

## АГРОХИМИЯ

УДК 54-386:581.144

DOI 10.26456/vtchem2021.1.16

### КОМПЛЕКСОНАТЫ КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ В КАЧЕСТВЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Т.И. Смирнова<sup>1</sup>, О.В. Шилова<sup>1</sup>, В.М. Никольский<sup>2</sup>, И.Г. Тумасьева<sup>1</sup>,  
Е.С. Биберина<sup>3</sup>, А.А. Варламова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверская государственная сельскохозяйственная академия, Тверь

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, Тверь

<sup>3</sup>Центр гигиены и эпидемиологии в Тверской области, Тверь

Представлены результаты эксперимента по применению созданных хелатных ростостимуляторов на основе экологически безопасных комплексонов для отдельных классов растений. В условиях мелкоделяночного полевого опыта исследовано влияние иминодиянтарной кислоты (ИДЯК), этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК), хелатных соединений кобальта (II) на их основе: Со-ИДЯК и Со-ЭДТУК, соответственно, на растения фасоли обыкновенной. Обнаружено увеличение содержания хлорофилла и общей массы семян под воздействием ИДЯК и Со-ИДЯК. Из использованных кобальтовых микроудобрений наиболее эффективным оказался комплекс Со-ИДЯК.

**Ключевые слова:** комплексоны основе дикарбоновых аминокислот, иминодиянтарная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, микроэлементы, кобальт (II), хелаты.

Комплексоны, синтезированные на основе дикарбоновых аминокислот [1-5], обладают уникальными физико-химическими характеристиками [6-14] и используются в качестве биологически активных экологически безопасных комплексообразователей. Эффективность созданных комплексонов как комплексообразователей и ростостимуляторов, способных, в том числе и к биоразложению, показана на различных примерах [15-19] и закреплена как интеллектуальная собственность в ряде патентов [20-25].

Нами продолжены эксперименты по применению хелатных ростостимуляторов на отдельных классах растений. В настоящей работе представлены результаты применения эффективных экологически безопасных микроудобрений, содержащих комплексоны кобальта, на бобовых культурах.

В природных условиях Нечерноземья катионы кобальта относительно подвижны, но их миграция ограничена сорбционными

процессами. Они хорошо сорбируются на глинистых минералах, оксидах железа и марганца. Содержание кобальта в почвенных растворах изменяется до трех раз, от 0,3 до 0,9 мкг/дм<sup>3</sup>. Комплексные соединения кобальта с органическими лигандами в водной среде более подвижны и доступны для растений. В бобовых культурах кобальт в большей мере концентрируется в клубеньках. Клубеньковые бактерии и почвенные микроорганизмы используют его для синтеза кобамидных ферментов и витамина В<sub>12</sub>. В такой форме в растениях содержится около 20% кобальта и до 50% кобальта находится в ионной форме. Содержащие кобальт коэнзимы участвуют в синтезе ДНК и клеточном делении. Кобальт задействован в ауксиновом обмене и способствует растяжению клеточных оболочек. Бобовым растениям кобальт особенно необходим в условиях дефицита связанного азота. Этот микроэлемент активирует функции бактериоидов, изменяя структуру азотфиксирующего аппарата. Капсулы вокруг бактериоидов формируются раньше и дольше сохраняются. Кобальт также оказывает стимулирующее воздействие на скорость размножения клубеньковых бактерий. Важной функцией этого микроэлемента в процессе азотфиксации является участие в синтезе леггемоглобина. Под действием кобальта повышается активность дегидрогеназ, нитратредуктазы, возрастает содержание хлорофилла, витамина Е и общего гематина. Таким образом, кобальт задействован в работе азотфиксирующей системы и влияет на важнейшие физиологические процессы [26, 27]. Кобальт увеличивает урожайность различных сельскохозяйственных культур. Внесение расчётных доз кобальтовых микроудобрений вызывает улучшение использования растением азота и усвоение кальция. Большое значение имеет применение кобальтовых микроудобрений для повышения диетической ценности пищевой продукции растительного происхождения и качества кормов сельскохозяйственных животных. Так при содержании кобальта в сухих кормах менее 0,07 мг/кг у животных развивается а kobальтоз [26].

