



UDC 631.8

## PREPARATION AND PROPERTIES OF COBALT-CONTAINING NITRIFICATION INHIBITORS

Maxim V. Malook\*, Olexander S. Matrosov, Catherine M. Vlasenko, Olga V. Kuznetsova

Educational and Scientific Institute «Ukrainian State University of Chemical Technology», 8, Science Av., Dnipro 49000, Ukraine

Received 3 February 2024; accepted 10 June 2023; available online 10 July 2024

### Abstract

Dicyandiamide (DCD) and 4-amino-1,2,4-triazole (ATC) are nitrification inhibitors (NIs) that are widely used in agriculture. There are practically no studies related to their combination as part of a complex with «biometal», which, in our opinion, will have greater effectiveness. The aim of this work is the synthesis of new cobalt-containing complex compounds, determination of their structure, composition and biological activity. Four substances were synthesized with different ratios of ligands (ATC and DCD). Their solubility in water, a KAS-28 : water mixture, and commercial KAS-28 was established. A study of thermal behavior was carried out with the establishment of the most likely type of complex. Infrared spectroscopy proved 1,2-coordination of ATC via N<sub>1</sub> and N<sub>2</sub> atoms with a cobalt atom. The addition of DCD is carried out through the C≡N group. The content of Co(II) in substances is established. In laboratory conditions, the dynamics of changes in the number of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions were investigated and the degree of nitrification inhibition was calculated.

*Keywords:* nitrogen; cobalt; dicyandiamide; nitrification; complex; 4-amino-1,2,4-triazole.

### ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТВИСНИХ ІНГІБИТОРІВ НІТРИФІКАЦІЇ

Максим В. Малоок, Олександр С. Матросов, Катерина М. Власенко, Ольга В. Кузнецова

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Науки, 8, Дніпро 49000, Україна

### Анотація

Дициандіамід (DCD) і 4-аміно-1,2,4-триазол (АТС) – інгібітори нітрифікації (NIs), які широко використовуються в сільському господарстві. Практично немає досліджень, що стосувалися б їх комбінації у складі комплексу з «біометалом», яка, на наш погляд, матиме більшу ефективність. Метою цієї роботи є синтез нових кобальтвмісних комплексних сполук, визначення їх структури, складу та біологічної активності. Синтезовано чотири речовини за різного співвідношення лігандів (АТС та DCD). Встановлена їх розчинність у воді, суміші КАС-28 : вода та товарному КАС-28. Проведене дослідження термічної поведінки із встановленням найбільш імовірного типу комплексу. Методом інфрачервоної спектроскопії доведена 1,2-координація АТС через атоми N<sub>1</sub> та N<sub>2</sub> з атомом кобальту. Приєднання DCD здійснюється через групу C≡N. Встановлений вміст Со(II) у речовинах. У лабораторних умовах досліджена динаміка зміни кількості іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup> та NO<sub>3</sub><sup>-</sup> та проведений розрахунок ступеня пригнічення нітрифікації.

*Ключові слова:* азот; кобальт; дициандіамід; нітрифікація; комплекс; 4-аміно-1,2,4-триазол.

\*Corresponding author: e-mail: [maksimalook28@gmail.com](mailto:maksimalook28@gmail.com)

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i2.297927

## Вступ

Для збільшення урожайності сільськогосподарських культур разом з добривами, пестицидами та іншими препаратами у розвинутих країнах використовують інгібітори нітрифікації (NIs). Це речовини, що пригнічують дію нітрифікуючих бактерій [1; 2].

Додавання їх до азотних добрив сприятиме зменшенню вимивання нітратів з ґрунтів та викидів у атмосферу  $N_2O$ . Відомо, що під час використання цих речовин можна досягти зменшення вилуговування  $NO_3^-$  до 60 %, зменшення викидів  $N_2O$  до 70 % та збільшення врожайності пасовищ до 20 % [3; 4].

Бажано використовувати інгібітори нітрифікації в максимально низькій концентрації. Але, наприклад, інгібітор диціандіамід має низьку ефективність, тому додається до добрив у великій кількості, що зумовлює зростання собівартості сільгосппродукції. Це стимулює проведення дослідження з синтезу більш ефективних препаратів.

Також вони повинні мати селективну дію, тобто пригнічувати нітрификацію (окислення амонію до нітриту), а не нітрування (окислення нітриту до нітрату). Інгібітори також повинні бути бактеріостатичними і впливати тільки на певну групу мікроорганізмів у ґрунтах [5; 6].

Посилити ефективність дії інгібіторів нітрифікації можна шляхом отримання комплексних сполук металів з біологічно активними лігандами.

Все це необхідно враховувати в ході отримання нових речовин цієї групи.

Для синтезу нових NIs були взяті у якості лігандів дві речовини, що мають інгібуючу активність: 4-аміно-1,2,4-триазол (АТС) та диціандіамід (DCD). Ці речовини мають достатньо високу ефективність та водночас не мають негативного впливу на ґрунтову мікрофлору і ґрунтовий метаболізм [7; 8].

У рамках цієї роботи у якості координаційного центру нових комплексних сполук було вибрано  $Co^{2+}$ . Іони кобальту можуть здійснювати вплив на каталітичну активність ферментів та необхідні для нормального розвитку сільгоспкультур. Вони сповільнюють процеси денітрифікації. Інгібуючий вплив  $Co^{2+}$  на біоремедіацію азоту більший у порівнянні з іншими металами. В свою чергу, гетеротрофна нітрифікація менш чутлива до інгібуючих ефектів  $Co(II)$  порівняно з аеробною денітрифікацією, тобто процес проходження нітрифікації буде менш послаблений дією кобальту, чим процес денітрифікації [9, 10].

