość liści owsa
- niewłaściwy rozwój tkanek drzewnych
- zahamowanie wzrostu, odpadanie liści, zamieranie końcówek liści
- chlorotyczne mozaiki roślin dwuliściennych
- zmniejszona odporność na choroby

Grupa Azoty ZAK S.A. opracowało kilka formułacji nawozów zawierających innowacyjne dodatki zawierające mangan. Opracowane nawozy są w trakcie wdrażania.

Dostępne środki nawożące zawierające mangan to chelaty, siarczan(VI) manganu oraz chlorek manganu.

- **Molibden**

Molibden jako składnik enzymu zwanego reduktazą azotanową bierze udział w metabolizmie azotu (przemiana formy azotanowej na formę  $\text{NO}_2^-$ ). Występuje również w enzymie nitrogenazy

azotanowej. Ponadto wpływa na przemiany składnika pokarmowego - fosforu oraz syntezę chlorofilu i witamin. Pobieranie pierwiastka z gleby następuje przy wysokim pH. Molibden cechuje stosunkowo niewielka mobilność.<sup>25, 26, 27, 28</sup>

Objawem niedoboru molibdenu mogą być:

- objawy podobne do chlorozy,
- zahamowanie wzrostu blaszki liściowej przy nadmiernym wzroście nerwu głównego. (biczukowość - głównie dla kalafiora),
- zaburzenia we wzroście liścia prowadzące do powstania łyżeczki (rzepak)
- zmniejszenie ilości plonów i jakości ziarna

Grupa Azoty ZAK S.A. opracowało kilka formułacji nawozów zawierających innowacyjne dodatki zawierające molibden. Opracowane nawozy są w trakcie wdrażania. Molibden nie ulega chelatacji z uwagi na niemożność wytworzenia odpowiednich wiązań. Występuje jednak w związkach kompleksowych).

#### • Cynk

Cynk spełnia bardzo ważną rolę w syntezie hormonów wzrostu, wpływa na przemianę białek, syntezę witamin B, C, P oraz reguluje przemiany fosforu w roślinie. Jest składnikiem wielu enzymów, polimerazy RNA oraz rybosomów przez co uczestniczy w procesach transkrypcji DNA. Jako składnik błon komórkowych wpływa na ich właściwą strukturę. Bierze udział w syntezie oraz regulacji poziomu tryptofanu oraz auksyn. Dla rolnika istotnym może być fakt, że przy dużej zawartości fosforu spada ilość pobieranego z gleby cynku.<sup>25, 26, 27, 28</sup>

Niedobór cynku w roślinach można stwierdzić przez:

- zdrobnienie, kruchość i sztywnienie liści
- chloroza najmniejszych liści
- plamiste nekrozy liści zbóż
- czerwienienie żyłek i brzegów liści roślin dwuliściennych
- skrócenie międzywęzła roślin wieloletnich

Grupa Azoty ZAK S.A. opracowało kilka formułacji nawozów zawierających innowacyjne dodatki zawierające cynk. Opracowane nawozy są w trakcie wdrażania.

#### • Żelazo

Żelazo spełnia bardzo ważną rolę w procesie fotosyntezy - jest składnikiem chlorofilu oraz ferredoksyny- białka biorącego udział w procesach fotosyntezy. Występuje w cytochromach. Bierze pośredni udział w przekształcaniu, przenoszeniu i magazynowaniu energii. Bierze udział w procesach przemian azotu (redukcja NO<sub>2</sub>- do form aminowych do celów syntez aminokwasów i białek). Jest składnikiem niektórych ścian komórkowych. Spadek ilości plonu jest spowodowany ograniczeniem

syntezy chlorofilu, karotenu i ksantofilu. Rośliny przyswajają głównie żelazo na drugim stopniu utlenienia. Optymalne wchłanianie żelaza następuje przy pH=4. <sup>25, 26, 27, 28</sup>

Niedobór żelaza objawia się jako:

- chloroza młodszych liści (może prowadzić do albinizmu)
- zahamowanie wzrostu pędu
- deformacje korzeni
- nerwy roślin strączkowych pozostają zielone

Grupa Azoty ZAK S.A. opracowało kilka formułacji nawozów zawierających innowacyjne dodatki zawierające żelazo. Opracowane nawozy są w trakcie wdrażania.

Z badań nad zasobnością gleb uprawnych na mikroskładniki na terenie UE<sup>28</sup> wynika, że największy deficyt szacowany jest dla boru, manganu oraz cynku, który np. w przypadku takich krajów jak Francja, Niemcy, Finlandia oceniany jest na wysokim, bądź bardzo wysokim poziomie. W ujęciu ogółem, ponad 2/3 krajów z terenu UE ma poważny niedobór co najmniej jednego z mikroelementów. Niewiele lepiej pod tym względem wypada Polska, charakteryzująca się wysokim niedoborem większości mikroelementów. Zgodnie z danymi IUNG<sup>26</sup> mamy obecnie w kraju aż 60-75% gleb ubogich w bor, około 40% w miedź, 20% w molibden i 10% w cynk i mangan. Głównym tego powodem jest właśnie intensyfikacja produkcji rolnej i odejście od tradycyjnych metod uprawy (nawożenie obornikiem). Efektem takiego działania jest znaczne niezbilansowanie składników odżywczych pobieranych z pól uprawnych razem z uzyskanym plonem i uzupełnianych/wprowadzanych w to miejsce w formie nawozów. Z tego też powodu stosowanie nawozów z mikroelementami w przyszłości będzie koniecznością. Istotne w tym względzie jest również to, że niedobór mikroelementów w roślinie prowadzi w pierwszej kolejności do obniżenia jej odporności na niekorzystne warunki środowiska, a następnie do obniżenia poziomu plonów i pogorszenia jego jakości, co z punktu widzenia celów jakie stawia nam przyszłość jest zjawiskiem wysoce niekorzystnym.

### **1.3.2. Wpływ czynników na nawożenie mikroelementami**

W nawożeniu mikroelementowym bardzo istotnym zagadnieniem jest dobór odpowiedniej formy mikroelementu w celu maksymalizacji przyswajania składników odżywczych przez rośliny.

W glebie wyróżniamy następujące formy poszczególnych pierwiastków:

- forma aktywna - są to związki łatwo rozpuszczalne w wodzie. Najczęściej występują w postaci jonów prostych, prostych cząsteczek (np.  $B(OH)_3$ ) oraz związków kompleksowych w tym związków chelatowych

Tabela 1. Formy aktywne poszczególnych mikroelementów oraz formy pobierane przez roślinę

Mikroelement	Formy aktywne	Formy pobierane przez roślinę
B	$B(OH)_3$ ; $B(OH)_4^-$	$B(OH)_3$ ; $B(OH)_4^-$
Cu	$Cu^{2+}$ ; $CuCO_3$ , $Cu(OH)_4^{2-}$ chelaty	$Cu^{2+}$ , chelaty
Fe	$Fe^{2+}$ ; $Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$ ; $Fe^{3+}$ ; chelaty
Mn	$Mn^{2+}$ ; $MnHCO_3^-$ ; $MnOH^+$ ; kompleksy organiczne	$Mn^{2+}$
Mo	$MoO_4^{2-}$ ; $HMoO_4^-$ ; $H_2MoO_4$	$MoO_4^{2-}$
Zn	$Zn^{2+}$ ; $Zn(OH)^+$ ; $Zn(OH)^{3+}$ , kompleksy organiczne	$Zn^{2+}$ , chelaty

- forma wymienna/ ruchoma - mikroelementy znajdujące się w substancjach rozpuszczalnych, kationy oraz aniony łatwo przechodzące do gleby (wymienne związane z kompleksem sorpcyjnym gleby)

- forma zapasowa - są to minerały, sole nierozpuszczalne w wodzie, składniki związane z materią organiczną i minerałami ilastymi (glinami).

Wśród czynników odpowiadających za przyswajalność mikroskładników do kompleksu glebowego istotne są również następujące właściwości:

- skład granulometryczny gleby - im większy udział najdrobniejszej frakcji tym lepsze są właściwości sorpcyjne gleby
- odczyn gleby (pH) - poszczególne formy mikroskładników przyswajają się w odpowiednich zakresach pH gleby
- potencjał redoks gleby - parametr w sposób bardzo kompleksowy wpływa na zdolność przyswajania poszczególnych mikroelementów.
- zawartość materii organicznej - związki zawarte w próchnicy mają zdolność tworzenia silnych kompleksów z mikroelementami - wiązanie do form nieprzyswajalnych
- zawartość fosforu - wzrost zawartości fosforu powoduje problemy z dostępnością cynku dla roślin

Związki chelatowe są w znacznym stopniu pobierane przez rośliny. Są więc korzystnym czynnikiem wprowadzającym mikroelementy do formulacji nawozowej. Mogą być aplikowane zarówno do nawozów stosowanych doglebowo (np. Salmag<sup>®</sup> oraz RSM<sup>®</sup>) jak również dolistnie (nawozy do fertygacji).

Zakładane korzyści płynące ze stosowania nawozów ciekłych z chelatami mikroelementów:

- jednorodność nawozu - cecha bardzo pożądana przez rolników z uwagi na możliwość zasilenia roślin w równym stopniu wszystkimi substancjami wchodzącymi w skład nawozu.
- mniejsze obciążenie dla środowiska - chelaty, których wdrożenie jest planowane będą w pełni biodegradowalne. Dodatkowo, obecność mikroskładników w nawozie RSM<sup>®</sup> przełoży się

na większe wykorzystanie podstawowych składników odżywczych przez uprawy, a to z kolei na mniejsze ich straty w glebie (ograniczanie zanieczyszczeń ze źródeł rolniczych).

- oszczędność czasu i środków produkcji -mniejsza ilość zabiegów ograniczona do jednej aplikacji generuje mniejsze koszty związane z amortyzacją maszyn i zużyciem paliwa. Dodatkowo, znacznie usprawnia proces nawożenia szczególnie w okresie zwiększonego zapotrzebowania na poszczególne mikroskładniki przez rośliny (fazy rozwoju upraw).
- niższy koszt zakupu nawozu RSM® z chelatami - niższa cena jednostkowa zakupu jednego produktu w stosunku do wydatków ponoszonych na zakup kilku odrębnych preparatów.

Obecnie panuje tendencja do dostarczania mikroelementów w formie płynnej głównie do nawożenia dolistnego. Ten sposób przyswajania jest najbardziej efektywny i pozwala na zmniejszenie akumulacji składników (metali) w glebie. Jest to spowodowane niższą zawartością mikroelementów w takich nawozach.

Chelaty w rolnictwie mogą być stosowane zarówno dolistnie jak i doglebowo. Efektywność działania związków chelatowych jest wypadkową struktury cząsteczki. Chelaty syntetyczne są odporne na działanie mikroorganizmów, stabilizują mikroelement w szerokim zakresie pH. Ich zastosowanie, nawet w przypadku niewystępowania niedoborów mikroskładników, powoduje wzrost plonów co może być powiązane z ich biostymulującym działaniem.

Doglebowa aplikacja mikroskładników w postaci jonów pochodzących z typowych soli nieorganicznych często wiąże się z ryzykiem przechodzenia tych pierwiastków w formy nieprzyswajalne przez rośliny, co może skutkować stosowaniem nawet kilkakrotnie większych dawek niż zalecana. Struktura chelatów zapobiega reakcjom jonów metali przejściowych ze składnikami kompleksu glebowego, ochrania je przed niepożądanymi przemianami i ułatwia pobieranie składników odżywczych przez liście.

Chelaty są najczęściej bardzo dobrze lub dobrze rozpuszczalne w wodzie, ale dysocjują w niewielkim stopniu. Stopniowe uwalnianie mikroelementów zwiększa ich przyswajalność przez nawożone rośliny oraz zapobiega ich nadmiernemu wykorzystaniu. Zastosowanie chelatów jest na ogół bardziej efektywne, niż wykorzystanie soli nieorganicznych danych mikroelementów. Struktura chelatów ułatwia przemieszczanie się jonów mikroelementów w roztworze glebowym. Ich przemieszczanie w roślinie zachodzi równie szybko, jak cząsteczek zjonizowanych. W tkankach mikroskładniki są stopniowo uwalniane i wykorzystywane w procesach metabolicznych. Tego typu nawozy mogą być stosowane do wszystkich rodzajów upraw.

Na rynku dostępne są zarówno chelaty nie biodegradowalne (większość dostępnych obecnie preparatów) jak również chelaty biodegradowalne (przeważnie IDHA, aminochelaty np. glicyna i inne substancje). Można również dokonać podziału na chelaty występujące naturalnie (substancje humusowe, lignosulfoniany) oraz chelaty syntetyczne.

Bazując na dostępnym w Grupie Azoty produkcie typu RSM<sup>®</sup>, projekt zakłada znaczne rozszerzenie portfolio produktowego o RSM<sup>®</sup> z dodatkiem mikroskładników w formach chelatowanych jak również wzbogacenie możliwości otoczkowania nawozów saletrzanych roztworami chelatów.

#### I.4. Chelaty

Chelaty są związkami kompleksowymi w których to następuje skoordynowanie jonu centralnego i danego liganda więcej niż jednym wiązaniem koordynacyjnym. Wizualnie można to przyrównać do działania kleszczy od których pochodzi łacińska nazwa tych związków. Specyficzna struktura tych związków powoduje wzrost ich termodynamicznej i kinetycznej trwałości (utworzenie trwałego pierścienia chelatowego). Metale są w tych związkach (i ogólnie w związkach koordynacyjnych) akceptorem pary elektronowej. Chelatory/ ligandy są w tych związkach donorem pary elektronowej. W trakcie tworzenia wiązań koordynacyjnych wytwarzają się heteroatomowe struktury pierścieniowe, w których metal jest częścią pierścienia. Ładunek liganda kompensuje często w dużej mierze ładunek metalu. Większość chelatów kształtuje pierścienie złożone z 4-8 atomów. Najbardziej stabilną strukturą jest pierścień złożony z 5 lub 6 atomów.<sup>29</sup>

Związki kompleksowe charakteryzuje tzw. dentytwność. Parametr ten określa ilość grup donorowych, które może przyłączyć atom centralny. Zwykłe kompleksy są monodentytne/ jednodonorowe.