С целью исследования уровня эффективности различных форм микроудобрений, содержащих кобальт, на базе Тверской ГСХА нами осуществлен мелкоделяночный опыт. Для эксперимента была взята одна из бобовых культур, наиболее отзывчивая на поступление кобальта из почвы, фасоль обыкновенная *Phaseolus vulgaris L*, сорт «Сакса». Почва - лёгкий суглинок с рН=5,8 без внесения макроудобрений. Для каждого опыта отводились делянки легкого суглинка площадью 1 м<sup>2</sup>.

Семена фасоли перед посадкой на сутки замачивались в растворах сульфата кобальта (II) и комплексонов:

- традиционной этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК);
- иминодиянтарной кислоты (ИДЯК), как представителя экологически безопасных комплексонов [7, 22].

Параллельно семена фасоли замачивались в растворах хелатных соединений кобальта (II) на основе указанных комплексонов: Со-ЭДТУК и Со-ИДЯК.

Концентрация действующего вещества во всех случаях была 0,001 моль/л. В контрольном варианте использовали только дистиллированную воду. После появления третьего настоящего листа растения фасоли опрыскивались приготовленными растворами из расчёта 100 мл/м<sup>2</sup>. В период цветения растений собирали образцы листьев для определения содержания фотосинтетических пигментов. Определение осуществляли в ацетоновых экстрактах спектрофотометрическим методом [28]. Массу сырых семян от десяти растений каждого опыта взвешивали на аналитических весах в период технической спелости. Содержание общего белка определяли в боратном буферном растворе при рН= 10 [29]. Результаты опыта представлены в таблице.

Таблица

Эффективность применения комплексонов и комплексонатов кобальта на растения фасоли

№ п/п	Растворы удобрений	Фотосинтетические пигменты, мг/100 г				Общий белок, %	Масса семян, г
		Хлоро филл <i>a</i>	Хлоро филл <i>b</i>	Хлоро филл <i>a+b</i>	каротиноиды		
1	–	77±1	25±1	102±1	105±2	6,80	464,7
2	СоSO <sub>4</sub>	126±1	42±1	168±1	96±1	6,96	497,5
3	Со-ЭДТУК	124±1	38±1	162±2	120±1	7,02	470,6
4	Со-ИДЯК	141±1	33±1	174±1	118±2	7,31	509,2
5	ЭДТУК	67±2	29±1	96±2	110±1	6,49	331,5
6	ИДЯК	152±1	36±1	188±1	108±1	7,09	590,3

Исследование показало, что обработку фасоли растворами ЭДТУК и её комплексоната кобальта не оказывает положительного влияния ни на биохимический состав растений фасоли, ни на их урожайность. Это объясняется избыточной хелатирующей способностью этилендиаминтетрауксусной кислоты, что приводит к дезактивации металлоферментов растения, клубеньковых бактерий и прочих почвенных микроорганизмов. Во всех других экспериментах обработка применяемыми соединениями, содержащими кобальт, вызвала увеличение содержания хлорофилла и увеличение общей массы семян. Содержание каротиноидов наблюдалось в обратной последовательности по сравнению с обнаруженным содержанием хлорофиллов.

Удивительный результат в эксперименте показала обработка фасоли раствором свободной иминодиянтарной кислоты. Можно полагать, что ИДЯК подвергается расщеплению [16] растениями и клубеньковыми бактериями, на составляющие усвояемые аминокислоты и служит дополнительным источником аминного азота и органического углерода.

Полученные результаты эксперимента позволяют сделать заключение, что из использованных кобальтовых микроудобрений наиболее эффективным оказался комплекс Со-ИДЯК, снабжающий растения фасоли не только микроэлементами, но и аминным азотом, что бобовым растениям особенно необходимо.