Очікується, що використання кобальтвмісних інгібіторів нітрифікації зможе контролювати мікробне окислення амонію на обох стадіях нітрифікації і, як наслідок, зменшити втрату азоту та підвищити ефективність використання азотних добрив.

Метою цієї роботи є синтез нових кобальтвмісних комплексних сполук, визначення їх структури, складу та біологічної активності.

## Експериментальна частина

Отримання комплексів проходило із використанням таких вихідних речовин (табл. 1).

Table 1

### Basic synthesis materials

Таблиця 1

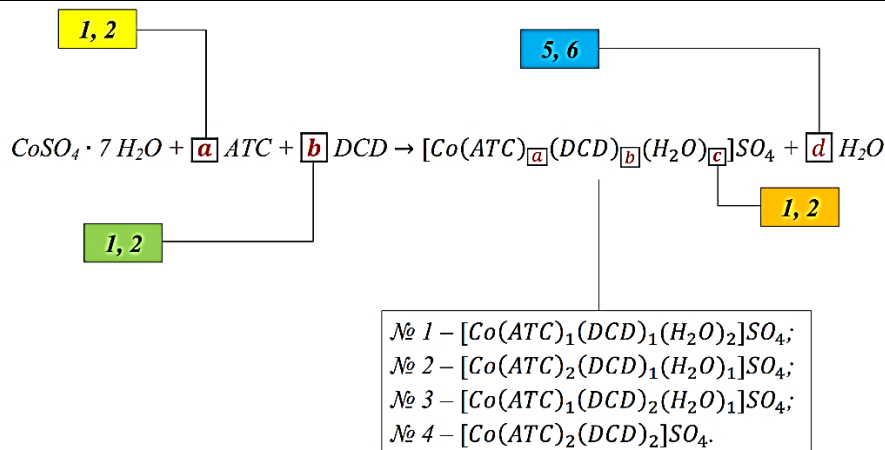
#### Основні матеріали синтезу

Substance	Characteristic
$CoSO_4 \cdot 7 H_2O$	Qualification Ch
АТС	95 %, which is obtained by the method based on C07D249/08
DCD	93 %, obtained according to indicators is not valid «ГОСТ 6688-73»

Утворення комплексів проходило за донорно-акцепторним механізмом. З урахуванням ступеню окиснення та координаційного числа кобальту, можна припустити таку координаційну формулу

комплексу, що показана на загальній схемі синтезу (рис. 1).

Згідно з представленою схемою були розраховані необхідні маси вихідних речовин та теоретично можливі маси продуктів синтезу (табл. 2).



**Fig. 1. Scheme of obtaining complex compounds**  
**Рис. 1. Схема отримання комплексних сполук**

Table 2

**The mass ratio of substances in synthesis**

Таблиця 2

**Масове співвідношення речовин у синтезі**

Name	Substance	Mass in experimental synthesis № 1-4, g			
		1	2	3	4
Derived components	CoSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	33.46	16.73	33.46	16.73
	ATC	10.00	10.00	10.00	10.00
	DCD	10.00	5.00	20.00	10.00
Synthesis products	New NIs	42.75	25.30	50.61	29.23
	H <sub>2</sub> O	10.72	6.43	12.86	7.50

Досліджувані сполуки кобальту були отриманні шляхом змішування водних розчинів вихідних компонентів. Важливо акцентувати увагу, що змішування проходило в два етапи. Спочатку змішували розчини 4-аміно-1,2,4-триазолу і диціандіаміду. Потім при перемішуванні розчин лігандів додавався до розчину CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Отриману реакційну суміш випарювали. Цей процес проходив протягом чотирьох годин, до утворення на

поверхні розчину плівки та початку утворення осаду. Після охолодження з перемішуванням випадали кристали певного кольору.

Кристалізація речовин № 2 (CoNIs-2) та № 4 (CoNIs-4) проходила без складнощів, а для № 1 (CoNIs-1) і № 3 (CoNIs-3) проходила повільніше у зв'язку утворенням смолоподібної маси.

Результати синтезу приведені нижче (табл. 3).

Table 3

**Synthesis results**

Таблиця 3

**Результати синтезу**

The name of the characteristic	Experimental compound			
	CoNIs-1	CoNIs-2	CoNIs-3	CoNIs-4
Visual appearance	Red crystalline precipitate	Yellow-orange crystalline precipitate	Red crystalline precipitate	Yellow-orange crystalline precipitate
Sediment mass, g	38.35	23.90	49.80	28.60
The remainder in the uterine solution, g	4.40	1.40	0.81	0.63
Output, %	89.70	94.50	98.40	97.80

Всі досліджувані речовини були проаналізовані стандартизованими методами. Встановлення термічної поведінки комплексів проводили із застосуванням термогравіметричного (TG), диференційно-термогравіметричного (DTG) і диференційно-термічного (DTA) методів аналізу. Масовий

відсотковий вміст Co<sup>2+</sup> був визначений на основі титрометричної методики нині не діючого ГОСТ 1260.1-78.

Також встановлена розчинність речовин у воді та розчині КАС-28 у співвідношенні з водою 1 : 1. Цей показник необхідний для встановлення можливості внесення інгібіторів

нітрифікації разом із рідкими добривами. Отримані зразки розчинів зберігались на протязі 6 місяців для встановлення стабільності у часі.

Виявлення груп, зв'язків та радикалів, що належать лігандам в складі отриманих речовин, проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Потенціометричним методом аналізу визначення кількості іонів  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{NO}_3^-$  була визначена біологічна активність комплексних сполук. Підготовка, визначення кількості  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{NO}_3^-$  та контроль вологості ґрунту базувався на ДСТУ ISO 11464-2001, ДСТУ 4725:2007.