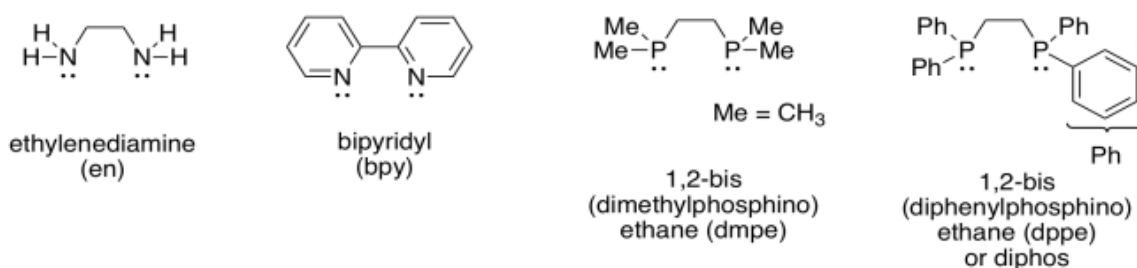
W przypadku możliwości związania większej ilości grup donorowych mówimy o cząsteczkach polidentycznych, które są nazywane popularnie chelatami.

Czynnikiem chelatującym mogą być jony kwasów organicznych np. kwasu szczawowego, ale również większych cząsteczek np. kwasów aminopolikarboksylowych. Kompleksy utworzone z udziałem powyższych przykładowych ligandów z reguły odznaczają się większą trwałością w porównaniu z kompleksami jednodonorowymi, dzięki czemu są szeroko stosowane w analizie jakościowej i ilościowej np. w kompleksometrii.<sup>30</sup>

##### I.4.1. Podział chelatów z uwagi na ich donorowość.

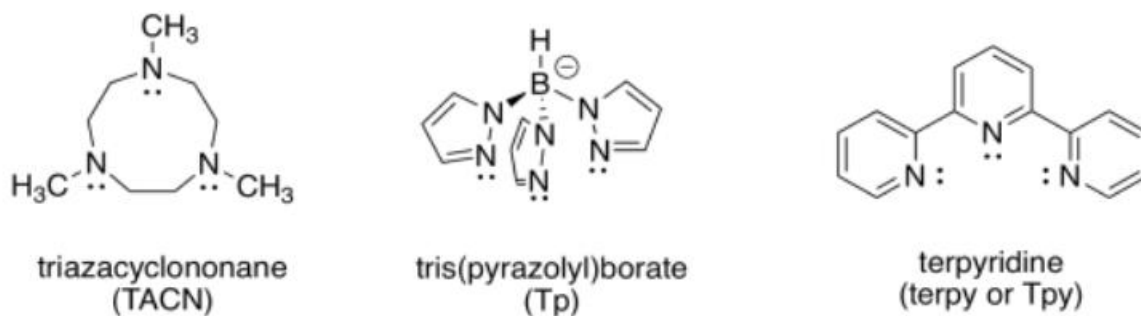
Spośród związków polidentycznych możemy wyróżnić:

- ligandy bidentyczne/dwudonorowe (np. etylenodiamina, bipyridyl)



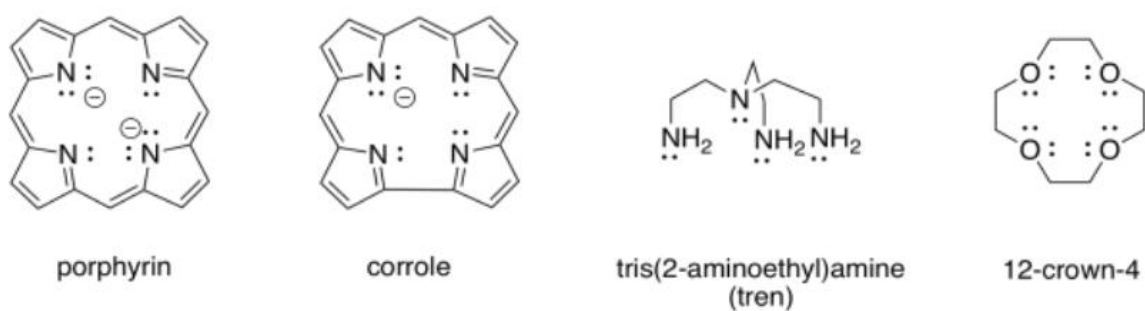
Rysunek 1. Ligandy bidentyczne

- ligandy tridentyczne/ trójdonorowe (np. terpirydyna triazacyklononan)



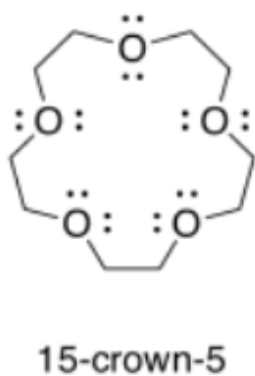
Rysunek 2. Ligandy tridentyczne

- ligandy tetradentyczne/tetradonorowe (np. trietylenotetraamina, porfiryna)



Rysunek 3. Ligandy tetradentyczne

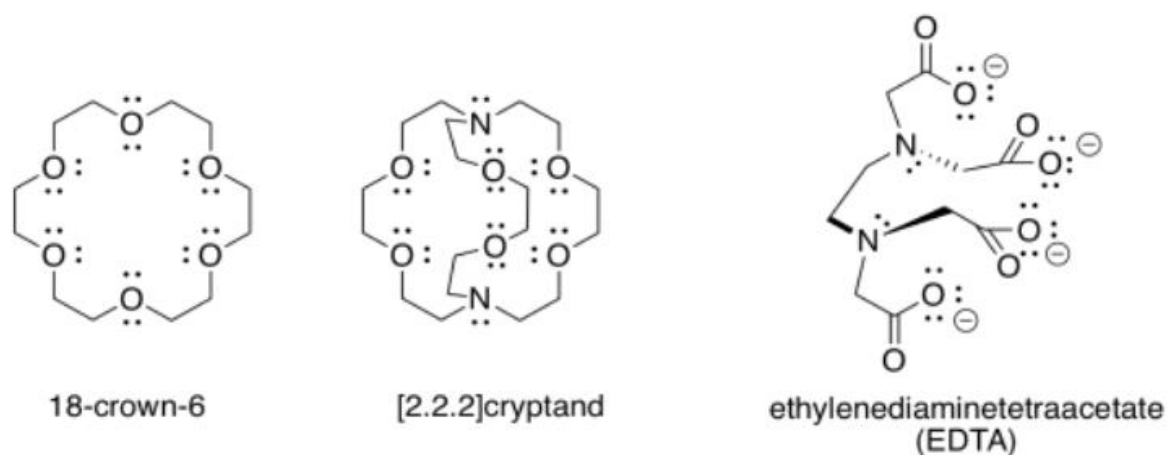
-ligandy pentadentyczne / pentadonorowe (np. kwas etylenodiaminatriooctowy, eter 15-crown-5)



Rysunek 4. Ligandy pentadentyczne

-ligandy heksadentyczne /heksadonorowe (np. EDTA, eter 18-crown-6)





Rysunek 5. Ligandy heksadentyczne

Znane są związki o dentychności przewyższającej 6. Przykładem może być DTPA, które jest okta-dentyczne.

W pewnych przypadkach niektóre cząsteczki mogą występować w formach monodentychnych jak i polidentychnych. Przykładem może być ligand octanowy. W naturalnych warunkach występuje jako kompleks monodentychny z uwagi na stereometrię danego związku. W pewnych konformacjach kąty pomiędzy wiązaniami i odległości pomiędzy atomami powodują niską stabilność pewnych konformacji. Taki przypadek zdarza się dla jonu octanowego gdy w pewnych połączeniach tworzy kompleksy bidentyczne (chelaty).

Wszystkie czynniki chelatujące są związkami organicznymi jednak mogą występować jako różne typy molekuł jak na przykład kwasy karboksylowe, aminokwasy lub produkty syntezy organicznej jak np. kwas etylenodiaminotetraoctowy (popularne EDTA)<sup>31</sup>. EDTA jest przykładem najpopularniejszego związku z grupy pochodnych kwasów polikarboksylowych (APCA).

#### 1.4.2. Trwałość związków kompleksowych w roztworach wodnych

Miarą trwałości kompleksów (jak również związków chelatowych) jest współczynnik nazywany stałą równowagi reakcji tworzenia tzn. stała trwałości kompleksu. Poniżej przedstawione równania reakcji ukazują mechanizm etapowego kompleksowania. Do każdego z etapów przedstawiono sformułowany wzór na stopniową stałą trwałości kompleksu<sup>30</sup>:



M - jon lub atom centralny

L - ligand.

Skumulowana stała trwałości kompleksu oznaczana symbolem  $\beta$  jest równa iloczynowi poszczególnych stopniowych stałych trwałości kompleksu.<sup>30</sup>

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Dla reakcji tworzenia kompleksu  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  ogólna stała trwałości kompleksu jest określona wzorem:<sup>30</sup>

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \times [L]^n}$$

Trwałość związków kompleksowych jest uzależniona od:<sup>30</sup>

- czynników wewnętrznych
  - rodzaju i budowy jonu lub atomu centralnego
  - rodzaju i budowy ligandów
- czynników zewnętrznych
  - temperatury
  - ciśnienia.

#### 1.4.4. Zastosowania chelatów

Głównym zastosowaniem związków chelatowych są następujące gałęzie przemysłowe:

##### - Rolnictwo

Chelaty w rolnictwie znajdują zastosowanie w dodatkach nawozowych (jako nośniki mikroelementów), produkcji biostymulatorów - aminokwasy oprócz właściwości chelatujących są uznawane również jako biostymulatory. Stymulują one produkcję naturalnych hormonów i wpływają na ich aktywność. Dodatkowo korzystnie oddziałują na odporność rośliny na niesprzyjające warunki, takie jak susza, mróz czy zanieczyszczenia środowiska. Biostymulatory usprawniają procesy życiowe rośliny bez modyfikowania jej naturalnego zachowania. Również substancje humusowe ze względu na bogactwo grup funkcyjnych przejawiają właściwości chelatujące składniki odżywcze

Dodatkowo, pochodne kwasu asparaginowego w postaci odpowiednich polimerowych pochodnych, używane są w rolnictwie do usuwania z gleby jonów metali ciężkich. Związki te są zdolne do absorbowania takich kationów jak np.: Cd, Pb, Cu i Zn.<sup>32</sup>

##### - Medycyna.

W medycynie głównym zastosowaniem jest tzw terapia chelatowa polegająca na usuwaniu z organizmów pacjentów metali ciężkich (Pb, Hg, As i inne) W terapii tej wykorzystywanych jest obecnie wiele czynników chelatujących. Charakteryzują się one różnym powinowactwem do

poszczególnych jonów metali, właściwościami fizycznymi oraz biologicznymi mechanizmami działania. W zależności od stosowanego środka, możliwymi drogami aplikacji są wlewy dożylnie, zastrzyki domięśniowe lub preparaty doustne.

W medycynie stosowane są przeważnie następujące przykładowe substancje chelatowe:

- DMSA (kwas 2,3-dimerkaptobursztynowy)
- DMPS (kwas 2,3-dimerkaptopropanosulfonowy)
- ALA (kwas  $\alpha$ -liponowy)
- EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy)

Substancjami wykorzystywanymi w diagnostyce i leczeniu chorób nowotworowych są między innymi radioterapeutyki, a więc leki, które zawierają w swej strukturze promieniotwórcze izotopy pierwiastków. W celu dostarczenia tych struktur w odpowiednie miejsce stosuje się odpowiednie środki chelatujące, które tworzą z nimi trwałe kompleksy. Struktury cząsteczek chelatujących oparte są najczęściej na alifatycznych i cyklicznych poliaminach. Cykliczne poliaminy i ich pochodne, posiadają w swojej strukturze dodatkowe grupy koordynujące. Związki te zaliczane są do tzw. bifunkcyjnych związków chelatujących (z ang. bifunctional chelating agents - BFCAs).<sup>33</sup>

Makrocyklicznymi czynnikami chelatującymi, posiadającymi dodatkowe grupy funkcyjne oraz powszechnie stosowanymi w medycynie, są

- DOTA - kwas cyklododekano-1,4,7,10-tetraaza-1,4,7,10-tetraoctowy,
- NOTA - kwas cyklononano-1,4,7-triaza-1,4,7-trioctowy,
- TRITA - kwas cyklotridekano-1,4,7,10-tetraaza-1,4,7,10-tetraoctowy,
- TETA - kwas cyklotetradekano-1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetraoctowy.

Zastosowanie ligandów cyklicznych, wyżywa na wzrost ich stabilności termodynamicznej i kinetycznej, co z kolei pozwala na ich dłuższe i skuteczniejsze oddziaływanie. Ta zwiększona stabilność związków cyklicznych nazwana została efektem makrocyklicznym.

#### - Przemysł paszowy

Najczęściej stosowanymi chelatami są chelaty bazujące na aminokwasach co wynika z ich biodostępności oraz z ich walorów odżywczych. Dzięki zastosowaniu tej organicznej formy żywienia, możliwe jest niezwykle szybkie i prawie ilościowe przyswojenie różnych mikromolekuł oraz pierwiastków śladowych, które niezbędne są do prawidłowego wzrostu i rozwoju zwierzęcia.<sup>34</sup>

Pasze dla zwierząt już od 1950 roku uzupełniane są w minerały śladowe. Początkowo wykorzystywano w tym celu sole nieorganiczne poszczególnych pierwiastków. W latach 1980 i 1990 rozpoczęto badania nad zastosowaniem w tym celu związków chelatujących, bowiem dowiedziono, że pozwalają one w lepszy sposób zaspokoić potrzeby żywieniowe zwierząt gospodarskich.

#### - Środki czyszczące

Zastosowanie znajduje głównie właściwość do chelatacji związków wapnia i magnezu, ale również żelaza. W związku z powyższym przeróżne związki chelatowe są stosowane jako składnik detergentów wspomagający usuwanie trudnych zanieczyszczeń. W tym celu stosowane są np. EDTA, MGDA i inne.

