

Влияние комплексонов на ростостимулирующие свойства гуминовых веществ

А.А. Суворов, В.М. Никольский, Л.Н. Толкачева

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Экологически чистые удобрения на основе гуминовых веществ улучшают доступность почвенных элементов питания для растений за счет их способности к донорно-акцепторному взаимодействию. Высокую эффективность показывают и стимуляторы роста растений на базе экологически безопасных комплексонов. Усиление донорно-акцепторного взаимодействия с микроэлементами почвы обеспечивают удобрения на основе гуминовых кислот, модифицированных включением в их состав комплексонов. Доступность из таких удобрений гуминовых и фульвокислот для растений повышается до 40-55%.

Ключевые слова: стимуляторы роста растений, гуминовые вещества, экологически безопасные комплексоны.

Гуминовые вещества (ГВ) это биополимеры, образующиеся при разложении растительных и животных тканей. Они довольно быстро включаются в процессы метаболизма растений, что ускоряет развитие корневой системы, повышает устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды и оказывает благоприятное воздействие на семена [1]. В гуминовых веществах сконцентрированы витамины, стерины, макроэлементы, микроэлементы (бор, марганец, цинк, медь и др.), а также биологически активные вещества – каротиноиды. Удобрения на основе гуминовых веществ являются природными, экологически чистыми и способны улучшать проницаемость клеточных мембран, что увеличивает доступность почвенных элементов питания за счет их способности к образованию комплексов, а большой спектр функциональных групп способствует возникновению донорно-акцепторных взаимодействий [2].

Высокую эффективность в качестве биологически активных соединений за счет донорно-акцепторного взаимодействия проявляют также комплексоны, производные янтарной кислоты [3-5]. В частности, они оказались эффективными стимуляторами роста растений [6-8]. Важнейшими особенностями таких комплексонов являются как способность транспортировать микроэлементы в усвояемом растениями виде, так и их биологическая активность, благодаря наличию фрагментов незаменимых аминокислот [9, 10]. Более того, растворимые

комплексы микроэлементов с такими комплексонами из почвы поступают в корневую систему и стебель растений, где начинается их разрушение и переход микроэлементов в метаболиты растительных тканей. На этой основе нами запатентованы не нарушающие экологического равновесия в природе эффективные стимуляторы роста растений [11-13].

В настоящее время продолжают исследования биологической активности экологически безопасных комплексонов и возможности их использования в сельском хозяйстве. Это направление деятельности приобрело особую актуальность в связи с появившимся запросом на импортозамещение биостимуляторов иностранного производства. При этом необходимо обеспечить высокую эффективность и безопасность предлагаемых к использованию веществ. Специалисты Национального исследовательского Мордовского государственного университета обратили внимание на один из созданных нами полвека назад экологически безопасных комплексонов – иминодиянтарную кислоту (ИДЯК) [14,15] и констатировали, что в условиях неординарно жестких экономических реалий возрастает роль агропромышленного комплекса России в обеспечении продовольственной безопасности страны. При этом отмечают, что процесс импортозамещения требует от российских производителей восполнение привычных объемов импортного сырья и продовольствия, что в условиях низкого уровня материально-технического обеспечения сделать крайне тяжело. Значит возрастает необходимость производства отечественных аналогов в реализации политики импортозамещения. Как показал анализ рынка, базовой платформой для получения легкоусвояемых форм являются хелатные комплексы. По состоянию на 2021 г. до 90 % компонентов, используемых при производстве препаратов, содержащих микроэлементы, были импортными (Нидерланды, Германия, Польша). В связи с введением санкций недружественными странами возникла острая потребность в создании отечественных синтетических аналогов этих препаратов из имеющегося в РФ сырья. Хелатные соли металлов с иминодиянтарной кислотой относятся к области зеленых удобрений и кормовых добавок, использующихся для введения микроэлементов в почвы, сельскохозяйственные культуры, в рацион крупного рогатого скота [16]. Способность иминодиянтарной кислоты образовывать комплексы с ионами металлов аналогична такой же способности ЭДТА, однако хелаты иминодиянтарной кислоты полностью распадаются на безопасные органические составляющие, следовательно, эффективность утилизации микроэлементов в таком случае существенно выше [17-20]. Роль хелатов заключается в том, чтобы увеличить биологическую доступность микроэлементов, необходимых растениям, и улучшить процесс обмена веществ. Хелаты усваиваются живым организмом

гораздо лучше, чем неорганические формы минералов. Подавляющее большинство нашедших практическое применение комплексонов в качестве кислотных заместителей при аминных атомах азота содержат остатки лишь уксусной кислоты. Комплексы созданных нами комплексонов, производных дикарбоновых кислот, в том числе и ИДЯК, весьма склонны к донорно-акцепторному взаимодействию с микро- и макроэлементами, но при этом способны усваиваться и перерабатываться природными объектами, не накапливаясь в окружающей среде [21-23].