Для експерименту були сформовані 7 контейнерів, що містили по 1 кг ґрунту. Ґрунт певного контейнеру був оброблений 50 мл водного розчину такого складу:

1. 10 мг CoNIs-1 та 1,5 г сульфату амонію (CoNIs-1 + N);
2. 10 мг CoNIs-2 та 1,5 г сульфату амонію (CoNIs-2 + N);

3. 10 мг CoNIs-3 та 1,5 г сульфату амонію (CoNIs-3 + N);

4. 10 мг CoNIs-4 та 1,5 г сульфату амонію (CoNIs-4 + N);

5. 10 мг 4-аміно-1,2,4-триазолу та 1,5 г сульфату амонію (ATC + N);

6. 10 мг диціандіаміду та 1,5 г сульфату амонію (DCD + N);

7. 1,5 г сульфату амонію (N).

Експеримент тривав 140 діб в лабораторних умовах та термостатованому режимі за температури 25 °С. Аерацію ґрунту та контроль вологості проводили раз на тиждень.

Розрахунки критеріїв біологічної активності проводили, базуючись на методиках, що представлені у статтях [11; 12].

### Результати та їх обговорення

*Дослідження розчинності.* Визначали розчинність дослідних речовин у воді, суміші КАС-28: вода та товарному КАС-28. Результати наведені у таблиці 4.

Table 4

#### Solubility level

Таблиця 4

Name	Рівень розчинності					
	Solubility					
	CoNIs-1	CoNIs-2	CoNIs-3	CoNIs-4	ATC	DCD
Solubility in water, g/100 g	3.29	0.02	1.90	0.01	6.00	4.13
Solubility in KAS-28 : water mixture, g/100 g	4.32	0.05	5.09	0.04	4.31	2.87
Solubility in KAS-28, g/100 g	6.88	0.26	5.73	0.23	5.00	3.33

З таблиці видно, що розчинність речовин CoNIs-2 та CoNIs-4 у воді порівняно невелика. Це може викликати технічні проблеми під час внесення в ґрунт. Але із додаванням КАС-28 їх розчинність збільшувалась. Це може забезпечити необхідну норму внесення.

Протягом п'ятимісячного візуального спостереження змін забарвлення, помутніння цих розчинів та випадіння осадів не було виявлено. У всіх розчинах не було виявлено зміну рН та утворення  $\text{NH}_3$ , що є основною ознакою стійкості комплексів у розчинах КАС-28. Водні розчини також не містили наведених змін та мали вихідне значення рН - 7. Додавання  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показало відсутність амоній-катиону.

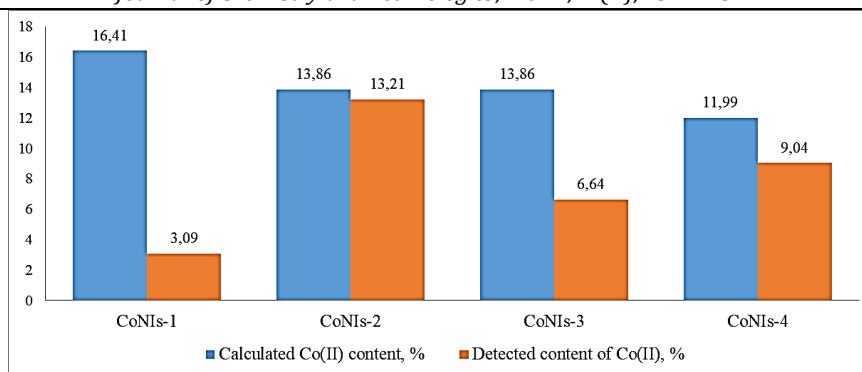
#### Відсотковий вміст кобальту

Виявлений в ході титрування вміст кобальту у більшості комплексів відрізняється від теоретично розрахованого. У зразку CoNIs-2 вміст кобальту співпадав з теоретично передбаченим – це говорить про утворення гіпотетичної форми комплексу.

На рисунку 2 показане співвідношення теоретично розрахованого вмісту кобальту та знайденого.

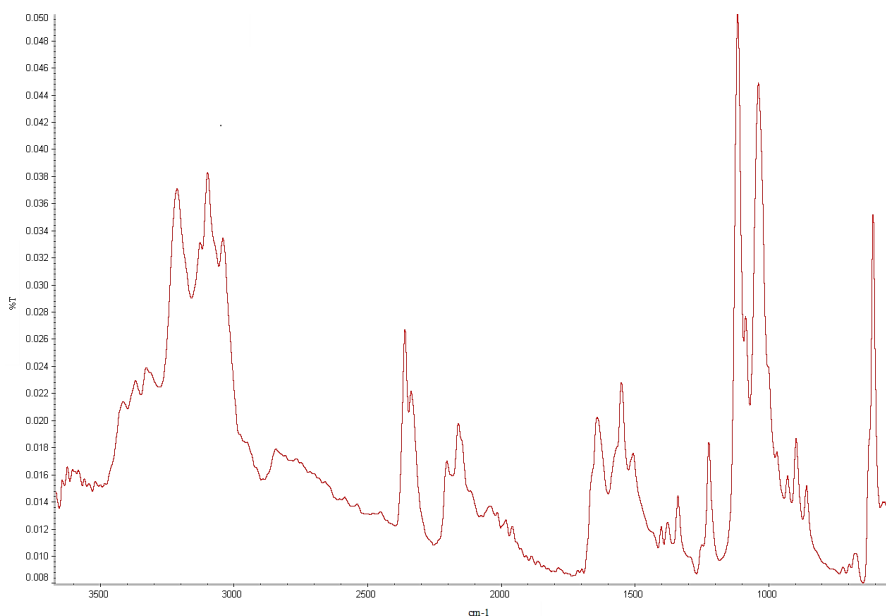
Відмінність для CoNIs-4 може говорити про утворення комплексного сполучення, близького до заданої теоретичної форми.