#### - Przemysł kosmetyczny

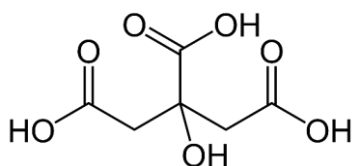
Substancje chelatujące przedłużają trwałość kosmetyków. Wzmacniają również właściwości antyoksydacyjne i konserwujące. Zmiękcza wodę poprzez chelatację jonów wapnia. W przypadku szamponów i odżywek chronią włosy przed osadzaniem się na nich wapnia pochodzącego z twardej wody. Substancje chelatujące zabezpieczają również preparaty przed namnażaniem się drobnoustrojów. W przemyśle kosmetycznym stosowane są następujące substancje chelatujące: EDTA, szczawiany, cytryniany, kwas glukonowy, HEDTA, kwas pantenowy, fosfoniany.<sup>35</sup>

### I.4.5. Najważniejsze grupy cząsteczek chelatujących

#### I.4.5.1. Chelaty kwasów karboksylowych

Chelaty kwasów karboksylowych są substancjami na bazie kwasów karboksylowych posiadających najczęściej więcej niż jedną grupę karboksylową (jest to wymagane z uwagi na konieczność wytworzenia przez ligand przynajmniej dwóch wiązań koordynacyjnych). Przykładowymi chelatorami mikroskładników mogą być np. kwas cytrynowy, kwas szczawiovowy.

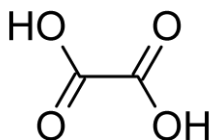
#### Kwas cytrynowy



Rysunek 6. Struktura kwasu cytrynowego

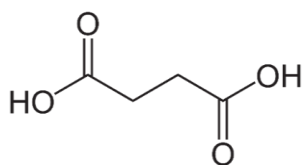
Kwas cytrynowy jest słabym kwasem organicznym. Występuje naturalnie w owocach cytrusowych. Kwas cytrynowy w organizmach reguluje gospodarkę wapniową. Kwas cytrynowy jest bardzo dobrym związkiem kompleksującym i chelatującym.

#### Kwas szczawiovowy

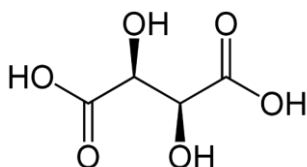


Rysunek 7. Struktura kwasu szczawiovowego

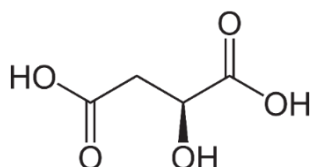
Kwas szczawiovowy jest znanym reduktorem oraz czynnikiem kompleksującym oraz chelatującym (zwłaszcza dla jonów metali). Szczawiany występują w naturze jak również są syntezowane na drodze chemicznej.

**Kwas bursztynowy***Rysunek 8. Struktura kwasu bursztynowego*

Kwas bursztynowy jest stosowany również jako chelator. Jego właściwości pozwalają na usuwanie zanieczyszczeń z gleby. Posiada właściwości wiązania i usuwania glinu z mieszanin.

**Kwas winowy***Rysunek 9. Struktura kwasu winowego (jeden ze stereoizomerów)*

Kwas winowy jest również stosowany jako chelator. Znany jest sposób usuwania jonów żelaza z wód odpadowych.<sup>36</sup> Z uwagi na niską toksyczność stosowany często w przemyśle spożywczym naprzemiennie z kwasem cytrynowym. Prowadzono badania nad zastosowaniem kwasu winowego w porównaniu z kwasem cytrynowym oraz EDTA jako chelatorów w zastosowaniach rolniczych. W warunkach szklarniowej uprawy nagietka. Porównywano chelatację kadmu w prowadzonych uprawach. Najlepszym chelatorem w tych warunkach okazał się kwas cytrynowy.<sup>37</sup> Podobne badania były prowadzone w warunkach remediacji gleb zanieczyszczonych miedzią i ołowiem. Porównywano właściwości chelatujące te metale (Cu i Pb) spośród następujących cząsteczek: EDTA, EDDS, kwas cytrynowy, kwas winowy, histydyna, glicyna. Kwasy cytrynowy i winowy były tylko nieznacznie mniej efektywne niż EDTA.<sup>38</sup>

**Kwas jabłkowy***Rysunek 10. Struktura kwasu jabłkowego (jeden ze stereoizomerów)*

Kwas jabłkowy jest również stosowany jako chelator. Doświadczalnie potwierdzono zdolności chelatacyjne mieszaniny izomerów D oraz L kwasu jabłkowego. Znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym jako wzmacniacz smaku.

#### I.4.5.2. Aminochelaty

Aminochelaty są substancjami kompleksującymi na bazie aminokwasów oraz mikroelementów i makroelementów nawozowych.<sup>39</sup> Z uwagi na znaną i powszechną biodegradowalność stosuje się najczęściej aminokwasy dostępne w przyrodzie, obecne w reakcjach biochemicznych zachodzących w organizmach żywych. Aminochelaty są syntezowane w reakcji danego aminokwasu z rozpuszczalnymi solami metali przejściowych. Wykazano, że dolistna aplikacja glicyny oraz kwasu glutaminowego stymuluje wzrost sałaty.<sup>40</sup> Badania na brokułach pokazały, że aminokwasy takie jak cysteina oraz metionina potrafią zwiększyć wydajność plonu, stosując je nawet w towarzystwie mocznika. Efekt nie jest widoczny przy analizie suchej masy.<sup>41</sup>

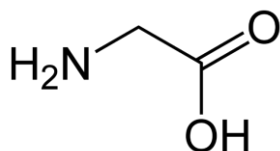
Aminokwasy mogą również pełnić rolę stymulatorów wzrostu roślin i wykazywać wartość dodaną dla roślin przy działaniu stresu abiotycznego i innych czynników. W kilku publikacjach stwierdzono następujące korzyści:

- Zastosowanie proliny ma pozytywny wpływ na wzmocnienie ścian komórkowych<sup>42</sup>
- Glicyna oraz kwas glutaminowy stanowią kluczowy komponent dla produkcji chlorofilu
- Tryptofan wspomaga rozrost korzeni i rozwój roślin<sup>43</sup>
- Arginina wspomaga wzrost komórek<sup>44</sup>,
- Alanina, walina oraz leucyna poprawiają jakość owoców/ziaren

Aminochelaty produkowane przemysłowo najczęściej są wytwarzane w postaci krystalicznej, rozpuszczalnej w wodzie i stosowane są do nawożenia dolistnego. Przykładowe dostępne komercyjnie produkty to:

- Ekoplón Maximus Aminomicro (glicyna)<sup>45</sup>
- Intermag Amino Ultra (glicyna)<sup>46</sup>
- Plantin Aminoplant<sup>47</sup>
- Dora Aminolex<sup>48</sup>
- Ferticell Nutri-Plus<sup>49</sup>

#### Glicyna

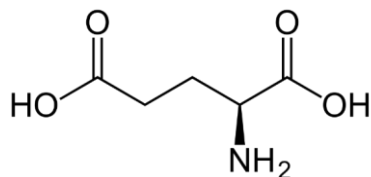


#### Rysunek 11. Struktura glicyny

Najszerzej rozpowszechnionym w nawożeniu aminochelatem jest glicyna. Glicyna jest aminokwasem o najniższej masie atomowej i tworzącym stosunkowo silne wiązania. Glicyna jest aminokwasem endogennym co znaczy, że jest syntezowana przez ludzkie organizmy. Chelaty glicyny są produktami bezpiecznymi dla środowiska naturalnego. Chelaty glicyny są całkowicie rozpuszczalne w wodzie

(z wyjątkiem chelatu żelaza. Chelaty glicyny znalazły szerokie zastosowanie w rolnictwie. Stanowią znany dodatek nawozowy dodawany w wielu formułacjach (np. Ekoplon Maximus Aminomicro, Intermag Amino Ultra).

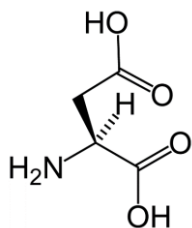
### Kwas glutaminowy



Rysunek 12. Struktura kwasu glutaminowego

Jeden z aminokwasów o charakterze kwasowym. Jest aminokwasem endogennym. Z uwagi na zastosowanie jako wzmacniacz smaku jest najczęściej produkowanym aminokwasem.<sup>50</sup> Kwas glutaminowy posiada właściwości chelatujące. Znane są możliwości tworzenia kompleksów kwasu glutaminowego (Cu, Co, Ni, Fe).<sup>51</sup> Stanowi surowiec do produkcji jednej z złożonych ligandów APCA - GLDA (czterosodowa sól glutaminianu N-N diocetowego)

### Kwas asparaginowy



Rysunek 13. Struktura kwasu asparaginowego

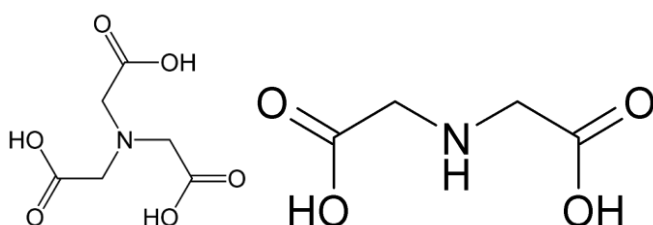
Znane jest działanie kompleksotwórcze oraz chelatotwórcze kwasu asparaginowego. Podobnie jak kwas glutaminowy może tworzyć również struktury polimeryczne.

Kwas poliasparaginowy - znany pod handlową nazwą Baypure (wytwarzany przez Bayer). Cechuje się trwałością w szerokim zakresie pH, jak również brakiem niekorzystnych oddziaływań na środowisko naturalne. Stosowany jako superabsorbent, środek dyspergujący. Prowadzono badania do zastosowań rolniczych. Takie badania były prowadzone również w ZAK w ramach jednego z projektów z dofinansowaniem.

Sole polikwasu były wytwarzane w 3-etapowym procesie składającym się z następujących etapów: polikondensacja, hydroliza alkaliczna, wymiana jonowa. Otrzymano m.in. sole miedzi i cynku, ale również kompleksy chelatowe miedzi, cynku i manganu. W kolejnych etapach wytworzono próbki nawozów saletrzanych zawierających opracowane związki.<sup>52</sup>

### I.4.5.3. APCA - kwasy aminopolikarboksylowe

Pochodne APCA są najbardziej znanymi i najczęściej stosowanymi w różnych gałęziach przemysłu związkami chelatowymi. Związki te znane są ze swojej wysokiej stabilności. Zawierają przynajmniej 4 grupy funkcyjne o właściwościach donorowych. Chelaty tych związków tworzą pięcio i sześcioczłonowe pierścienie. Grupy karboksylowe w tych związkach są połączone z jednym lub więcej atomem azotu. Związki te posiadają zdolność do sekwestracji (termin pokrewny do chelatacji) jonów metali. Mają zastosowanie w celu zablokowania reakcji metali z innymi indywidualami - metale wiążą się ze związkami APCA, co ułatwia późniejsze usunięcie ich z oczyszczanej matrycy oraz wykluczenie zachodzenia procesów niepożądanych w danym układzie.<sup>53</sup>



Rysunek 14. Przykładowe kwasy aminopolikarboksylowe (NTA po lewej oraz IDA po prawej)

Ligandy APCA, znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu<sup>54</sup>:

- produkcja papieru,
- produkcja środków czyszczących,
- w gospodarstwach domowych,
- przemysł kosmetyczny
- przemysł farmaceutyczny,
- produkcja agrochemikaliów,
- uzdatnianie wody,
- przemysł fotograficzny
- przemysł tekstylny
- przemysł spożywczy,
- obróbka metali

Wśród najpopularniejszych związków APCA należy wyszczególnić:

- IDA - kwas iminodioctowy
- NTA - kwas nitrylotriocetowy
- EDTA - kwas etylenodiaminotetraoctowy
- DTPA - Kwas dietylenotriamino-N,N,N,N,N pentaocetowy

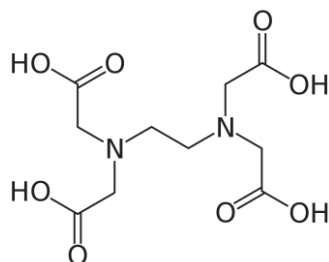
Ich rozpuszczalność wzrasta w następującym szeregu:

DTPA<EDTA<NTA<IDA



#### I.4.5.3.1. Związki APCA nie-biodegradowalne

- EDTA: kwas etylenodiaminotetraoctowy  $C_{10}H_{16}O_8N_2$



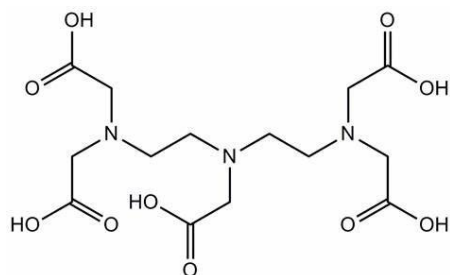
Rysunek 15. Struktura EDTA

EDTA jest jednym z najbardziej popularnych czynników chelatujących. EDTA tworzy stabilne kompleksy z większością mikroelementów w szerokim zakresie pH. Dzięki temu pozwala na efektywną suplementację wszelkich niedoborów

Niestety wiąże się z nim również wiele wad: Jest wysoce stabilny oraz nie jest w pełni biodegradowalny. Wiąże się z tym problem akumulacji w glebach. Może być toksyczny dla mikroorganizmów glebowych. Badania wskazują, że wysokie stężenia EDTA utrzymują się w glebie nawet przez 15 lat od aplikacji preparatów. Zjawisko to może być przyczyną eutrofizacji wód. EDTA kompleksuje metale ciężkie co powoduje łatwiejszą asymilację metali ciężkich przez rośliny. Wykazano, że kompleksy EDTA m.in. kadmu potrafią być bardziej toksyczne od samego wolnego pierwiastka.<sup>55</sup>

Oprócz rolnictwa szeroko stosowany również w przemyśle spożywczym, wytwarzaniu detergentów (również mydła), przemyśle papierniczym.<sup>56</sup>

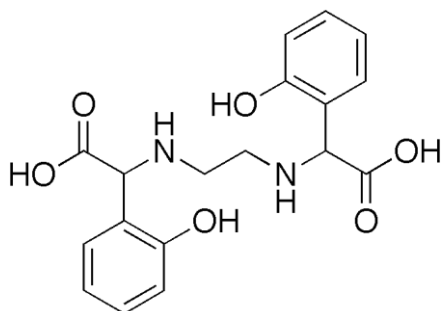
- DTPA: Kwas dietylenotriamino-N,N,N,N,N pentaoctowy  $C_{14}H_{23}O_{10}N_3$



Rysunek 16. Struktura kwasu DTPA

DTPA chelatuje żelazo do pH 7 W związku z tym nadaje się do gleb lekko kwaśnych oraz obojętnych. Cechuje się wysoką stabilnością przewyższającą EDTA. Przez to znajduje zastosowanie w bezglebowych uprawach hydroponicznych. Dzięki tym właściwościom jest również uważany za substancję odporną na biodegradację. Znajduje zastosowanie m.in. w przemyśle papierniczym<sup>57</sup>, produkcji środków powierzchniowo czynnych, remediacji gleby<sup>58</sup>.