#### Список литературы

1. Горелов И.П., Никольский В.М. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии, 1975, Т. 20, №6, С. 1722–1724.
2. Никольский В.М., Горелов И.П. О комплексообразовании редкоземельных элементов с N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии, 1976, Т. 21, №6, С. 1628–1629.
3. Горелов И.П., Никольский В.М. Синтез и комплексообразующие свойства комплексонов, производных дикарбоновых кислот. II. N, N-бис(карбоксиметил)глутаминовая кислота // Журнал общей химии, 1977, Т. 47, №7, С. 1606–1611.
4. Патент РФ №2527271, опубл. 27.08.2014, Способ синтеза гексаметилендиаминдиантарной кислоты / Яковлев А.А., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Симонова М.В.
5. Loginova, E.S., Nikol'skii V.M., Tolkacheva L.N., Luk'yanova N.I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin, 2016, V. 65, No. 9, P. 2206 – 2210. DOI: 10.1007/s11172-016-1569-7
6. Lytkin, A.I., Chernyavskaya, N.V., Rummyantseva, I.A., Orlova T.D., Nikol'skii V.M. The heat effects of dissociation of N,N-bis-(carboxymethyl)aspartic acid // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2006, V. 80, No. 4, P. 491–495. DOI: 10.1134/S0036024406040017
7. Lytkin, A.I., Chernyavskaya, N.V., Nikol'skii V.M. Composition and stability of lead(II) compounds with N-(carboxymethyl)aspartic and N,N-bis(carboxymethyl)aspartic acids in aqueous solutions // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2007, V. 33, No 6, P. 400–402. DOI: [10.1134/S1070328407060036](https://doi.org/10.1134/S1070328407060036)
8. Tolkacheva, L.N., Nikol'skii, V.M. The thermodynamic characteristics of the formation of Al<sup>3+</sup> ion complexes with iminodisuccinic acid in aqueous solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2012, V. 86, No. 3, P. 396–398. DOI: [10.1134/S0036024412030314](https://doi.org/10.1134/S0036024412030314)
9. Tolkacheva, L.N., Nikol'skii, V.M. Formation constants and composition of Ga<sup>3+</sup> and In<sup>3+</sup> complexes with iminodisuccinic acid in aqueous solutions according to potentiometric data // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2013, V. 87, No. 9, P. 1498–1501. DOI: [10.1134/S0036024413080256](https://doi.org/10.1134/S0036024413080256)
10. Gridchin, S.N., Nikol'skii, V.M., Tolkacheva, L.N. Potentiometric determination of the ionization constants of ethylenediamine-N,N'-diglutamic

- acid at 298.15 K // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, V. 88, No. 10, P. 1813-1816. DOI: 10.1134/S0036024414100148
11. Gridchin S.N., Nikol'skii V.M., Tolkacheva L.N. Stability Constants of the Complexes of Ethylenediamine-N,N'-diglutamic Acid with Zinc, Cadmium, Cobalt, and Manganese(II) Ions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, V. 60, No. 3, P. 383–386. DOI: 10.1134/S0036023615030079
  12. Gridchin S.N., Chernyavskaya N.V., Nikol'skii V.M. Protolytical Equilibria of Glycyl-L-Aspartic Acid in Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2020, V. 94, No. 9, P. 1959–1961. DOI: 10.1134/S0036024420090095
  13. Biberina E.S., Nikol'skii V.M., Feofanova M. A. Specific properties of 3d-metal complexes with optical isomers of complexones derived from dicarboxylic amino acids // Russian Chemical Bulletin, 2020, V. 69, No. 10, P. 1916–1922. Doi.org/10.1007/S11172-020-2978-1
  14. Gridchin S.N., Nikol'skii V.M. Thermodynamic Characteristics of Protolytic Equilibria of L-Alanyl-L-isoleucine in Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021, Vol. 95, No. 1, P. 80–83. DOI: 10.1134/S0036024421010106
  15. Loginova E. S., Nikol'skii V. M. Biodegradable Chelating Agents. Effect of Optical Isomerism on the Physicochemical Characteristics // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017, V. 11, No. 4, P. 708–713. DOI: 10.1134/S1990793117040200
  16. Smirnova T.I., Khizhnyak S.D., Nikol'skii V.M. et al. Degradation of complexones derived from succinic acid under UV radiation // Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, V. 90, No. 4, P. 507-511. DOI: 10.1134/S1070427217040024
  17. Петрова А.А., Смирнова Т.И., Павлов М.Н., Варламова А.А., Никольский В.М. Стимулирующее действие борсодержащих хелатных комплексов на лен-долгунец // Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2020, Вып. 2 (40), С. 143-149, DOI: 10.26456/vtchem2020.2.18
  18. Смирнова Т.И., Никольский В.М., Кудряшова Н.В., Иванютина Н.Н., Усанова З.И. // Энергосбережение и водоподготовка, 2009, №1 (57), С. 61-63.
  19. Усанова З.И., Павлов М.Н., Черникова Н.С., Никольский В.М. Химическая ростостимуляция растений и реализация биологического потенциала картофеля в условиях Верхневолжья // Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2020, Вып. 3 (41), С. 138-154. DOI: 10.26456/vtchem2020.3.15
  20. Патент РФ №2399183, опубл. 20.09.2010, Способ предпосевной обработки семян / Никольский В.М., Смирнова Т.И., Толкачева Л.Н.
  21. Патент РФ №2552056, опубл. 10.06.2015, Способ стимулирования роста растений / Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Яковлев А.А., Симонова М.В.
  22. Патент РФ №2567190, опубл. 10.11.2015, Способ увеличения биомассы культивируемых зеленых растений / Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Барановский И.Н., Жигалова Ю.Э.