Велика та дуже велика різниця для CoNIs-3 та CoNIs-1 свідчить про утворення іншого типу комплексу.



**Fig. 2. Cobalt content**  
**Рис. 2. Вміст кобальту**

*Інфрачервона спектроскопія.* Був доволі схожі, тому розглянемо тільки ІЧ-проведений спектроскопічний аналіз із спектром зразку № 2 (рис. 3). ідентифікацією смуг коливань. Всі спектри



**Fig. 3. IR sample spectrum № 2**  
**Рис. 3. ІЧ-спектр зразку № 2**

Спектр містить смуги коливання груп: NH<sub>2</sub>, аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду C-H, C≡N, C=N, N-NH<sub>2</sub> і C-H, що належать 4- (табл. 5) [13].

Table 5

**Ich-strips of oscillation of the complex-2**

Таблиця 5

**ІЧ-смуги коливання комплексу CoNIs-2**

The original ligand	Oscillation frequency, cm <sup>-1</sup>	Structural component
DCD	3425	NH
	3367	NH <sub>2</sub>
	3340	NH <sub>2</sub>
ATC	3227	NH <sub>2</sub>
	3114	C-H
	3050	
DCD	2364	Unspecified
	2350	Unspecified
	2214	C≡N
	2180	
ATC	1650	C=N
	1550	R <sub>1</sub>
	1514	Unspecified
	1400	R <sub>3</sub>

Continued Table 3		
	1380	
	1340	Unspecified
	1213	N-NH <sub>2</sub>
	1140	Unspecified
	1050	R <sub>6</sub>
	940	R <sub>7</sub>
	900	CH
	860	NH <sub>2</sub>
	680	R <sub>8</sub>
	600	Unspecified
DCD	540	Unspecified

На спектрі наявний зсув смуги  $C\equiv N$  в діапазоні при 2163–2206  $cm^{-1}$ , що належить вільному ліганду DCD, до 2180–2214  $cm^{-1}$ . Це є показником координації по даній групі [14]. Спектр диціандіаміду містив два піка невизначеного фрагменту при 2350–2364  $cm^{-1}$  з оптичною густиною 0,010. В спектрі комплексу наявне посилення цих смуг до оптичної густини 0,028. Це ще одна ознака утворення комплексної сполуки [15; 16].

В діапазоні 3500–3200  $cm^{-1}$  наявні як смуги коливання  $NH_2$ , так і  $NH$  обох лігандів. Активність коливання  $NH_2$  у АТС вища, ніж у DCD, та зміщена у порівнянні з спектром оригінального ліганду у більш високочастотну область. У спектрах комплексу та 4-аміно-1,2,4-триазолу відсутнє зміщення смуг

коливання групи  $NH_2$ , що говорить про некоординаність цієї групи.

Приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу реалізовано 1,2-кординацією через атоми  $N_1-N_2$  триазольного кільця. Це підтверджується низькою активністю смуг при 690  $cm^{-1}$ , яка говорить про збереження симетрії кільця. Координація самого кобальту по циклу азолу підтверджена зміщенням валентних коливань радикалів ( $R_1-R_3$ ) – АТС в діапазоні 1600–1400  $cm^{-1}$  [17; 18].

*Термічна поведінка.* Температура початку розкладання всіх отриманих речовин вища за температуру розкладання лігандів. На цій підставі можна стверджувати, що були отримані речовини, які відрізняються за властивостям від 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду (рис. 4).

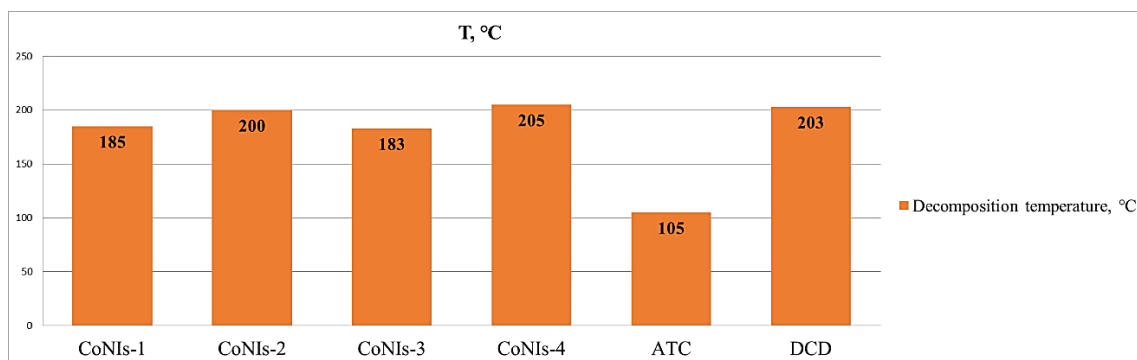


Fig. 4. Thermal behavior  
Рис. 4. Термічна поведінка

Відомо, що початок розкладання АТС припадає на 180–220 °C із втратою 90–100 % маси при 350–450 °C [19].

В свою чергу DCD починає розкладатись при досягненні температури 200–250 °C із повним розкладанням при 400–700 °C. Згідно з літературними даними [20; 21], розкладання комплексних сполук диціандіаміду припадає на 300 °C із максимумом при 400–500 °C. Це корелює з нашими дослідженнями.

Перша втрата маси на кривих TG CoNIs-1, CoNIs-2 та CoNIs-3 припала на діапазон температур 200–250 °C. Ця втрата пов'язана з

незначною висотою піків на кривих DTG координаційних сполук  $Co(II)$ , що показує початок розкладання лігандів, а саме 4-аміно-1,2,4-триазолу.