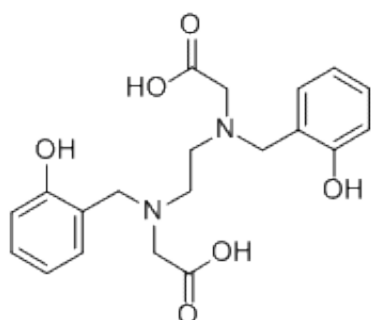
- **EDDHA: Kwas etylenodiamino-N,N-(dihydroksyfenylooctowy) C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>**



Rysunek 17. Struktura EDDHA

EDDHA chelatuje żelazo do pH 9. Dzięki temu można go stosować w szerokim zakresie pH gleby (od gleb kwaśnych do lekko zasadowych). W glebach zasadowych występują problemy z biodostępnością żelaza. Niedobór tego składnika może powodować chlorozę. Jednym z lepszych chelatorów do tych warunków jest właśnie EDDHA. Stabilność kompleksu jest silnie uzależniona od kompozycji izomerów w mieszaninie. Występuje w postaci 3 izomerów (orto - orto, orto - para oraz para - para) Izomer Orto -orto cechuje się najwyższą biodostępnością np. żelaza. Ten izomer posiada 6 miejsc aktywnych i formuje najtrwalsze kompleksy. W związku z powyższym jest stosunkowo często stosowany jako preparat do zwalczania chlorozy spowodowanej niedoborami żelaza. Izomer orto-para z uwagi na mniejszą ilość miejsc aktywnych (5) posiada nieznacznie gorsze właściwości. Izomer para-para nie kompleksuje jonów żelaza z przyczyn braku możliwości sterycznych tej cząsteczki.<sup>59</sup>

- **HBED: Kwas N,N - di(2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino-N,N - dioctowy**

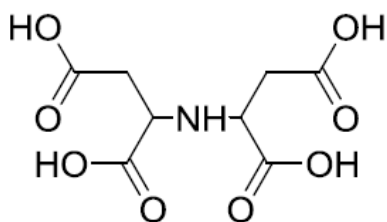


Rysunek 18. Struktura HBED

Jeden z nowszych chelatorów. Cechuje się wysoką stabilnością do pH 12 (dane dotyczące chelatu żelaza). Nadaje się więc do gleb silnie zasadowych. Jest dobrym chelatorem żelaza. Jest stosowany również w leczeniu zatruc żelazem. HBED słabo chelatuje jony miedzi. Cechuje się zwiększoną odpornością na promieniowanie UV. Chelat żelaza HBED może być stosowany jako czynnik kontrastujący przy metodzie rezonansu magnetycznego.<sup>60</sup> Obecność dwóch grup fenolowych pozytywnie wpływa na stałą trwałości takiego chelatu.

## I.4.5.3.2. Związki APCA biodegradowalne

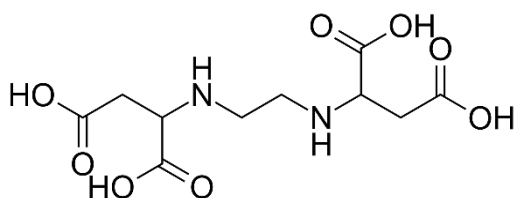
- IDHA: kwas N-(1,2 dikarboksyetylo)-D,L asparaginowy



Rysunek 19. Struktura IDHA

IDHA chelatuje żelazo do pH 6. Ligand cechuje się wysoką biodegradowalnością potwierdzoną wynikami wykonywanymi zgodnie z normami OECD 301E (prawie 90% po 4 tygodniach). Wytwarzany w Polsce przez przedsiębiorstwo ADOB. Badania wykazują, że jest równie efektywny jak EDTA, pomimo niższej dentyczności samej cząsteczki oraz niższych statych trwałości w porównaniu do podobnych chelatów nie biodegradowalnych (EDTA, HBED, EDDHA).

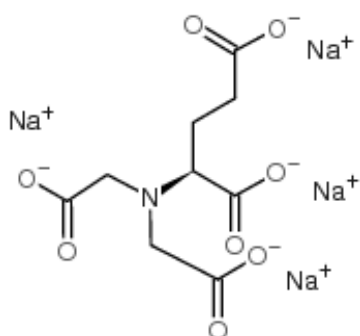
- EDDS: Kwas [S,S]-etylenodiaminodibursztynowy  $C_{10}H_{16}O_8N_2$



Rysunek 20. Struktura EDDS

Związek posiada 3 stereoisomery (SS, RS, RR) z których jeden SS cechuje się pełną biodegradowalnością. Pozostałe stereoisomery biodegradują nie w pełni i bardzo powoli. Chelat żelaza nadaje się do zastosowania w glebach lekko kwaśnych oraz lekko alkalicznych ze względu na zakres pH do 9. <sup>61</sup>

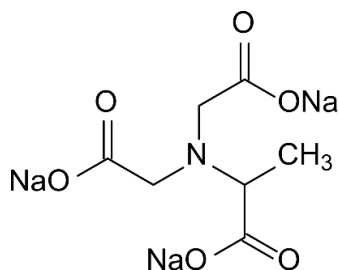
- izomer L GLDA (czterosodowej soli kwasu N,N-bis(karboksymetylo)glutaminowego).



Rysunek 21. Struktura soli sodowej GLDA (jeden ze stereoizomerów)

Bardzo dobry ligand chelatujący wytworzony z biodegradowalnych i odtwarzalnych surowców. Cechuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie w szerokim zakresie pH. GLDA charakteryzuje się niską ekotoksycznością. Preparat stosowany pod nazwą handlową Dissolvine GL. Stosowany w preparatach czyszczących oraz w nawozach. Znajduje zastosowanie w następujących gałęziach: środki czyszczące, kosmetyki, mokre chusteczki, produkcja polimerów, detergenty, tekstylia, adiuwant w środkach ochrony roślin. Chelator jest w stanie zastąpić EDTA w stosunku 1:1.<sup>62, 63</sup>

- Kwas metyloglicynodiocetowy (MGDA)

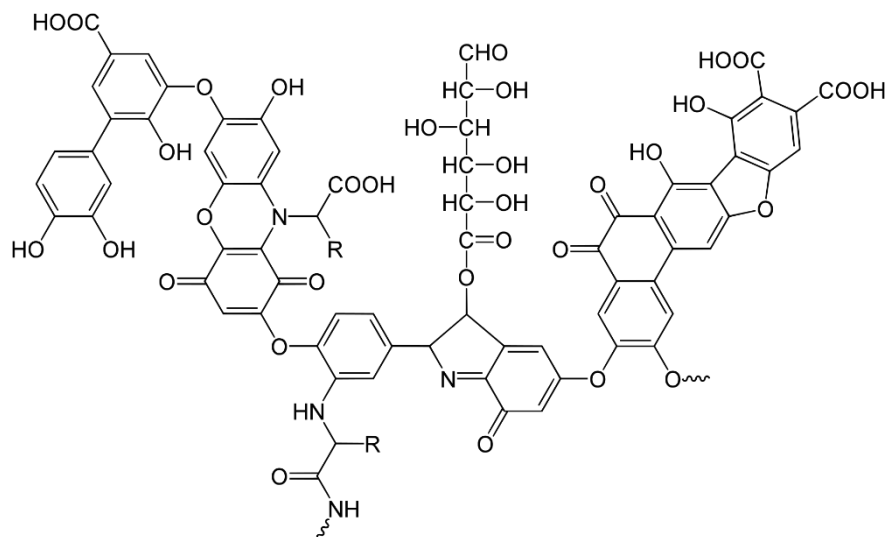


Rysunek 22. Struktura MGDA

Stosowany przeważnie w detergentach i środkach czystości jako zamiennik fosforanów. Cechuje się brakiem toksycznych właściwości oraz sprawdza się w czyszczeniu kamienia wapiennego oraz tłustych plam. Sól sodowa jest znana pod nazwą handlową Dissolvine M-40 (postać ciekła) oraz Dissolvine M-S forma stała). Z łatwością chelatuje cięższe jony metali takich jak miedź i żelazo. Właściwości liganda są wykorzystywane w procesach powlekania powierzchni niklem oraz miedzią.<sup>64</sup>

#### I.4.5.4. Inne substancje chelatujące

##### I.4.5.4.1. Kwasy humusowe



Rysunek 23. Struktura przykładowego kwasu humusowego

Kwasy humusowe będące również produktem przemysłu i będące ostatnio popularnym preparatem do zastosowań nawozowych. Kwasy humusowe mogą być traktowane jako biostymulatory jak również substancje chelatujące metale i lub mikrośkładniki pokarmowe.

Kwasy humusowe są mieszaniną skomplikowanych organicznych wielopierścieniowych substancji pochodzenia biologicznego/próchniczego. Zbudowane są na ogół z wielu pierścieni aromatycznych podstawionych licznymi grupami funkcyjnymi oraz łańcuchami alifatycznymi.

W związku z powyższym nie mają jednej jasno określonej struktury. Wyróżniamy dwie grupy kwasów humusowych:

-kwasy huminowe, najczęściej trudno rozpuszczalne w wodzie.

Kwasy huminowe to frakcja substancji humusowych o charakterze aromatycznym o barwie od ciemnobrązowej do czarnej. Mogą być ekstrahowane z gleby z użyciem rozpuszczalników alkalicznych. Nie poznano do końca ich struktury. Twierdzi się, że związki te są polimerami, których podstawowym elementem szkieletu jest rdzeń aromatyczny połączony z aminokwasami, cukrami, peptydami, kwasami alifatycznymi itp. Rdzeń składa się z pierścieni fenolowych lub związków heterocyklicznych zawierających azot. Grupy funkcyjne takie jak grupy metoksyłowe, karboksylowe, karbonyłowe, fenolowe, chininowe i alkoholowe stanowią bardzo ważny element budowy kwasów huminowych.

-kwasy fulwowe, najczęściej łatwo rozpuszczalne w wodzie

Kwasy fulwowe to frakcja substancji humusowych rozpuszczalnych w wodzie, roztworze NaOH oraz rozcieńczonych kwasach. Cechują się barwą od żółtej do żółtobrązowej. Z wapniem, magnezem, sodem, potasem tworzą łatwo rozpuszczalne sole, natomiast z żelazem i glinem kompleksy

chelatowe. Nie poznano do końca ich struktury. Zakłada się, że cząsteczkę kwasu fulwowego tworzą pierścienie benzenowe połączone za pomocą wiązań wodorowych w układ polimeryczny<sup>65</sup>.

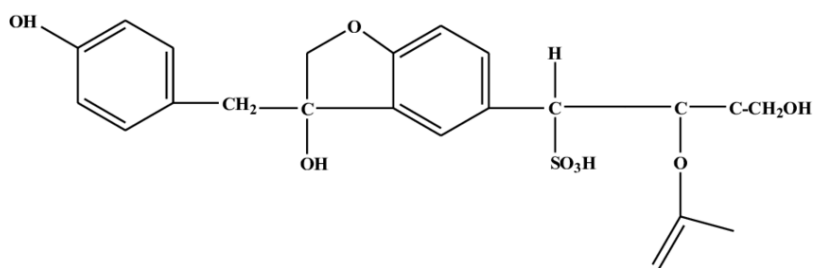
Preparaty zawierające takie substancje są wytwarzane w procesach biotechnologicznych z udziałem organizmów żywych (wermikompostowanie, metabolity dżdżownic) lub w procesach przemysłowych w wyniku ekstrakcji węgla brunatnego, torfu lub leonardyty.

Prowadzono badania dotyczące chelatowania metali w hydroponicznej uprawie pszenicy. Porównywano działanie kwasów humusowych do działania syntetycznego chelatu (HEDTA), syntetycznego chelatu w mieszaninie z buforem oraz próbki bez stosowania dodatków. Nie zaobserwowano znaczącego statystycznie wpływu na plon ziarna oraz biomasy. Zauważono pozytywny wpływ kwasów humusowych na ochronę przeciwko chlorozie liści.<sup>66</sup>

Substancje humusowe zdecydowanie mogą działać jako naturalne chelaty. Potwierdzono, że chelaty żelazowe kwasów humusowych przyswajają się w roślinach nawet w większych ilościach niż chelaty bazujące na kwasie cytrynowym stanowiącym jeden z lepszych naturalnych chelatorów. Potwierdzono, że ogórki bardzo dobrze przyswajały żelazo w tej formie.<sup>67</sup>

Rozpatrując zdolności chelatujące kwasów humusowych należy brać pod uwagę ich niejednoznaczność i często niepowtarzalną budowę. W zależności od surowca, procesu przetwarzania i warunków preparaty mogą się znacznie różnić. Wielkość cząsteczek w tym przypadku ma duże znaczenie. Mieszaniny zawierające cząsteczki o masie mniejszej będą miały właściwości chelatujące znacznie lepsze niż mieszaniny zawierające więcej cząsteczek o większych masach. W związku z powyższym właściwości tych substancji mogą być zmienne w czasie i dwie różne partie produkcyjne mogą znacznie różnić się właściwościami.<sup>68</sup>

#### 1.4.5.4.2. Chelaty ligninosulfonowe



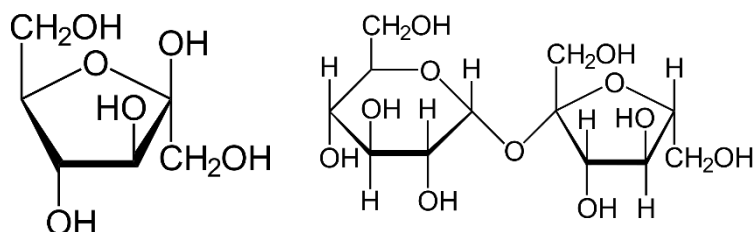
Rysunek 24. Struktura przykładowego lignosulfonianu

Substancje te są produktem ubocznym przy przemysłowej produkcji celulozy z pulpy drzewnej. Mogą być stosowane jako substancje chelatujące. Stosowane również do wyłapywania pyłów. Badano zastosowanie w remediacji gleby (kompleksowanie Cu, Mg, Hg). Ich zastosowanie jest korzystne ze względu na ekonomiczność takiego rozwiązania (niskie ceny związków lignosulfonowych).<sup>69</sup>

#### I.4.5.4.3. Chelaty cukrowe

Spośród substancji naturalnych cukry redukujące również cechują się właściwościami pozwalającymi na chelatację składników pokarmowych.