С целью усиления эффекта донорно-акцепторного взаимодействия с микроэлементами почвы нами разработаны удобрения на основе ГВ, модифицированных включением в их состав экологически безопасных комплексонов, являющихся активными компонентами созданных ранее стимуляторов роста [24]. В этом изобретении иминодиянтарная кислота, как представитель экологически безопасных комплексонов, используется для обработки гумифицированного материала с целью повышения выхода в готовом продукте биологически активных веществ. В данном случае иминодиянтарная кислота не только удаляет металлические мостики между структурными фрагментами гуминовых веществ, способствуя тем самым полному выходу гуминовых веществ из природного гумифицированного материала, но также сама является активным компонентом получаемого данным способом стимулятора роста. Предлагаемый способ отличается еще и тем, что для создания щелочной среды используется гидроксид натрия NaOH, который в условиях применения гуминовых стимуляторов роста растений способствует поддержанию в природе максимально благоприятного соотношения таких щелочных металлов как калий и натрий. В естественных условиях отношение этих щелочных металлов (Na/K) должно составлять около 10, то есть в норме в природе количество калия должно быть на порядок меньше, чем натрия. Это связано с его высокой сорбируемостью и поглощением бактериями. В загрязненных районах этот показатель приближается к единице и это может провоцировать заболевания сердечно-сосудистой сферы [25].

Эффективность предложенного способа получения гуминовых стимуляторов роста показана при использовании торфа месторождения «Васильевский мох» Тверской области и жидкого сапропеля из озера Жарки (Жарковский район Тверской области).

В процессе смешения 500 мл дистиллированной воды со 100 г предварительно очищенного от посторонних примесей и измельченного торфа с влажностью 85%, добавляли 4 г гидроксида натрия (0,1 моль), 6 г мочевины (0,1 моль) и 25 г иминодиянтарной кислоты (0,1 моль). Соотношение щелочи, мочевины и иминодиянтарной кислоты

составило 1:1:1. После перемешивания в течение 10 минут и отстаивания раствора в течение 12 часов раствор отделяли от осадка. Содержание гуминовых и фульвокислот составило 2,6%.

Для доказательства эффективности предложенной композиции был проделан контрольный опыт. К 100 г предварительно очищенного от посторонних примесей и измельченного торфа добавляли 500 мл дистиллированной воды, а затем 4 г гидроксида натрия (0,1 моль) без добавления иминодиянтарной кислоты. После перемешивания в течение 10 минут и отстаивания раствора в течение 12 часов раствор отделяли от осадка. Содержание гуминовых и фульвокислот составило 1,8%. Эксперимент показал, что использование в рецептуре комплексона обеспечивает повышение экстрагируемости гуминовых и фульвокислот на 44,4%.

Во втором случае смешивали 500 мл дистиллированной воды с 500 мл жидкого сапропеля (влажность 92%, зольность сухого остатка 41,5%), добавляли 4 г NaOH (0,1 моль), 6 г мочевины (0,1) моль и 25 г иминодиянтарной кислоты (0,1 моль). Соотношение щелочи, мочевины и иминодиянтарной кислоты составило 1:1:1. После перемешивания в течение 10 минут и отстаивания раствора в течение 12 часов раствор отделяли от осадка. Содержание гуминовых и фульвокислот составило 17%.

Для выявления эффективности предложенного способа повторили эксперимент без добавления комплексона. Содержание гуминовых и фульвокислот составило 11%. Таким образом, на сапропеле эксперимент показал эффективность нового способа 55%.

Список литературы:

1. Броварова О.В., Броварова Д.А. Гуминовые вещества торфа. Свойства и биологическая активность // Химия растительного сырья, 2023, №2, С. 301–309. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211727.
2. Стом Д.И., Боярова Н.А., Дагуров А.В., Вятчина О.Ф., Саксонов М.Н. Возможные механизмы биологического действия гуминовых веществ // Сибирский медицинский журнал (Иркутск), 2008, №6, С. 76–79.
3. Tolkacheva L.N., Nikol'skii V.M. The thermodynamic characteristics of the formation of Al^{3+} 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.
4. Горелов И.П., Никольский В.М., Капустников А.И. Синтез и комплексообразующие свойства комплексонов, производных дикарбоновых кислот. III. N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота и N, N-бис(карбоксиметил)аспарагиновая кислота // Журнал общей химии, 1978, Т. 48, № 11, С. 2596-2600.
5. 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.
6. Смирнова Т.И., Тумасьева И.Г., Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Воздействие комплексонов, производных янтарной кислоты, на образование каротиноидов в зелёных растениях // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2021, № 3 (45), С. 175-181. DOI: 10.26456/vtchem2021.3.19.
 7. Смирнова Т.И., Тумасьева И.Г., Петрова А.А., Никольский В.М. Исследование биологической активности комплексонов меди (II), образованных с комплексами моноаминного типа // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2022, № 4 (50), С. 143-148. DOI: 10.26456/vtchem2022.4.17.
 8. Толкачева Л.Н., Павлов М.Н., Хомякова К.Н., Суворов А.А., Никольский В.М. N-(карбоксиметил)аспарагиновая и иминодиянтарная кислоты в качестве реагентов для предпосевной обработки семян // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2023, № 3 (53), С. 115-121. DOI: 10.26456/vtchem2023.3.13.
 9. 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: 10.1007/s11172-020-2978-1.
 10. Gridchin S.N., Nikolskii 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. Патент РФ на изобретение №2399183, опубл. 20.09.2010, Способ предпосевной обработки семян / Авторы: Никольский В.М., Смирнова Т.И., Светогоров Ю.Е., Халяпина Я.М., Толкачева Л.Н.
 12. Патент РФ на изобретение №2552056, опубл. 10.06.2015, Способ стимулирования роста растений / Авторы: Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Яковлев А.А., Симонова М.В.
 13. Патент РФ на изобретение №256790, опубл. 10.11.2015, Способ увеличения биомассы культивируемых зеленых растений / Авторы: Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Барановский И.Н., Жигалова Ю.Э.
 14. А.С. СССР на изобретение № 629208, опубл. 25.10.1978, Иминодиянтарная кислота в качестве комплексона / Автор: Никольский В.М.
 15. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М. Синтез комплексонов, производных янтарной кислоты // Журнал общей химии, 1979, Т. 49, № 3, С. 659–664.
 16. Климаева Л.А., Танкова А.В., Долганов А.В., Никольский А.Н., Бочкарёв Д.В. Разработка подходов и синтез иминодиянтарной кислоты - прекурсора хелатных удобрений для применения в АПК // Вестник Пермского университета. Серия: Химия, 2024, Т. 14, №1, С. 15-20. doi.org/10.17072/2223-1838-2024-15-20.

17. Smirnova T. I., Khizhnyak S.D., Nikolskiy V. M. et al. Degradation of complexes, derivatives of amber acid, under the action of UV radiation // *Rus. J. Appl. Chem.*, 2017, V. 90, No 4, P. 406-411. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040024>.
18. Cokesa Z., Knackmuss H.J., Rieger P.G. Biodegradation of all stereoisomers of the EDTA substitute iminodisuccinate by *Agrobacterium tumefaciens* BY6 requires an epimerase and a stereoselective C-N lyase // *Appl. Environ. Microbiol.*, 2004, V. 70, P. 3941–3947. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.7.3941-3947.2004>.
19. Hyvönen H., Orama M., Saarinen H., Aksela R. Studies on biodegradable chelating ligands: Complexation of iminodisuccinic acid (ISA) with Cu (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions in aqueous solution // *Green Chem.*, 2003, No 5, P. 410–414. <https://doi.org/10.1039/b303372b>.
20. Lucena J.J., Sentís J.A., Vill'en M., Lao T., Perez-Saez M. IDHA chelates as a micronutrient source for green bean and tomato in fertigation and hydroponics // *Agron. J.*, 2008, V. 100, P. 813–818. <https://doi.org/10.2134/agronj2007.0257>.
21. Горелов И.П., Никольский В.М. Синтез и комплексообразующие свойства комплексонов, производных дикарбоновых кислот // *Журнал общей химии*, 1977, Т. 47, № 7, С. 1606-1611.
22. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Константы образования и состав комплексов Ga^{3+} и In^{3+} с иминодиянтарной кислотой в водных растворах по данным потенциометрии // *Журнал физической химии*, 2013, Т. 87, № 9, С. 1513-1517.
23. Никольский В.М., Горелов И.П. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и некоторыми новыми комплексонами - производными дикарбоновых кислот // *Журнал неорганической химии*, 1976, Т. 21, № 3, С. 846-848.
24. Патент РФ на изобретение №2577891, опубл. 20.03.2016, Способ получения гуминовых стимуляторов роста / Авторы: Яковлев А.А., Никольский В.М., Толкачева Л.Н.
25. Лукнер Л., Шестакова В.М. Моделирование миграции подземных вод. - М.: Недра, 1986. - 208 с.

Об авторах:

СУВОРОВ Алексей Анатольевич – аспирант кафедры неорганической и аналитической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: info@ecoingredients.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович - д.х.н., профессор, профессор кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета (170100, Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: p000797@mail.ru

ТОЛКАЧЕВА Людмила Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Tolkacheva.LN@tversu.ru

Effect of complexones on growth-stimulating properties of humic substances

A.A. Suvorov, V.M. Nikolskiy, L.N. Tolkacheva

Tver State University, Tver

Environmentally friendly fertilizers based on humic substances improve the availability of soil nutrients for plants due to their ability to donor-acceptor interaction. Plant growth stimulants based on environmentally friendly complexones also show high efficiency. Fertilizers based on humic acids modified by the inclusion of complexones in their composition provide enhanced donor-acceptor interaction with soil trace elements. The availability of humic and fulvic acids from such fertilizers for plants increases to 40-55%.

Keywords: *plant growth stimulants, humic substances, environmentally friendly complexones.*

Дата поступления в редакцию: 20.05.2025.
Дата принятия в печать: 27.05.2025.