Наступне стрімке падіння маси на кривих TG викликано підвищенням інтенсивності реакцій розкладання АТС та DCD при 250–400 °C, що добре видно на кривих DTG.

Найбільша інтенсивність зміни маси та активності на обох графіках була в CoNIs-2, що може свідчити про найбільший компонентний склад.

У випадку сполук кобальту не можна встановити вміст металу по кінцевій масі термічного розкладання. На DTG було виявлено кілька екзотермічних піків наприкінці, що відповідає складному розкладанню. Водночас, окрім оксидів кобальту може утворюватися ще і елементарний Co та  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [22]. Також проходить утворення легких речовин, що містять кобальт при 500–700 °C. Це приводить

до невеликої маси залишку, по якій неможливо встановити його склад (рис. 5) [23].

З метою встановлення якісного складу проводили ізотермічну витримку при 700 °C. В результаті була утворена речовина чорного кольору. Вочевидь – це кобальт (II) оксид. Після обробки цієї речовини 40 %-ним розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  спостерігалось незначене розчинення та поява рожево-фіолетового забарвлення, що може говорити про наявність кобальт (II) оксиду [24].

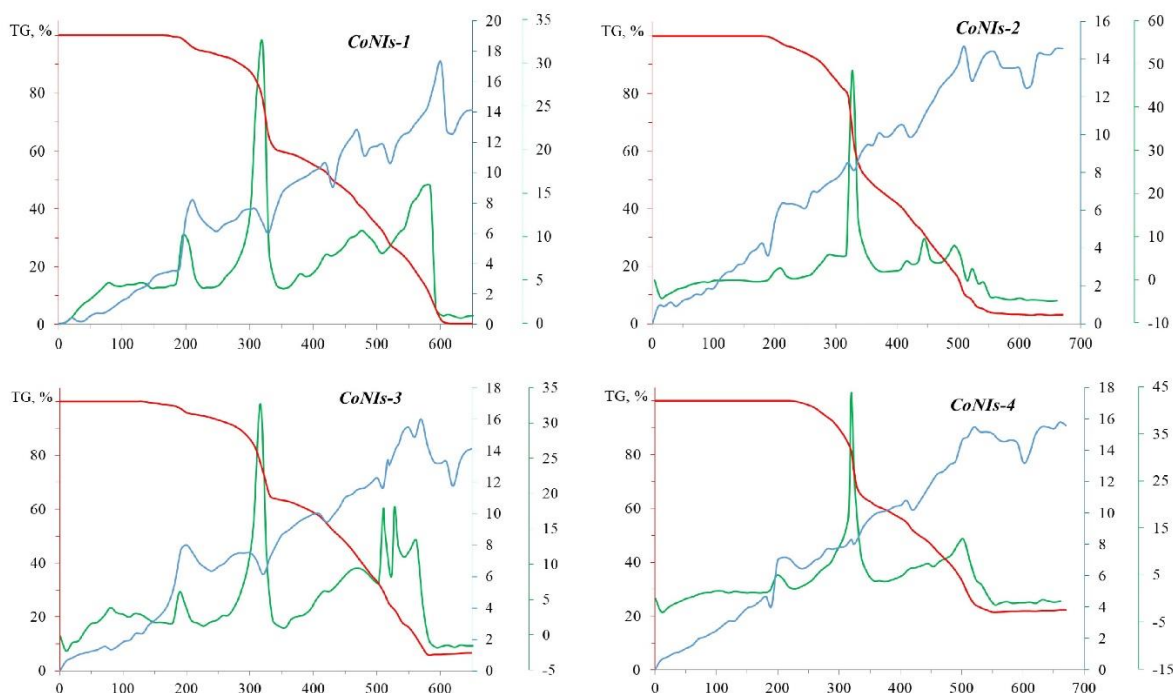


Fig. 5. Derivatograms of decomposition of substances

Рис. 5. Дериватограми розкладання речовин

#### Біологічна активність

З метою встановлення біологічної активності отриманих речовин щодо ґрунтової мікрофлори, яка здійснює процес

нітрифікації, визначали зміну кількості іонів  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{NO}_3^-$ .

Динаміка зміни кількості амонію за 140-денний дослід представлена на рисунку 6.

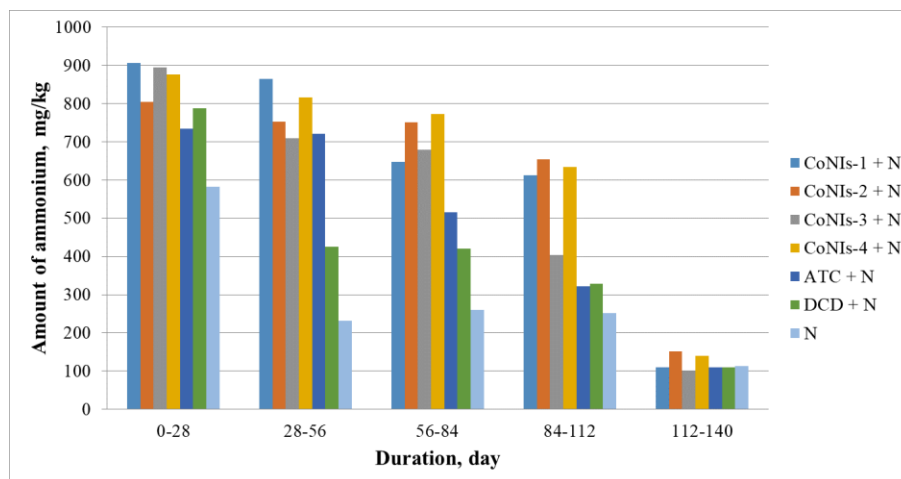


Fig. 6. Number of ammonium, mg/kg soil

Рис. 6. Кількість амонію, мг/кг ґрунту

Динаміка накопичення нітратів за 140-денний дослід представлена на рисунку 7.