##### Cukry proste i dwucukry



Rysunek 25. Struktura fruktozy (po lewej) oraz sacharozy (po prawej)

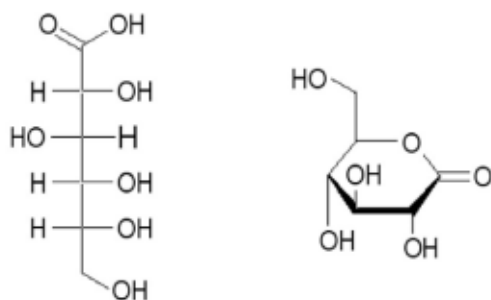
Z uwagi na korzystną strukturę substancji cukrowych i ich pochodnych (duża ilość grup funkcyjnych badano chelatację za pomocą cukrów i polioli.<sup>70</sup> W ramach badań wytworzono m.in. kompleksy żelazowe fruktozy.

Znane są właściwości chelatujące sacharozy. Jest ona względnie tanim odczynnikiem chelatującym. Jako czynniki chelatujący znalazła zastosowanie w preparacji nanocząsteczek  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  do celów zastosowania w bateriach. Takie rozwiązanie pomaga znacznie obniżyć koszty produkcji.<sup>71</sup>

Analogiczne badania były prowadzone przez inny zespół naukowców, który badał zastosowanie chelatacji sacharozy i glukozy do wytwarzania materiałów katodowych  $\text{O}_3\text{-Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ .<sup>72</sup>

Sacharoza i poliole znajdują zastosowanie jako czynniki chelatujące w preparacji katalizatorów syntezy Fishera-Tropscha (katalizatory Co-Ru na bazie  $\text{SiO}_2$ ) (w trakcie procesu powstają chelaty cukrowe kobaltu). Ich zastosowanie powoduje zmniejszenie formacji klastrowych promując fazę aktywną. Zaobserwowano również, że dodatek sorbitolu i mannitolu zwiększa dwukrotnie dyspersję kryształów metalicznych tlenków.<sup>73</sup>

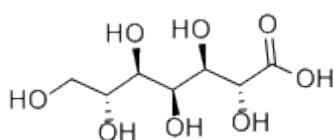
Sorbitol będący produktem redukcji glukozy posiada właściwości chelatujące. Wykonano eksperymenty chelatacyjne sorbitolu wzbogacając go jonami wapnia. Nawozy zawierające stabilizowane chelaty wapniowe sorbitolu w badaniach polowych wykazały korzystne działanie na wzrost plonu ziemniaka. Znane są korzystne właściwości wapnia na wzrost plonu ziemniaka, jednak dodatek substancji chelatującej zwiększył dostępność wapnia dla roślin.<sup>74</sup>

**Kwas glukonowy i jego pochodne**

Rysunek 26. Struktura kwasu glukonowego (po lewej) oraz glukonolaktonu (po prawej)

Znane są chelatujące właściwości kwasu glukonowego oraz glukonolaktonu będących pochodnymi glukozy. Glukonian sodu jest bardzo dobrym chelatorem w zasadowym pH. W tych warunkach spełnia swoje zadanie lepiej niż np. EDTA lub NTA (czyli syntetyczne chelaty APCA) biodegraduje w 98 % w 2 doby. Pochodne kwasu glukonowego znajdują zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym (wzmacniacze smaku, dodatki), tekstylnym (chelatorowanie żelaza), z uwagi na łatwą chelatację jonów wapnia znajduje zastosowanie w usuwaniu kamienia kotłowego.<sup>75, 76</sup>

W ostatnim czasie popularnym czynnikiem chelatującym jest kwas heptaglukonowy (HGA)



Rysunek 27. Struktura kwasu heptaglukonowego (HGA)

Kwas heptaglukonowy jest lepszym czynnikiem chelatującym niż kwas glukonowy, z uwagi na większą liczbę grup funkcyjnych. Dobrze kompleksuje mikrośkładniki w pH zasadowym w związku z powyższym nadaje się do aplikacji w glebach wapnowanych.

**Chelaty opracowane w Grupie Azoty ZAK SA w ramach projektu z dofinansowaniem**

W trakcie realizacji projektu z dofinansowaniem „Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotanu amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących.”<sup>1</sup> były badane niespotykane na rynku innowacyjne chelaty. Opracowywane chelaty zawierają w swej budowie niespotykane dotąd w komercyjnych zastosowaniach ugrupowania, które będą powodować kontrolowaną w czasie biodegradację.

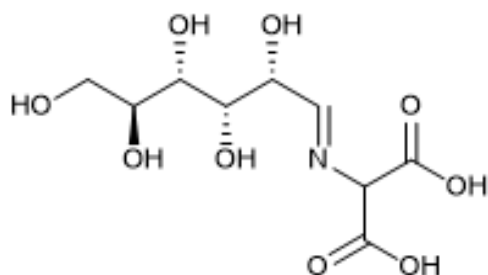
Opracowane cząstki to:

<sup>1</sup> Projekt w ramach działania 1.1 Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój; Konkurs Innochem, POIR.01.02.00-00-0023/16; realizacja 2016-2023, Instytucja finansująca: NCBR



**kwasy N-(1-deoksy-D-glukitol-1-ylideno)-asparaginowy**

Imina glukozy i kwasu asparaginowego:  $C_{10}H_{17}NO_9$ , masa molowa: 295,2 g/mol, CAS: 1052724-20-5

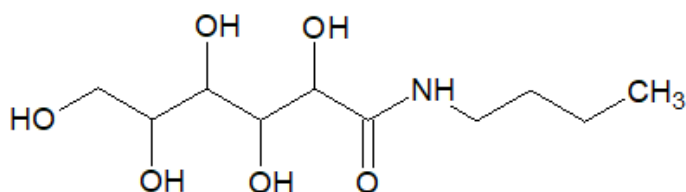


Rysunek 28. Struktura iminy glukozy i kwasu asparaginowego

Modele stanowią połączenie dwóch naturalnych, w pełni biodegradowalnych elementów - aminokwasu i cukru. Ich połączenie poprzez utworzenie iminy prowadzi do utworzenia nowego liganda o dużym potencjale chelatacji. Z drugiej strony obecność jednostki cukrowej zapewnia wysoką rozpuszczalność produktu.<sup>77</sup>

**- N-butylo-D-glukonamid**

Amid kwasu glukonowego; Wzór sumaryczny:  $C_{10}H_{21}NO_6$ , masa molowa: 251,3 g/mol, CAS: 18375-57-0



Rysunek 29. Struktura N-butylo-D-glukonamidu

Amid kwasu glukonowego stanowi innowacyjny ligand, w którym jednostka kwasu glukonowego została połączona z fragmentem alkiowym - N-butyloaminą. Ten zabieg ma na celu ograniczenie bardzo szybkiej biodegradowalności kwasu glukonowego. Wiadomo także, że metale, w tym jony żelaza łączą się z kwasem glukonowym przez grupy hydroksylowe przy atomach węgla 3, 4, 5 i 6 tworząc kompleksy o bardzo wysokiej trwałości.

Grupa Azoty ZAK SA i Politechnika Śląska w efekcie prowadzonych prac zgłosiła do Urzędu Patentowego RP zgłoszenia zawierające know-how pozwalające na produkcję szeregu dodatków chelatowych optymalnych do zastosowań w ciekłych nawozach azotowych.

Zgłoszone i udzielone zostały następujące patenty:

P.435383/Pat.242478: Sposób otrzymywania biodegradowalnych mikroelementowych komponentów nawozowych oraz biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe<sup>78</sup>

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów - W pierwszym etapie pod ciśnieniem atmosferycznym ogrzewa się aminy pierwszorzędowe lub drugorzędowe z cukrami redukującymi w środowisku zasadowym w temperaturze co najmniej 60°C. W wyniku reakcji powstają roztwory wodne lub roztwory alkoholowo-wodne lub osady. W drugim etapie produkty poddaje się reakcji z solami metali przejściowych pod ciśnieniem atmosferycznym w środowisku wodnym lub alkoholowo-wodnym. Przedmiotem wynalazku są biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe w postaci wytworzonych chelatów.<sup>78</sup>

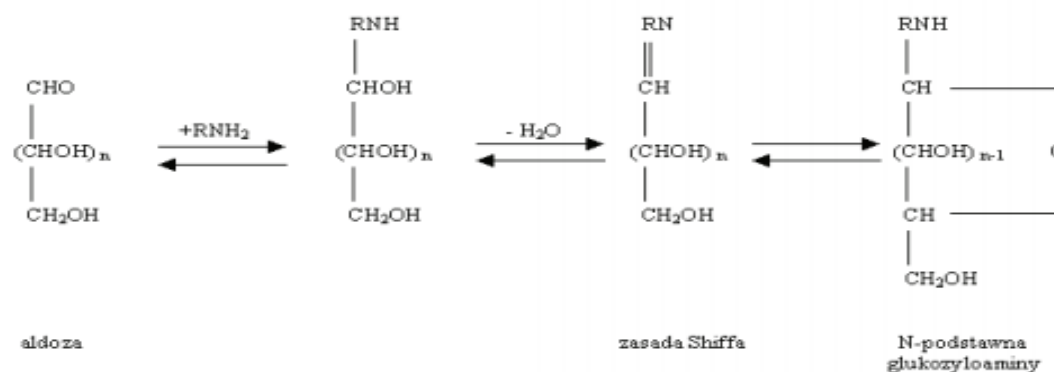
P.435384/Pat.241551: Sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych<sup>79</sup>

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych. W pierwszym etapie pod ciśnieniem atmosferycznym, prowadzi się kondensację termiczną alifatycznych amin I-rzędowych, (korzystnie N-butyloaminy z D-glukonolaktonem) do otrzymania N-butylo-D-glukonamidu lub jego pochodnych przy czym aminę, (N-butyloaminę) wprowadza się jako 33% roztwór metanolowy do zawiesiny D-glukonolaktonu w temperaturze 50°C. Reakcję prowadzi się przez 3,5 godziny.

W wyniku reakcji powstaje roztwór N-butylo-D-glukonamidu lub roztwór jego pochodnych. W drugim etapie produkty poddaje się reakcji chelatacji z pięciowodnym siarczanem(VI) miedzi(II) w postaci sypkiej stosunku molowym liganda do jonów metalu 1:1 do 1:2 lub z czterowodnym siarczanem(VI) manganu(II) w postaci roztworu wodnego w stosunku molowym liganda do jonów metalu 1:1 do 1:2. Przedmiotem wynalazku są biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe w postaci wytworzonych chelatów<sup>79</sup>

#### **I.4.6. Reakcje i procesy zachodzące podczas syntezy chelatów cukrowo-aminokwasowych** **Reakcje Maillarda**

a). Pierwszy typ reakcji można nazwać przykładem reakcji Maillarda nazywanej też reakcją nieenzymatycznego brązowienia. Reakcje te zachodzą podczas termicznego przetwarzania żywności, oraz długotrwałego jej przechowywania. Przemiany chemiczne są inicjowane bezpośrednią reakcją pomiędzy grupą karbonylową lub hemiacetalową cukrów redukujących a grupą aminową aminokwasów lub peptydów. Proces ten jest bardzo złożony i prowadzi do powstania związków odpowiedzialnych za smak, zapach oraz atrakcyjność produktów spożywczych. Nazwa reakcji pochodzi od nazwiska francuskiego chemika, Louisa Maillarda, który jako pierwszy w 1912 r. opisał reakcję zachodzącą pomiędzy cukrami a aminokwasami<sup>80</sup>

Rysunek 30. Schemat reakcji Maillarda<sup>80</sup>

Czynniki od których zależna jest reakcja Maillarda:

#### Reaktywność aminokwasu:

- Aminokwasy powodujące najszybszą reakcję: lizyna, glicyna, tryptofan, tyrozyna.
- Aminokwasy powodujące umiarkowanie szybką reakcję: prolina, leucyna, izoleucyna, alanina, hydroksyprolina, fenyloalanina, metionina walina, glutamina, seryna oraz asparagina
- Aminokwasy powodujące najwolniejszą reakcję: histydyna, treonina, asparagina, arginina, glutamina oraz cysteina

Należy zauważyć, że w przypadku produktów spożywczych aminokwasy te reagują wspólnie, a nie indywidualnie. Co więcej, nie występują w postaci wolnej w znacznej ilości. W przypadku peptydów i białka, tylko funkcja aminowa końcowego aminokwasu lub boczne funkcje aminowe lizyny, argininy i histydyny są dostępne. Jednak z powodu stłoczenia sterycznego te boczne grupy aminowe są mniej reaktywne niż w przypadku wolnych aminokwasów.