23. Патент РФ №2577891, опубл. 20.03.2016, Способ получения гуминовых стимуляторов роста / А.А. Яковлев, В.М. Никольский, Л.Н. Толкачева.
24. Патент РФ №134732, опубл. 27.11.2013, Устройство для замачивания семян / Трофимова Т.В., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Симонова М.В.
25. Патент РФ №142429, опубл. 27.06.2014, Стеклопластиковая емкость для замачивания семян / Трофимова Т.В., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Симонова М.В.
26. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. СПб.: Наука, 2008 – 544 с.
27. Усанова З.И., Смирнова Т.И., Иванютина Н.Н., Павлов М.Н., Булюкина О.А. Увеличение содержания полифруктанов в клубнях топинамбура под влиянием хелатных комплексов микроэлементов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2017, № 3, С. 139-147.
28. Гавриленко В.Ф., Жигалова Т.В. Большой практикум по фотосинтезу. М.: АСАДЕМА, 2009 – С. 46 – 63.
29. Практикум по физиологии растений (под ред. Н.Н. Третьякова). М.: "КолосС", 2003, С.161.

*Об авторах:*

СМИРНОВА Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент Тверской государственной сельскохозяйственной академии, e-mail: [tatsmi2013@mail.ru](mailto:tatsmi2013@mail.ru)

ШИЛОВА Ольга Владимировна – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент Тверской государственной сельскохозяйственной академии, [olya.smirnova.00@list.ru](mailto:olya.smirnova.00@list.ru)

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: [p000797@tversu.ru](mailto:p000797@tversu.ru)

ТУМАСЬЕВА Ирина Геннадьевна – кандидат химических наук, доцент Тверской государственной сельскохозяйственной академии, [irina200915@mail.ru](mailto:irina200915@mail.ru)

БИБЕРИНА Евгения Сергеевна – кандидат химических наук, инженер Центра гигиены и эпидемиологии в Тверской области, e-mail: [jeniatver@inbox.ru](mailto:jeniatver@inbox.ru)

ВАРЛАМОВА Анна Александровна – аспирантка 3 года обучения Тверского государственного университета, e-mail: [varlamova-1995@mail.ru](mailto:varlamova-1995@mail.ru)

## COBALT COMPLEXONES BASED ON ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COMPLEXONS AS MICRO-ELEMENT FERTILIZERS

**T.I. Smirnova<sup>1</sup>, O.V. Shilova<sup>1</sup>, V.M. Nikolskiy<sup>2</sup>, I.G. Tumaseva<sup>1</sup>,  
E.S. Biberina<sup>3</sup>, A.A. Varlamova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Tver State Agricultural Academy, Tver*

<sup>2</sup>*Tver State University, Tver*

<sup>3</sup>*Center for Hygiene and Epidemiology in the Tver Region, Tver*

The results of an experiment on the use of created chelated growth stimulants based on environmentally friendly complexones for certain classes of plants are presented. Under the conditions of a small-plot field experiment, the effect of iminodisuccinic acid (IDS), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and chelate compounds of cobalt (II) based on them: Co-IDS and Co-EDTA, respectively, on common bean plants was studied. An increase in the content of chlorophyll and the total mass of seeds was found under the influence of IDS and Co-IDS. Of the cobalt micronutrient fertilizers used, the Co-IDS complex turned out to be the most effective.

**Keywords:** *complexones based on dicarboxylic amino acids, iminodisuccinic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, trace elements, cobalt (II), chelates.*