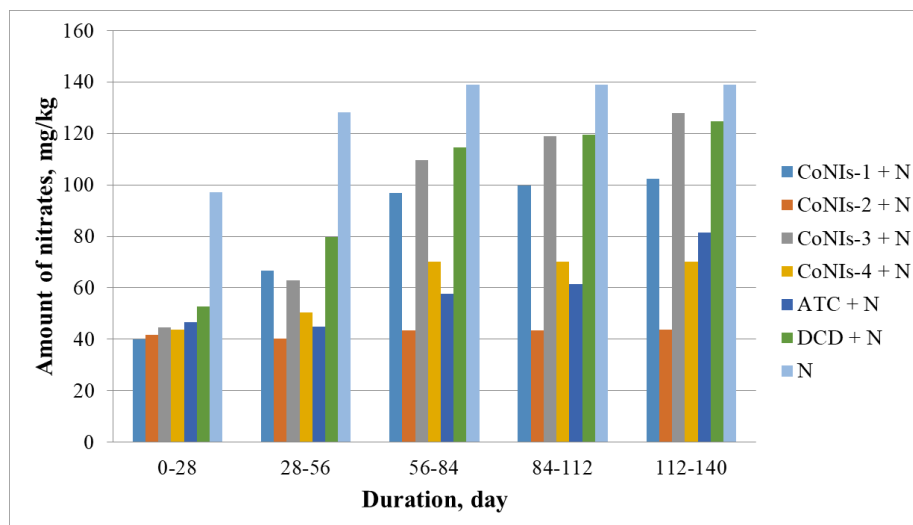


Fig. 7. Number of nitrates, mg/kg soil  
Рис. 7. Кількість нітратів, мг/кг ґрунту

Для більш змістовної характеристики процесів перетворення азоту в ґрунті вводиться термін «збереження амонію» (ЗА). Це відношення різниці кількості амонію у зразку, який оброблений NIs, та контролю до початкової кількості амонію (1) [25]:

$$ЗА, (\%) = 100 \cdot ((A_{NIs} - A_N) / Nu), \quad (1)$$

де  $A_{NIs}$ ,  $A_N$  – середньоарифметичний вміст амонію у контейнерах, які містили NIs та контролю N, мг/кг;

$Nu$  – початковий вміст амонію, мг/кг.

Також водиться термін «накопичення нітратів» (НН). Це відношення кількості нітратів у зразку, який оброблений NIs, до контролю (2):

$$НН, (\%) = (B_{NIs} \cdot 100) / B_N, \quad (2)$$

де  $B_{NIs}$ ,  $B_N$  – середньоарифметичний вміст нітратів у контейнерах, які містили NIs, та контролю N, мг/кг.

Швидкість нітрифікації (ШН) та ступінь пригнічення нітрифікації (СПН) у дослідних зразках розраховується на основі методики [11] (3–4):

$$ШН, (\%) = 100 \cdot B_{NIs} / (A_{NIs} + B_{NIs}), \quad (3)$$

$$СПН, (\%) = 100 \cdot (B_N - B_{NIs}) / B_N \quad (4)$$

Найкраще збереження  $NH_4^+$  було у контейнері, що містив CoNIs-4. Тобто ця речовина краще діє на першу фазу нітрифікації. Найгірший результат спостерігався у зразках з промисловими інгібіторами.

В свою чергу, найкращий вплив на накопичення  $NO_3^-$  – другу фазу нітрифікації, був у CoNIs-2. Найгірший ефект був у DCD (табл. 6).

#### Calculation of nitrification indicators

Table 6

#### Розрахунок показників нітрифікації

Таблиця 6

Research option	Ammonium conservation level	Nitrate accumulation level
CoNIs-1 + N	28.35	63.19
CoNIs-2 + N	27.90	33.17
CoNIs-3 + N	22.47	72.29
CoNIs-4 + N	29.99	47.52
ATC + N	15.30	45.54
DCD + N	10.03	76.60

Швидкість та ступінь пригнічення нітрифікації представлені на рисунку 8.

На цьому графіку видно, що найменша швидкість нітрифікації була у варіантах

досліді з комплексними сполуками кобальту, а саме CoNIs-2 та CoNIs-4.

Отже, ці комплекси найбільш ефективні у порівняно з промисловими інгібіторами нітрифікації.



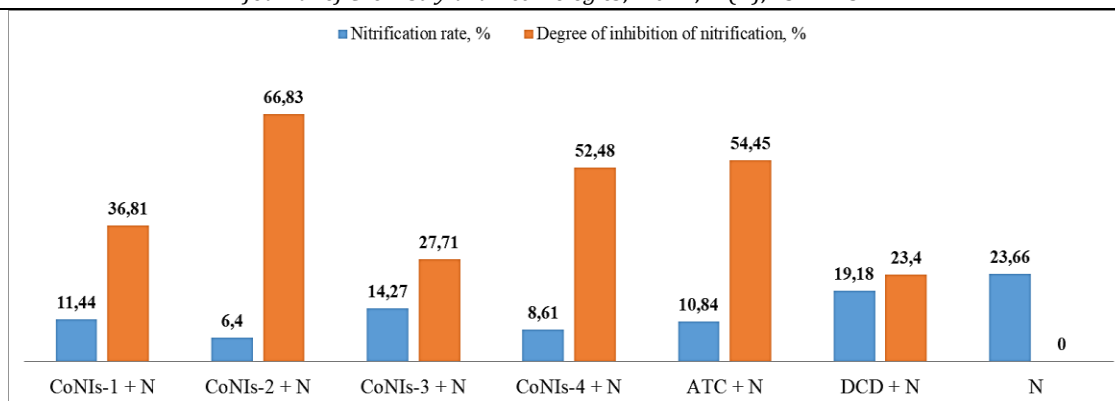


Fig. 8. Nitrification rate and the degree of nitrification depression  
Рис. 8. Швидкість нітрифікації та ступінь пригнічення нітрифікації

На рисунку 9 представлена зміна ступеню пригнічення нітрифікації у часі.