#### Reaktywność cukrów:

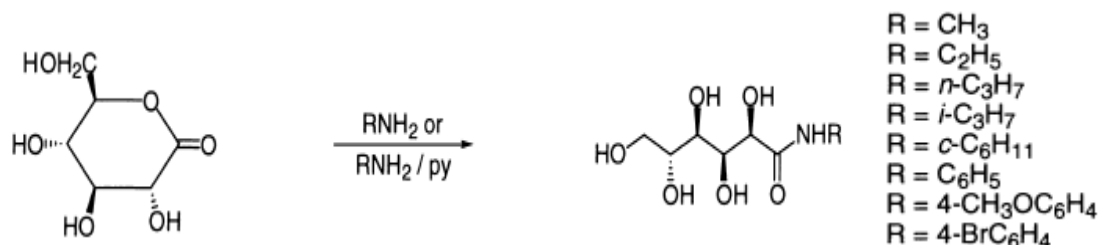
Pentozy (np. ryboza) są bardziej aktywne niż heksozy (glukoza). Najmniej aktywne są dwucukry (np. sacharoza, maltoza). Wśród heksoz znacznie większą reaktywnością cechuje się glukoza. Reaktywność fruktozy jest na poziomie reaktywności dwucukrów.

Maillard w swych badaniach sygnalizuje, że szybkość reakcji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

Wpływ pH na reakcje Maillarda jest dwuwymiarowy: modyfikuje reaktywność cukrów jak i reaktywność aminokwasów. Odczyn jest istotny dla zachowania odpowiedniej formy strukturalnej zarówno cukrów jak i aminokwasów (forma liniowa cukru z udostępnioną grupą aldehydową jak również odsłonięta grupa aminowa w aminokwasach).<sup>81 82</sup>

### Działanie amin na glukonolakton

We wcześniejszych badaniach znalazł zastosowanie również glukonolakton. Działanie amin na glukonolakton polega na rozerwaniu pierścienia heteroatomowego prowadzące do powstania alkilowego amidu. Hiszpański zespół badawczy Arevalo badał reakcje glukonolaktonu do tioamidów. Substancjami pośrednimi były poszczególne amidy. Sprawdzono 8 różnych amin zarówno łańcuchowych jak i aromatycznych. Zostało to zaprezentowane na poniższym rysunku.<sup>83</sup>



Rysunek 31. Reakcje glukonolaktonu z aminami<sup>83</sup>

Roztwór glukonolaktonu (5.0 g, 28.0 mmol) zmieszano z roztworem aminy (0.3 mol dla metyloaminy etyloaminy) (40% wodny roztwór), lub w stosunku obj. 1:1 (v/v) roztworu amina/pirydyna (40 mL, 0.3 mol) w przypadku *n*-propyloaminy, izopropyloaminy, cykloheksylaminy, aniliny, 4-metoksyaniliny, i 4-bromoaniliny, które były zostawione przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość potraktowano etanolem i eterem dietylowym w celu otrzymania glukonamidu jako krystalicznego ciała stałego, które następnie przekrystalizowano z etanolu lub 96% roztworu etanolu. Produkty otrzymano z wysokimi wydajnościami 80-96% z wyjątkiem reakcji z 4-bromoaniliną.<sup>83</sup>

**I.4.7. Legislacyjne możliwości stosowania chelatów do celów nawozowych:**

Zgodnie z obowiązującym w latach ubiegłych zarządzeniem WE 2003/2003 oraz aneksami do niego do nawozów mineralnych w latach ubiegłych do nawozów można było dodawać następujące substancje chelatujące:

- EDTA
- DPTA
- EDDHA (izomery orto-orto, orto-para)
- HEEDTA
- EDDHMA (izomery orto-orto, orto-para, para-para)
- EDDCHA (3 różne izomery)
- IDHA
- HBED
- EDDS (1 z izomerów)
- glicyna

Powyższe zarządzenie zostało w ostatnich latach zmienione na zarządzenie WE 2019/1009. Zarządzenie to znacznie poszerza paletę zastosowanych substancji poprzez konieczność spełnienia przez chelator kilku istotnych warunków:

Dla nawozu chelatowego mikroskładnikowego:

- 5 % (m/m) nawozu chelatowego mikroskładnikowego stanowi rozpuszczalny w wodzie mikroskładnik pokarmowy
- co najmniej 80 % rozpuszczalnego w wodzie mikroskładnika pokarmowego jest chelatowane przez czynnik chelatujący spełniający wymogi CMC 1.

Dla chelatów żelaza będących UVCB (substancje o nieznanym lub zmiennym składzie, złożone produkty reakcji lub materiały biologiczne):

- 5 % (m/m) nawozu kompleksowego mikroskładnikowego stanowi rozpuszczalny w wodzie mikroskładnik pokarmowy, oraz
- co najmniej 80 % rozpuszczalnego w wodzie mikroskładnika pokarmowego jest skompleksowane przez czynnik kompleksujący spełniający wymogi CMC 1

W przypadku nawozu wieloskładnikowego składniki mikroelementowe chelatowane mogą być deklarowane tylko jeśli występują w ilości minimalnej wskazanej w poniższej tabeli:

Tabela 2. Zawartość mikroskładnika w formie chelatowanej lub skompleksowanej w nawozach wieloskładnikowych

Mikroskładnik	Zawartość mikroskładnika w formie chelatowanej lub skompleksowanej [%m/m] <sup>84</sup>
Bor (B)	nie dotyczy
Kobalt (Co)	0,02
Miedź (Cu)	0,1
Żelazo (Fe)	0,3
Mangan (Mn)	0,1
Molibden (Mo)	nie dotyczy
Cynk (Zn)	0,1

Zgodnie z zapisami CMC 1: czynnik chelatujący jest substancją organiczną składającą się z cząsteczki, która:

- ma dwa lub więcej miejsc, które są dawcami par elektronowych do jonu centralnego, jakimi są kationy metali przejściowych (cynku (Zn), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn), magnezu (Mg), wapnia (Ca) lub kobaltu (Co)), oraz
- jest wystarczająco duża, by utworzyć pięcio- lub sześcioczłonowe struktury cykliczne.

Produkt nawozowy UE pozostaje stabilny w standardowym roztworze Hoaglanda przy pH 7 i 8 przez co najmniej 3 dni.

Zgodnie z zapisami CMC 1: czynnik kompleksujący jest substancją organiczną tworzącą płaską lub przestrzenną strukturę z jedno-, dwu- lub trójwartościowym kationem metalu przejściowego (cynku (Zn), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn) lub kobaltu (Co)).

Produkt nawozowy UE pozostaje stabilny w roztworze wodnym przy pH 6 i 7 przez co najmniej 1 dzień.

Roztwór Hoaglanda jest od dawna znanym wodnym roztworem składników odżywczych potrzebnym roślinom, który symuluje roztwór glebowy. Roztwór zawiera następujące składniki w bardzo niskim stężeniu: N, P, K, S, Na, Cl, Mg, Ca, B, Zn, Cu, Mn, Fe, Mo.

## Podsumowanie części tajnej

W rozprawie doktorskiej syntezowano kompleksy mogące mieć zastosowanie przemysłowe. W wyniku doboru ekonomicznie opłacalnych surowców posiadających potencjał biodegradacyjny wyselekcjonowano poszczególne potencjalne ligandy. W ramach prac laboratoryjnych syntezowano owe ligandy i ich kompleksy. Łącznie syntezowano ponad 50 potencjalnych kompleksów w reakcji ligandu z solami nieorganicznymi metali przejściowych. Badaniami spektralnymi potwierdzano lub odrzucono tezę otrzymania poszczególnych kompleksów.

Badano m.in. substancje o znaczeniu biologicznym mogącym posiadać potencjał koordynacyjny. Spośród syntezowanych cząsteczek złożonych ligandów zaobserwowano kilka kluczowych substancji mających dobre właściwości użytkowe pozwalające na potencjalne wdrożenie. Preferowane były substancje, które w formulacji nawozowej występują w formie klarownego roztworu. Niemniej badano również mieszaniny stanowiące zawiesiny. Otrzymane mieszaniny z badanymi ligandami stanowią wartościowy dodatek do nawozów ciekłych z uwagi na osiągnięte wyniki w badaniach fitotronowych.

Dla produktów posiadających wysoki potencjał kompleksowania wykonywano syntezy w większej skali. Skalę procesów stopniowano w 3 krokach jednocześnie zmniejszając ilość próbek w kolejnym stopniu. Eksperymenty skalowania wykonywano w kolbie 500 ml, reaktorze 1 l oraz reaktorze 20 l (produkt cechujący się najlepszymi właściwościami użytkowymi i technologicznymi). Opracowano założenia do wdrożenia przemysłowego jednego wyselekcjonowanego kompleksu.

Otrzymano szereg testowych ciekłych formulacji nawozowych na bazie kompleksów klarownych oraz zawiesinowych. Formułacje nawozów ciekłych okazały się stabilne co potwierdzono próbami starzeniowymi i analizami chromatograficznymi. Dodatkowym walorem marketingowym stanowiącym wartość dodaną może być barwa otrzymanych nawozów ciekłych.

Otrzymano szereg stałych testowych formulacji nawozowych z chelatami/kompleksami. Otrzymane formułacje nawozów stałych są bezpieczne w warunkach prowadzenia procesu w niskich temperaturach co potwierdzono analizami DSC. Należy jednak pamiętać, że nie należy tych dodatków stosować w procesie granulacji mechanicznej w wysokich temperaturach wytwarzania granulatów, gdyż będzie to powodowało zagrożenie bezpieczeństwa procesowego. Dodatkowym walorem marketingowym stanowiącym wartość dodaną może być barwa otrzymanych granul nawozów saletrzanych.

Wykonane prace pozwolą na powiększenie know-how dotyczącego chelatów, kompleksów oraz nawozów zawierających te ugrupowania. Należy jednak pamiętać, że to rynek dyktuje warunki sprzedażowe.

**Dorobek naukowy doktoranta****I. Dorobek związany z doktoratem****Publikacje związane z doktoratem**

1. R. Grzesik, N. Kuźnik; Zastosowanie kompleksów L-cysteiny z mikroelementami do nawożenia roślin; Przemysł Chemiczny; 2022; T. 101 nr 7; s. 485-490;
2. R. Grzesik, E. Pankalla, N. Kuźnik; Otoczkowanie nawozów saletranych modelowymi substancjami chelatowymi; Przemysł Chemiczny; 2022, T. 101 nr 10, s. 810-814;

**Patenty i zgłoszenia patentowe związane z doktoratem**

1. R.Grzesik, A. Tyc, Ł. Przypis, M.M. Tomczyk, N. Kuźnik; Sposób otrzymywania biodegradowalnych mikroelementowych komponentów nawozowych oraz biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe; Pat.242478
2. R.Grzesik, A. Tyc, Ł. Przypis, M.M. Tomczyk, N. Kuźnik; Sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych; Pat.241551

**Wystąpienia konferencyjne związane z doktoratem**

1. Wystąpienie: R. Grzesik, N. Kuźnik; Innowacyjne chelaty - nowe substancje w służbie rolnictwu; 44. Międzynarodowe Seminarium Naukowo - Techniczne „Chemistry for Agriculture” 24 - 27 listopada 2019, Karpacz
2. Poster: R. Grzesik; Nawożenie roślin modelowych skompleksowanymi aminokwasami na przykładzie zastosowania cysteiny; I Konferencja: „Innowacyjność Województwa Opolskiego w nowym okresie programowania Zielone Innowacje w przemyśle i rolnictwie” 5-6 październik 2022, Zakrzów
3. Wystąpienie: A. Kastelik-Hryniewiecka, K. Bakalorz, R. Grzesik, N. Kuźnik; Atrakcyjne zastosowania chelatów żelaza w medycynie i rolnictwie V Seminarium Ogólnoakademickie: „Metody fizykochemiczne w badaniach naukowych”; 6 kwiecień 2023, Sosnowiec

**II. Dorobek niezwiązany z doktoratem****Publikacje niezwiązane z doktoratem**

1. R. Grzesik, M.Lukosek, K. Torchała, Ł. Kotyrba, J. Wójcik; Synteza hydrożeli na bazie soli poli(kwasu asparaginowego) i poli(kwasu akrylowego) wykazujących strukturę przenikających się sieci polimerowych; Przemysł Chemiczny; 2020; T. 99 nr 12; s. 1712-1716;
2. M.Lukosek, R. Grzesik, K. Torchała, Ł. Kotyrba, J. Wójcik; Synteza i charakterystyka poliasparagianu miedzi oraz określenie jego potencjału aplikacyjnego jako dodatku do nawozów



saletrzanych o spowolnionym uwalnianiu mikroelementu; Przemysł Chemiczny; 2021; T. 100 nr 2; s. 149-157;

3. K. Bakalorz, Ł. Przypis, M. Tomczyk, M. Książek, R. Grzesik, N. Kuźnik; Unprecedented Water Effect as a Key Element in Salicyl-Glycine Schiff Base Synthesis; Molecules; 2020; 25 1257;

4. A. Tyc, D. Nieweś, S. Penkala, R. Grzesik, K. Hoffmann, J. Hoffmann; Influence of Anti Caking Agents on the Highly Effective Organic Coatings for Preventing the Caking of Ammonium Nitrate Fertilizers; Coatings; 2020, 10; 1093;

5. G. Izydorczyk, A. Saeid, M. Mironiuk, A. Witek-Krowiak, K. Koziół, R. Grzesik, K. Chojnacka; Sustainable method of phosphorus biowaste management to innovative biofertilizers: A solution for circular economy of the future; Sustainable Chemistry and Pharmacy; 2022; T. 27; s 100634;

#### **Patenty i zgłoszenia patentowe niezwiązane z doktoratem**

1. R. Grzesik, M. Szczepański, B. Szumilas; Sposób otrzymywania kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego oraz sposób otrzymywania chelatów kwasu etylenodiamino-N,N-dibursztynowego; Patent: Pat.243234

2. R. Grzesik, M. Szczepański, B. Szumilas; Sposób otrzymywania kwasu iminodibursztynowego oraz sposób otrzymywania chelatów kwasu iminodibursztynowego; Zgłoszenie patentowe: Patent: P.436337

3. M; Lukosek, K. Torchata, J. Wójcik, K Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, B. Moszowski, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik; Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego); Patent: Pat.239355

4. M; Lukosek, K. Torchata, J. Wójcik, K Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, K. Żak, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik; Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego); Patent: Pat.239356

5. M; Lukosek, K. Torchata, J. Wójcik, K Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, T. Krawczyński, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik; Sposoby wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego); Patent: Pat.243484

6. M; Lukosek, K. Torchata, J. Wójcik, K Zwierz, Ł. Kotyrba, Z. Tomik, P. Boberski, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, S. Golonka, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik; Sposoby wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego); Patent: Pat.243485

7. P. Rusek, S. Schab, M. Dawidowicz, A. Zdunek, K. Borowik, Ł. Rusek, U. Ryszko, J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchata, R. Grzesik, K. Koziół, S. Golonka, K. Żak; Nawóz saletrzany wzbogacony w wolnodziałające mikroelementy na matrycy heulandytowo-klinoptylolitowej i sposób jego wytwarzania; Patent: Pat.240824

8. P. Rusek, S. Schab, M. Dawidowicz, A. Zdunek, Z. Zdeb, P. Bogusz, K. Borowik, Ł. Rusek, U. Ryszko, J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchata, R. Grzesik, K. Koziół, B. Moszowski, T. Krawczyński;

Nawóz saletrzany na bazie azotanu amonu, zawierający funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych oraz sposób otrzymywania nawozu saletrzanego zawierającego funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych; Patent: Pat.240825

9. J. Wójcik, M; Lukosek, K. Torchata, K Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głowska, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, T. Krawczyński, K. Żak , P. Rusek, S. Schab, K. Borowik; Sposób modyfikacji zeolitu; Patent: Pat.242701

10. J. Wójcik, M; Lukosek, K. Torchata, K Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głowska, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, S. Golonka , P. Rusek, S. Schab, K. Borowik; Sposób modyfikacji zeolitu; Patent: Pat.242702

11. J. Wójcik, M; Lukosek, K. Torchata, K Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głowska, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, S. Golonka , P. Rusek, S. Schab, K. Borowik; Sposób modyfikacji zeolitu; Zgłoszenie patentowe: P.431913

12. J. Hoffmann, M. Kaniewski, W. Ludwig, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, M. Biegun, E. Klem Marciniak, D. Nieweś, J. Zieliński, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, A. Tyc, W. Kubica; Sposób otrzymywania warstwowego nawozu saletrzanego; Zgłoszenie patentowe: P.439971

#### **Wystąpienia konferencyjne niezwiązane z doktoratem**

1. Wystąpienie: R.Grzesik, N. Kuźnik; Innowacyjne chelaty - droga do syntez nowych związków dla rolnictwa; III Konferencja Naukowo-Techniczna „Innowacje w Przemśle Chemicznym”, Gliwice, 29-30.10.2019 r.
2. Wystąpienie: R. Grzesik; Innowacyjny nawóz mikroelementowy wolnouwalniający składniki; 44. Międzynarodowe Seminarium Naukowo - Techniczne „Chemistry for Agriculture” 24 - 27 listopada 2019, Karpacz
3. Wystąpienie: R. Grzesik; „Stale nawozy saletrzane z dodatkiem biodegradowalnych związków chelatowych”; XLV Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture” 21 - 24 listopada 2021, Karpacz
4. Wystąpienie: R. Grzesik „Innowacyjne dodatki do nawozów saletrzanych”; XLVI Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture” 20 - 23 listopada 2022, Karpacz
5. Poster: J. Janik, R. Grzesik; „Stale nawozy saletrzane wzbogacone mikroelementami w postaci chelatów”; X Kongres Technologii Chemicznej „Techem” 11 - 14 maja 2022, Politechnika Wroclawska; Wrocław
6. Poster: J. Janik; R. Grzesik; „Stale nawozy saletrzane wzbogacone mikroelementami w postaci biodegradowalnych chelatów”; XLVI Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture” 20 - 23 listopada 2022, Karpacz
7. Wystąpienie: R. Grzesik; S. Schab „Otrzymywanie nawozów saletrzanych z innowacyjnymi dodatkami. Badania agrochemiczne”; XLVI Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture” 20 - 23 listopada 2022, Karpacz

8. Poster: E. Cichoń; R. Grzesik; „Nowe formy nawozowe o spowolnionym uwalnianiu zawierające dodatkowo biologicznie ważne mikroelementy”; XLVI Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne „Chemistry for Agriculture” 20 - 23 listopada 2022, Karpacz

## Wykaz rysunków:

Rysunek 1. Ligandy bidentyczne .....	23
Rysunek 2. Ligandy tridentyczne .....	24
Rysunek 3. Ligandy tetradentyczne.....	24
Rysunek 4. Ligandy pentadentyczne .....	24
Rysunek 5. Ligandy heksadentyczne.....	25
Rysunek 6. Struktura kwasu cytrynowego .....	28
Rysunek 7. Struktura kwasu szczawiowego .....	28
Rysunek 8. Struktura kwasu bursztynowego .....	29
Rysunek 9. Struktura kwasu winowego (jeden ze stereoizomerów).....	29
Rysunek 10. Struktura kwasu jabłkowego (jeden ze stereoizomerów).....	29
Rysunek 11. Struktura glicyny .....	30
Rysunek 12. Struktura kwasu glutaminowego .....	31
Rysunek 13. Struktura kwasu asparaginowego.....	31
Rysunek 14. Przykładowe kwasy aminopolikarboksylowe (NTA po lewej oraz IDA po prawej) .....	32
Rysunek 15. Struktura EDTA .....	33
Rysunek 16. Struktura kwasu DTPA .....	33
Rysunek 17. Struktura EDDHA.....	34
Rysunek 18. Struktura HBED .....	34
Rysunek 19. Struktura IDHA .....	35
Rysunek 20. Struktura EDDS.....	35
Rysunek 21. Struktura soli sodowej GLDA (jeden ze stereoizomerów).....	36
Rysunek 22. Struktura MGDA .....	36
Rysunek 23. Struktura przykładowego kwasu humusowego.....	37
Rysunek 24. Struktura przykładowego lignosulfonianu.....	38
Rysunek 25. Struktura fruktozy (po lewej) oraz sacharozy (po prawej).....	39
Rysunek 26. Struktura kwasu glukonowego (po lewej) oraz glukonolaktonu (po prawej) .....	40
Rysunek 27. Struktura kwasu heptaglukonowego (HGA) .....	40
Rysunek 28. Struktura iminy glukozy i kwasu asparaginowego .....	41
Rysunek 29. Struktura N-butylo-D-glukonamidu.....	41
Rysunek 30. Schemat reakcji Maillarda <sup>80</sup> .....	43
Rysunek 31. Reakcje glukonolaktonu z aminami <sup>83</sup> .....	44

## Wykaz tabel

Tabela 1. Formy aktywne poszczególnych mikroelementów oraz formy pobierane przez roślinę .....	20
Tabela 2. Zawartość mikroskładnika w formie chelatowanej lub skompleksowanej w nawozach wieloskładnikowych .....	46

## Bibliografia

- <sup>1</sup> W. D. Dar Food versus energy: Crops for energy; Ethics, Efficiency and Food Security” The Crawford Fund 2014 Annual Parliamentary Conference, Parliament House Canberra ACT, Australia 26-28 August 2014; Dostępny w internecie: <https://ageconsearch.umn.edu/record/225568/files/Dar2014.pdf>
- <sup>2</sup> Dostępny w internecie; <https://news.un.org/en/story/2022/07/1122272> [dostęp 24.08.2023]
- <sup>3</sup> Główny Urząd Statystyczny; Informacja o wstępnych wynikach Powszechnego Spisu Rolnego 2020; Warszawa; 2021
- <sup>4</sup> Dostępny w internecie; <https://www.sodr.pl/swietokrzyski-portal-rolny/aktualnosci/Zasady-nawozenia-w-rolnictwie-zrownowazonym/idn:683#:~:text=Nawo%C5%BCenie%20ro%C5%9Blin%20w%20systemie%20rolnictwa%20zr%C3%B3wnowa%C5%BConego%20powinno%20kierowa%C4%87,naturalnych%20i%20mineralnych%20akro-%20i%20mikroelementowych.%20Wi%C4%99cej%20pozycji> [dostęp 24.08.2023]
- <sup>5</sup> Dostępny w internecie; <https://www.compo-expert.com/pl-PL/produktow/novatec-one> [dostęp 24.08.2023]
- <sup>6</sup> Dostępny w internecie; <https://grupaazoty.com/aktualnosci/grupa-azoty-ze-strategia-na-lata-2021-2030-i-kluczowym-projektem-zielone-azoty> [dostęp 24.08.2023]
- <sup>7</sup> Dostępny w internecie; <https://www.agh.edu.pl/aktualnosci/info/naukowcy-z-agh-opracowali-i-zbadali-nawozy-biodegradowalne-w-100/> [dostęp 24.08.2023]
- <sup>8</sup> Dostępny w internecie; <https://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/grupa-azoty-i-pko-bp-rozpoznaja-program-grunt-to-wiedza> [dostęp 24.08.2023]
- <sup>9</sup> Dostępny w internecie; <https://nawozy.eu/grunt-to-wiedza> [dostęp 30.07.2023]
- <sup>10</sup> A. Magrach; Environmental and social consequences of the increase in the demand for ‘superfoods’ world-wide; People and nature; 2020, 2, 2, s. 267-278;
- <sup>11</sup> Dostępny w internecie; <https://zak.grupaazoty.com/> [dostęp 30.07.2023]
- <sup>12</sup> T. Kozioł, A. Kopeć, D. Szczerba; Procesy granulacji w Azotach Tarnów, granulacja mechaniczna SALETROSANU; CHEMIK 2012, 66, 10, 1057-1070
- <sup>13</sup> Dostępny w internecie: <https://zak.grupaazoty.com/aktualnosci/grupa-azoty-kedzierzyn-przekazuje-technologie-grnulacji-nawozow-grupie-azoty-pulawy?v=pdf> [dostęp 25.08.2023]
- <sup>14</sup> Poptawski, D., Grzesiak, D., Kaniewski, M., Wójcik, M., Hoffmann, J.; Stabilność termiczna wybranych nawozów handlowych zawierających azotan amonu; Przem. Chem. 2015, 94, 6, s. 943-947 DOI: 10.15199/62.2015.6.16
- <sup>15</sup> A. Myka, A. Zdunek, P. Rusek; Metody analizy termicznej i ich zastosowanie w badaniach wpływu dodatków na rozkład termiczny azotanu(V) amonu; Przemysł Chemiczny; 2022; 101, 7 s. 458-464; DOI: 10.15199/62.2022.7.2
- <sup>16</sup> A. Biskupski, M. Turek; Badania podatności azotanu amonu na rozkład termiczny i wybuchowy; Chemik, 2003, 56, 11; s.358-324
- <sup>17</sup> Dostępny w internecie; <https://www.ppoz.pl/czytelnia/rozpoznawanie-zagrozen/Wybuchowosc-azotanu-amonu-/idn:2151> [Dostęp:24.08.2023]

---

<sup>18</sup> A. Biskupski, C. Możejki, P. Malinowski, R. Miduch, L. Grochowski; Zagrożenie bezpieczeństwa oraz jakość nawozów saletrzanych w zależności od składu produktu i metody granulacji; Przem. Chem. 2013, 92, 12, s. 2186-2191

<sup>19</sup> A. Biskupski, A. Ochał, P. Malinowski; Wpływ rozwiązań technologicznych i parametrów procesowych na jakość granulatów nawozów zawierających azotan amonu; Przem. Chem. 2006, 85, 3, s. 193-200

<sup>20</sup> J. Hoffmann, K. Hoffmann, W. Ludwig, M. Kaniewski, E. Klem-Marciniak, M. Huculak-Mączka, A. Biskupski, M. Biegun, D. Nieweś, J. Zieliński, D. Szopa, K. Orkisz; Raport serii SPR nr S-001/W03/2021 Analiza możliwości wytworzenia nawozu azotowego zawierającego azotan amonu z użyciem wyselekcjonowanych związków chelatowych; Etap I: Badania laboratoryjne wytwarzania mikroelementowego stałego nawozu azotowego zawierającego chelaty; Politechnika Wrocławska; Wrocław 2021

<sup>21</sup> Dostępny w internecie; <https://www.hse.gov.uk/comah/alerts/ureaammoniumnitrate.html> [Dostęp:30.07.2023]

<sup>22</sup> J. Hoffmann, K. Hoffmann, M. Kaniewski, E. Klem-Marciniak, M. Huculak-Mączka, A. Biskupski, M. Biegun, D. Nieweś, J. Zieliński, D. Szopa; SPRAWOZDANIE Raport serii SPR nr S-004/W03/2021 Analiza możliwości wytworzenia nawozu azotowego zawierającego azotan amonu z użyciem wyselekcjonowanych związków chelatowych Etap II: Badania laboratoryjne wytwarzania mikroelementowego ciekłego nawozu azotowego zawierającego chelaty; Politechnika Wrocławska; Wrocław 2021

<sup>23</sup> N. Kuźnik, K. Bakalorz, Ł. Przypis, M.M. Tomczyk, A. Przybyła: Badania nad syntezą innowacyjnych substancji chelatujących oraz ich metalicznych kompleksów; Raport z prac zleconych w ramach umowy do projektu z dofinansowaniem Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotanu amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących. Zadanie 5 - Badanie właściwości ligandów i kompleksów

<sup>24</sup> N. Kuźnik, K. Bakalorz, Ł. Przypis, M.M. Tomczyk, A. Przybyła: Badania nad syntezą innowacyjnych substancji chelatujących oraz ich metalicznych kompleksów; Raport z prac zleconych w ramach umowy do projektu z dofinansowaniem Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotanu amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących; Zadanie 4 - Optymalizacja syntezy wybranych cząsteczek, skalowanie i parametryzacja procesu, otrzymanie i przygotowanie próbek ligandów i kompleksów

<sup>25</sup> A. Grześkowiak; Vademecum nawożenia; Tarnów-Kędzierzyn-Police, 2013

<sup>26</sup> E. Stanisławska-Głubiak, J. Korzeniowska; Potrzeby nawożenia mikroelementami roślin uprawnych w Polsce; Instytut Nawożenia i Gleboznawstwa-Państwowy Instytut Badawczy w Puławach, Zakład Herbolgii i Techniki Uprawy Roli we Wrocławiu; Wrocław 2016