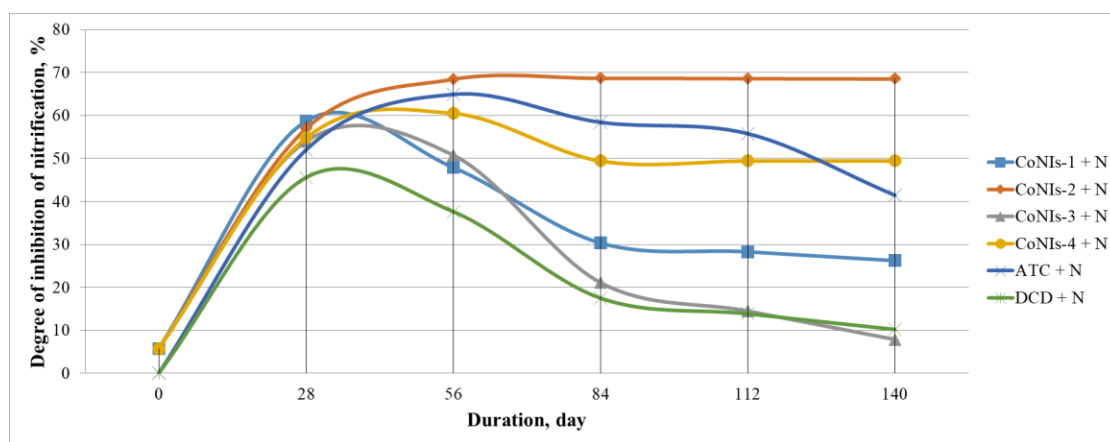


Fig. 9. The dynamics of changes in the degree of inhibition of nitrification  
Рис. 9. Динаміка зміни ступеня пригнічення нітрифікації

Три речовини до 56-тої доби збільшують свою ефективність, а саме CoNIs-2, ATC та CoNIs-4. Решта має сталий рівень дії, який поступово зменшується у часі.

З промислових інгібіторів DCD різко почав втрачати активність, ATC – поступово, після 56-тої доби. Серед синтезованих комплексних сполук найкращий результат показав CoNIs-2. Його дія залишається стабільною у часі. Найшвидше падіння активності серед комплексів спостерігається у CoNIs-3.

### Висновки

Вперше були отримані чотири комплексні сполуки різного складу, координаційним центром яких є кобальт, а лігандами – диціандіамід та 4-аміно-1,2,4-триазолу у різних співвідношеннях.

Використовуючи інфрачервону спектроскопію, термічні та титриметричні методи досліджено їх структуру та властивості. Підтверджено утворення

кобальтвмісних комплексів передбаченої форми для CoNIs-2 та CoNIs-4 при 1,2-координації ATC до металу через атоми N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> триазольного кільця і DCD до кобальту через групу C≡N.

Встановлено, що розчинність у воді та розчинах КАС-28 нижча, ніж у 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду. Додавання КАС збільшувало розчинність речовин та забезпечувало достатню їх кількість для інгібування процесу нітрифікації.

Потенціометричним методом визначено, що всі синтезовані сполуки пригнічують протікання процесу нітрифікації у ґрунті. Виявлені закономірності зміни рівня біологічної активності у часі. За результатами лабораторного дослідження встановлено, що серед синтезованих сполук найвищу ефективність показувала речовина [Co(ATC)<sub>2</sub>(DCD)(H<sub>2</sub>O)]SO<sub>4</sub>. Вона ефективніша за комерційні інгібітори нітрифікації.

### References

[1] Fan, D., He, W., Smith, W.N., Drury, C.F., Jiang, R., Grant, B.B., Shi, Y., Song, D., Chen, Y., Wang, X., He, P., Zou,

G. (2022). Global evaluation of inhibitor impacts on ammonia and nitrous oxide emissions from agricultural

- soils: A meta-analysis. *Global Change Biology*, 28(17), 5121–5141. <https://doi.org/10.1111/gcb.16294>
- [2] Meng, X., Li, Y., Yao, H., Wang, J., Dai, F., Wu, Y., Chapman, S. (2020). Nitrification and urease inhibitors improve rice nitrogen uptake and prevent denitrification in alkaline paddy soil. *Applied Soil Ecology*, 154, 103665. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103665>
- [3] Di, H.J., Cameron, K.C. (2005). Reducing environmental impacts of agriculture by using a fine particle suspension nitrification inhibitor to decrease nitrate leaching from grazed pastures. *Agric Ecosys Environ*, 109(3-4), 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.03.006>
- [4] Yin, M., Gao, X., Kuang, W., Zhang, Y. (2023). Meta-analysis of the effect of nitrification inhibitors on the abundance and community structure of N<sub>2</sub>O-related functional genes in agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 12(7), 1–13. <https://10.1016/j.scitotenv.2022.161215>
- [5] Zhou, X., Wang, S., Ma, S., Zheng, X. (2020). Effects of commonly used nitrification inhibitors dicyandiamide (DCD), 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP), and nitrapyrin on soil nitrogen dynamics and nitrifiers in three typical paddy soils. *Geoderma*, 380, 7294. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114637>
- [6] Li, J., Wang, W., Wang, W., Li, Y. (2022). The Ability of Nitrification Inhibitors to Decrease Denitrification Rates in an Arable Soil. *Agronomy*, 12(11), 2749. <https://doi.org/10.3390/agronomy12112749>
- [7] Tindaon, F., Benckiser, G., Gottlieb Ottow, J.C. (2011). Side Effects of Nitrification Inhibitors on Non Target Microbial Processes in Soils. *J. Trop Soils*, 16(1), 7–16. <https://doi.org/10.5400/jts.2011.16.1.7>
- [8] Alonso-Ayuso, M., Gabriel, J.L., Quemada, M. (2016) Nitrogen use efficiency and residual effect of fertilizers with nitrification inhibitors. *European Journal of Agronomy*, 80, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2016.06.008>
- [9] He, T., Xie, D., Ni J., Li, Z., Li, Z. (2020). Effect of Cobalt, Cadmium and Manganese on Nitrogen Removal Capacity of *Arthrobacter arilaitensis* Y-10. *Water*, 12(1701), 1–12. <https://doi.org/10.3390/w12061701>
- [10] Kapustyan, A., Chernov, N. (2017) Chelate forms of biometals. Theoretical aspects of obtaining and characteristics. *Food Science and Technology*, 11(1), 37–49. <https://doi.org/10.15673/fst.v11i1.297>
- [11] Ning, J., Ai, S., Cui, L. (2018). Dicyandiamide has more inhibitory activities on nitrification than thiosulfate. *PLoS ONE*, 13(8), 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200598>
- [12] Aulakh, M.S., Singh, K., Doran, J.W. (2001). Effects of 4-amino-1,2,4-triazole, dicyandiamide and encapsulated calcium carbide on nitrification inhibition in a subtropical soil under upland and flooded conditions. *Biol Fertil Soils*, 33(3), 258–263. <https://doi.org/10.1007/s003740000317>
- [13] Nanayakkara, D., Prashantha, M.A.B., Fernando, T.L.D., Dissanayake, C.K., Karunarathna, B. (2023). Detection and quantification of dicyandiamide (DCD) adulteration in milk using infrared spectroscopy: A rapid and cost-effective screening approach. *Food and Humanity*, 1, 1472–1481. <https://doi.org/10.1016/j.foohum.2023.10.013>
- [14] Casali, L., Feiler, T., Heilmann, M., Braga, D., Emmerling, F., Grepioni, F. (2022). Too much water? Not enough? In situ monitoring of the mechanochemical reaction of copper salts with dicyandiamide. *Cryst Eng Comm*, 24, 1292–1298. <https://doi.org/10.1039/D1CE01670A>
- [15] Mahdi Salih, M., Irzoqi, A. (2018). Synthesis and Characterization Complexes of Ni(II) that Contain Cyanoguanidine and Phosphines Ligands. *Tikrit Journal of Pure Science*, 23(1), 92–101. <https://doi.org/10.25130/tips.23.2018.014>
- [16] Du, J., Liu, X., Zhang, J., Liu, Y., Zhu, E., Che, G., Jia, M. (2019). Facile Synthesis of a Polycatenane Compound Based on Ag-triazole Complexes and Phosphomolybdic Acid for the Catalytic Epoxidation of Olefins with Molecular Oxygen. *Catalysts*, 9(7), 1–13. <https://doi.org/10.3390/catal9070568>
- [17] Trivedi, M. K., Tallapragada, R. M., Branton, A. (2015). Characterization of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield Treated 1,2,4-Triazole. *Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research*, 3(2), 1–6. <https://doi.org/10.4172/2329-9053.1000128>
- [18] Малоок, М.В., Матросов, О.С., Рула, І.В. (2023). Комплексні сполуки цинку(II) як інгібітори нітрифікації. *Питання хімії та хімічної технології*, 3(148), 94–102. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-94-102>
- [19] Bin, Z., Shang-Hao, L. (2020). Thermal stability assessment of 4-amino-1,2,4-triazole picrate using thermal analysis method. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(2), 2155–2163. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08614-w>
- [20] Li, Q., He, Y., Peng, R.F. (2015). Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as a metal-free catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate. *RSC Advances*, 5(31), 24507–24512. <https://doi.org/10.1039/C5RA01157D>
- [21] Wang, W.T., Liu, S.H., Cheng, Y.F., Wang, Y., Yu, C.F. (2022). Evaluation of thermal decomposition characteristics and potential hazards of 1-n-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide by STA, ARC, and TG-FTIR. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(20), 11127–11137. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11333-4>
- [22] Jiménez-Calvo, P. (2019). Synthesis, characterization, and performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications. *Université de Strasbourg*, 324.
- [23] Hassen, S., Arfaoui Y., Filinchuk, Y., Klein, A. (2023). A cationic Co(II) coordination polymer 1∞[Co(μ-L)(μ-Cl)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub><sup>+</sup> with the 4-amino-4H-1,2,4-triazole ligand: structure, thermal behavior, and antimicrobial activity. *Inorganica Chimica Acta*, 557(7), 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121664>
- [24] Rwei, S.P., Lin, Y.T., Yeh, S.K. (2014). A flame-retardant copper-clad laminate composite made of (metallocenebased cyclic olefin copolymer/glass) / cresol-novolac epoxy with low dielectricity. *Textile Research Journal*, 85(5), 524–534. <https://doi.org/10.1177/0040517514548750>
- [25] Taggart, B.I., Walker, C., Chen, D., Wille, U. (2021). Substituted 1,2,3-triazoles: a new class of nitrification inhibitors. *Scientific Reports*, 13(8), 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94306-1>