- 
- <sup>27</sup> Praca zbiorowa; Leksykon nawożenia; Polskie Wydawnictwo Rolnicze Sp. z o.o. Poznań 2017
- <sup>28</sup> Raport rynkowy: Argus FMB Strategy Report: Micronutrients - The New Market Driver; 2014
- <sup>29</sup> M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski, Wstęp do chemii koordynacyjnej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
- <sup>30</sup> Dostępne w internecie; K. Makyła-Juzak, A. Chachaj-Brekiesz; Związki kompleksowe (związki koordynacyjne); [Materiały dodatkowe\\_Związki kompleksowe.pdf \(uj.edu.pl\)](#) [dostęp: 30.07.2023]
- <sup>31</sup> Aminochelate fertilizers: the new approach to the old problem; a review
- <sup>32</sup> M. R. Vakilia, S. Zahmatkeshb, M. J. Panahiyana, T. Jafarizadeha, "Poly(amide-hydrazide-imide)s containing L-aspartic acid: synthesis, characterization, and their applications in removal of heavy metal ions", *Designed Monomers and Polymers*, (2015), **18**, Issue 4, p.315-322.
- <sup>33</sup> B. Wangler, R. Schirmacher, P. Bartenstein, C. Wangler, "Chelating Agents and their Use in Radiopharmaceutical Sciences", *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, **11**, Issue: 11, p.968-983.
- <sup>34</sup> A. Weretycka, M. Szczepański; Opracowanie dla GA ZAK SA; Substancje chelatujące - część I - Opracowanie raportu stanowiącego przegląd literatury polskiej i światowej oraz patentów w opisujących sposoby otrzymywania substancji chelatujących na bazie kwasu asparaginowego lub bezwodnika kwasu maleinowego; Selvita Services;; Kraków 2016
- <sup>35</sup> Dostępne w internecie; <https://www.trustedcosmetics.pl/co-to-sa-skladniki-chelatujace-w-kosmetykach/> [Dostęp 30.07.2023]
- <sup>36</sup> S.Tang, Z. Wang, D. Yuan, C. Zhang, Y. Rao, Z. Wang, K. Yin; Ferrous ion-tartaric acid chelation promoted calcium peroxide fenton-like reactions for simulated organic wastewater treatment; *Journal of Cleaner Production* Volume 268, 20 September 2020
- <sup>37</sup> V.R. Saffari, M. Saffari; Effects of EDTA, citric acid, and tartaric acid application on growth, phytoremediation potential, and antioxidant response of *Calendula officinalis* L. in a cadmium-spiked calcareous soil; *Int J Phytoremediation* . 2020;22(11):1204-1214. doi: 10.1080/15226514.2020.1754758.
- <sup>38</sup> A. Karczewska, K. Orłow, C. Kabala, K. Szopka, B. Galka; Effects of Chelating Compounds on Mobilization and Phytoextraction of Copper and Lead in Contaminated Soils; *Communications in Soil Science and Plant Analysis* Volume 42, 2011 - Issue 12
- <sup>39</sup> M. K. Souri; Aminochelate fertilizers: the new approach to the old problem; a review; *Open Agriculture*. 2016; 1: 118-123
- <sup>40</sup> Y. A. Noroozlo, M. K. Souri, M. Delshad; Stimulation Effects of Foliar Applied Glycine and Glutamine Amino Acids on Lettuce Growth; *Open Agriculture*. 2019; 4: 164-172
- <sup>41</sup> G. Shekari, J. Javanmardi; Application of Cysteine, Methionine and Amino Acid Containing Fertilizers to Replace Urea: The Effects on Yield and Quality of Broccoli; *Advances in Crop Science and Technology* 05(03)
- <sup>42</sup> S. Hayat, Q. Hayat, M. N. Alyemini, A S Wani, J. Pichtel, A. Ahmad; Role of proline under changing environments, *Plant Signaling & Behavior* 7:11, 1456-1466; November 2012; © 2012 Landes Bioscience

- 
- <sup>43</sup> Yunde Zhao; Auxin Biosynthesis; The Arabidopsis Book
- <sup>44</sup> G. Winter, C. D. Todd, M. Trovato, G. Forlani, D. Funck; Physiological implications of arginine metabolism in plants; *Front. Plant Sci.* 6:534. doi: 10.3389/fpls.2015.00534
- <sup>45</sup> Dostępny w internecie; <https://www.ekoplone.pl/maximus-aminomicro/> [dostęp: 30.07.2023]
- <sup>46</sup> Dostępny w internecie; <https://intermag.pl/aminoultra/> [dostęp: 30.07.2023]
- <sup>47</sup> Dostępny w internecie; <https://dlaroslin.pl/stymulatory-wzrostu-aminokwasy/18657-Aminoplant-1L-aminokwasy.html> [dostęp: 30.07.2023]
- <sup>48</sup> Dostępny w internecie; <https://doraagri.com/product/dora-aminolex/> [dostęp: 30.07.2023]
- <sup>49</sup> Dostępny w internecie; <https://shop.apical-ag.com/products/ferticell-nutri-plus-2-5-0-0-5-gallon> [dostęp: 30.07.2023]
- <sup>50</sup> A. Perosa; F. Zecchini ;Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction. John Wiley & Sons. 2007. p. 25. ISBN 978-0-470-12407-9.
- <sup>51</sup> L. Abdel-Rahman, A. Abu Dief, N.M. Ismail, M. Ismael; Synthesis, characterization and biological activity of new mixed ligand transition metal complexes of glutamine, glutaric and glutamic acid with nitrogen based ligands Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry 47(3) DOI:10.1080/15533174.2015.1137057
- <sup>52</sup> M. Lukosek,\*, R. Grzesik, K. Torchała, Ł. Kotyrba, J. Wójcik; Synteza i charakterystyka poliasparagianu miedzi oraz określenie jego potencjału aplikacyjnego jako dodatku do nawozów saletrzanych o spowolnionym uwalnianiu mikroelementu; *Przemysł Chemiczny*; 100/2(2021); DOI: 10.15199/62.2021.2.4
- <sup>53</sup> E.Repo, J. K. Warchoń, A.Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää; Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water; *Water Research* Volume 47, Issue 14, 15 September 2013, Pages 4812-4832; <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.020>
- <sup>54</sup> E.Klem-Marciniak, K. Hoffmann, M. Kaniewski, J.Hoffmann; Właściwości fizykochemiczne wybranych chelatów nawozowych; *Proceedings of ECOpole*; 2017;11(1); DOI: 10.2429/proc.2017.11(1)017
- <sup>55</sup> M. Biegun, M.Kaniewski , E. Klem-Marciniak , J. Hoffmann; Thermal decomposition characterization and kinetics of copper, iron, manganese and zinc chelates of ethylenediaminetetraacetic acid in air atmosphere *Thermochimica Acta*; Volume 716, October 2022, 179307; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179307>
- <sup>56</sup> Claudia Oviedo, Jaime Rodríguez; EDTA: The Chelating Agent Under Environmental Scrutiny; *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 6, 901-h905, 2003
- <sup>57</sup> M. Sillanpää, M.-L. Sihvonen; Analysis of EDTA and DTPA; *Talanta*; T. 44, 8, 1997, s. 1487-1497; doi: 10.1016/S0039-9140(97)00059-3
- <sup>58</sup> P.K.A. Hong, C. Li, S. K. Banerji, Y. Wang; Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability; *Journal of Hazardous Materials*; T. 94, 3, s. 253-272; doi:10.1016/S0304-3894(02)00067-5



- <sup>59</sup> E. Klem-Marciniak, M. Huculak-Mączka, K. Marecka, K. Hoffmann, J. Hoffmann; Chemical Stability of the Fertilizer Chelates Fe-EDDHA and Fe-EDDHA over Time; *Molecules*. 2021 Apr; 26(7): 1933. doi: 10.3390/molecules26071933h
- <sup>60</sup> Brian C. Bales, Brian Grimmond, Bruce F. Johnson, M. Todd Luttrell, Dan E. Meyer, Tatyana Polyanskaya, Michael J. Rishel, Jeannette Roberts; Fe-HBED Analogs: A Promising Class of Iron-Chelate Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging; *Contrast Media & Molecular Imaging*; Volume 2019, <https://doi.org/10.1155/2019/8356931>
- <sup>61</sup> Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing, Susan Tandy, Adrian Ammann, Rainer Schulin, Bernd Nowack, *Environmental Pollution*, Volume 142, Issue 2, July 2006, Pages 191-199
- <sup>62</sup> Dostępny w internecie; <https://www.jarchem.com/portfolio/biopure-glda/> [Dostęp: 30.07.2023]
- <sup>63</sup> Dostępny w internecie; <https://connectchemicals.com/en/product-finder/tetrasodium-nn-biscarboxylatomethyl-l-glutamate-38-glda> [Dostęp: 30.07.2023]
- <sup>64</sup> Dostępny w internecie; <https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/brochure-home-care-dissolvine-m40-ms-global-en.pdf> [Dostęp: 30.07.2023]
- <sup>65</sup> Marta Huculak-Mączka, Krystyna Hoffmann, Jakub Skut, Józef Hoffmann; Ocena zawartości substancji humusowych w wybranych surowcach i odpadach; *Proceedings of ECOpole*; Vol. 4, No. 2 2010
- <sup>66</sup> C L Mackowiak, P R Grossl, B G Bugbee; Beneficial effects of humic acid on micronutrient availability to wheat; *Soil Sci Soc Am J*. 2001 Nov-Dec;65(6):1744-50; doi: 10.2136/sssaj2001.1744.
- <sup>67</sup> L. Zanin, N. Tomasi, S. Cesco, Z. Varanini, R. Pinton; Humic Substances Contribute to Plant Iron Nutrition Acting as Chelators and Biostimulants; *Front Plant Sci*. 2019; 10: 675. doi: 10.3389/fpls.2019.00675
- <sup>68</sup> E. Biksa; Chelates - What are they and What do they do? The Science behind chelates; [WWW.GCHYDRO.COM](http://WWW.GCHYDRO.COM) | [INFO@GCHYDRO.COM](mailto:INFO@GCHYDRO.COM) |
- <sup>69</sup> Garcia-Valls, R., Angles, N., and Barba, C. 2001. Lignin compounds for the complexation of metal ions with environmental impact. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June 2000. 1090-1092.
- <sup>70</sup> P J Charley, B Sarkar, C F Stitt, P Saltman; Chelation of iron by sugars; *Biochim Biophys Acta*. 1963 Feb 5;69:313-21. doi: 10.1016/0006-3002(63)91264-2.
- <sup>71</sup> N. Kızıldağ-Yavuz, M. Herklotz, A. M. Hashem, H. M. Abuzeid, B. Schwarz, H. Ehrenberg, A. Mauger, C. M. Julien; Synthesis, structural, magnetic and electrochemical properties of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> prepared by a sol-gel method using table sugar as chelating agent; *Electrochimica Acta*; Volume 113, 15 December 2013, Pages 313-321 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.065>
- <sup>72</sup> Z. Liu, L. Li, J. Chen, H. Yang, L. Xia, J. Chen, J. Duan, Z. Chen; Effects of chelating agents on electrochemical properties of Na<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>0.55</sub>O<sub>2</sub> cathode materials; *Journal of Alloys and Compounds* Volume 855, Part 2, 25 February 2021, 157485

- 
- <sup>73</sup> A. T.S. Ribeiro, V. V.L. Bezerra, R. A.C. Bartolomeu, C. A.M. Abreu, N. M.L. Filho, A. O.S. Silva, L. C.A. Maranhão, D. Merino, O. Sanz, M. Montes, G. Machado, L. C. Almeida; Influence of sucrose addition and acid treatment of silica-supported Co-Ru catalysts for Fischer-Tropsch synthesis; Fuel; Volume 231, 1 November 2018, Pages 157-164
- <sup>74</sup> Pengchao Li, \*Cunzhen Geng, Lingyu Li, Yupeng Li, Tengsheng Li, Qianqian Wei and \*Dongyun Ya; Calcium-sorbitol Chelating Technology and Application in Potatoes; American Journal of Biochemistry and Biotechnology 2020, 16 (1): 96.102; DOI: 10.3844/ajbbsp.2020.96.102
- <sup>75</sup> S. Ramachandran, P. Fontanille, A. Pandey, C. Larroche; Gluconic Acid: Properties, Applications and Microbial Production; Food Technol. Biotechnol. 44 (2) 185-195 (2006)
- <sup>76</sup> R.L. Pecsok, J. Sandera, The gluconate complexes. II. The ferric-gluconate system, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1489-1494.
- <sup>77</sup> N. Kuźnik, K Bakalorz, Ł. Przypis, M.M. Tomczyk, A. Przybyła; Badania nad syntezą innowacyjnych substancji chelatujących oraz ich metalicznych kompleksów; Raport z prac zleconych w ramach umowy do projektu z dofinansowaniem Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotanu amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących. Zadanie 1 Badania nad syntezą innowacyjnych ligandów
- <sup>78</sup> Dostępny w internecie; <https://ewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/search/pwp-details/P.435383> [dostęp 30.07.2023]
- <sup>79</sup> Dostępny w internecie; <https://ewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/search/pwp-details/P.435384> [dostęp 30.07.2023]
- <sup>80</sup> Anna Michalska, Henryk Zieliński; Produkty reakcji Maillarda w żywności; żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2007, 2 (51), 5 - 16
- <sup>81</sup> Emmanuel Bertrand, Patricia El Boustany, Craig B Faulds, and Jean-Louis Berdague; The Maillard Reaction in Food: An Introduction, 2018 Elsevier Inc.
- <sup>82</sup> JEFFREY H. BAXTER; Free Amino Acid Stability in Reducing Sugar Systems; Volume 60, No. 2, 1995-JOURNAL OF FOOD SCIENCE, 407
- <sup>83</sup> Maria J. Arevalo, Martin Avalos, Reyes Babiano, Andres Cabanillas, Pedro Cintas, Jose L. Jimenez and Juan C. Palacios; Optically active sugar thioamides from d-gluconolactone; Tetrahedron: Asymmetry 11 (2000) 1985±1995
- <sup>84</sup> ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003