

Изучение влияния органических дикарбоновых кислот на биометрические показатели и накопление нитрат-ионов в плодах огурцов

© Завершнева¹ Татьяна Алексеевна, Никишина^{1*} Мария Борисовна, Бойкова^{1*} Ольга Ивановна, Иванова¹⁺ Евгения Владимировна, Половецкая¹ Ольга Сергеевна, Атрощенко¹ Юрий Михайлович и Кобраков^{2*} Константин Иванович

¹ *Кафедра химии. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого. пр. Ленина, 125. г. Тула, 300026. Россия. Тел.: (4872) 35-78-08. E-mail: reaktiv@tspu.tula.ru*

² *Кафедра органической химии. Московский государственный университет дизайна и технологии. ул. Садовническая, 33. г. Москва, 117997. Россия. Тел.: (495) 955-35-58. E-mail: kobrakovk@mail.ru*

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: нитраты, стимуляторы роста, дикарбоновые кислоты, плоды огурцов.

Аннотация

Сокращение площади сельскохозяйственных земель и высокие темпы урбанизации современного общества приводят к усиленному внедрению безгрунтовых технологий выращивания овощей, одной из главных проблем которого является использование чрезмерных количеств нитратных удобрений, что негативно влияет на здоровье человека. Задача современной агрохимии сводится к разработке новых способов обработки сельскохозяйственных растений, которые будут сочетать в себе традиционные виды удобрений и препараты, стимулирующие рост и развитие растений, и полностью безопасные для человека.

Задача данной работы – изучить влияние трех представителей дикарбоновых кислот на показатели роста и накопление нитрат ионов растениями огурцов. Для исследования был выбран сорт огурца «Кустовой», растения которого подвергались обработке водными растворами щавелевой, малоновой и янтарной кислот одновременно с минеральными удобрениями с высоким содержанием азота в нитратной форме. Концентрации кислот в растворе были выбраны по литературным данным. Раствор минерального удобрения был приготовлен по предложенной товарной рецептуре.

Было изучено влияние щавелевой, малоновой и янтарной кислот на биометрические показатели растений огурцов на начальных стадиях развития. Исследование не выявило очевидного стимулирующего действия исследуемых кислот на высоту растений.

Также проанализировано влияние указанных дикарбоновых кислот на динамику накопления нитратов в различных частях плодов огурцов. Концентрацию нитрат ионов фиксировали методом спектрофотометрии. Анализируя содержание нитратов в плодах огурцов, было установлено, что нитратный показатель в шкурке плодов преобладает над мякотью во всех образцах и самое активное аккумулирующее действие на накопление нитратов оказывает щавелевая кислота. Была изучена динамика накопления нитрат ионов в плодах огурцов за 30 суток. (С 60-ого по 90-ый день после посева). В образце, обрабатываемом янтарной кислотой уровень нитрат ионов в мякоти не изменился, в образце с малоновой кислотой содержание нитрат ионов в мякоти понизилось на 14.3%, в образце с щавелевой кислотой – повысилось на 52%.

Введение

Безопасность продуктов питания – это одна из актуальных проблем современного общества. Чрезмерное использование удобрений в растениеводстве приводит к повышенному содержанию в овощах и фруктах анионов неорганических кислот, катионов щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2]. Одновременно с этой проблемой, в сельскохозяйственном производстве существует постоянная потребность в применении химических стимуляторов роста, обладающих высокой эффективностью, полной безопасностью для человека, низкой ценой. Исследования показали, что дикарбоновые органические кислоты и их производные стимулируют ростовые процессы в различных сельскохозяйственных растениях [3-6]. Задача

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ... _____ 76-82
данной работы – подобрать препараты не только обладающие высокой биологической активностью и положительно влияющие на биометрические показатели растений огурцов, но и препятствующие накоплению нитрат ионов в плодах. Для более полного изучения механизма распределения накопленного азота в нитратной форме в огурцах, были проанализированы различные части плодов растения и на различных стадиях созревания.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны растения огурца посевного *Cucumis sativus* L. Сорта «Кустовой». Нитраты вносили в составе удобрения «Азофоска». Раствор удобрений готовился согласно предложенной рецептуре.

В ходе эксперимента проводилось 4 серии опытов:

Образцы 1 серии – контрольные, растения огурцов, обработанные водным раствором нитратных удобрений.

Образцы 2 серии – растения огурцов, обработанные водным раствором нитратных удобрений с добавлением щавелевой кислоты ($C = 0.01$ моль/л),

Образцы 3 серии – растения огурцов, обработанные водным раствором нитратных удобрений с добавлением малоновой кислоты ($C = 0.01$ моль/л),

Образцы 4 серии – растения огурцов, обработанные водным раствором нитратных удобрений с добавлением янтарной кислоты ($C = 0.01$ моль/л).

Для каждой серии опытов использовалось по 15 семян. Посев семян огурца посевного осуществлялся 11 мая 2016 года. На первом этапе семена были замочены в растворах малоновой, щавелевой и янтарной кислот с концентрацией 0.01 моль/л. Пророщенные семена высаживались в открытый грунт на расстояние 20 см друг от друга. Полив всех растений осуществлялся растворами нитратов по мере высыхания грунта. В раствор удобрений добавлялись кислоты - по одной в каждую серию опыта. Сбор плодов огурца посевного осуществлялся по мере наступления технологической зрелости.

Анализ содержания нитрат-ионов был проведен фотометрическим методом по «Методике определения нитритов и нитратов в кормах, овощах, бахчевых культурах, крови, патологическом материале, молоке и молочных продуктах» [7-9] на спектрофотометре *СФ-2000*.

Метод основан на водном извлечении нитрат-ионов из исследуемых проб, количественном восстановлении нитратов в нитриты и последующем фотометрическом измерении интенсивности окраски азотсоединения розово-малинового цвета, образующегося при реакции нитратов с альфа-нафтиламином и сульфаниловой кислотой (реактив Грисса).

Биометрические измерения проводились по методу А.Б. Доспехова.

После посева семян в грунт раз в 2-3 дня производились замеры общей высоты растения. Также подсчитывалось количество появившихся листьев и их внешний вид. Все данные заносились в таблицы, и рассчитывался средний показатель признака [10].

Результаты и их обсуждение

На первой стадии эксперимента изучалось влияние щавелевой, малоновой и янтарной кислот на ростовые показатели растений огурцов. Результаты биометрических измерений растений огурца в зависимости от используемых кислот представлены в табл. 1.

Результаты анализа демонстрируют неодинаковое влияние изучаемых кислот в совокупности с азотсодержащими удобрениями на рост сеянцев огурцов на разных этапах измерений. На 6 день после посева щавелевая кислота оказывает подавляющее воздействие на рост сеянцев. Средний размер растений образца 2 составляет 1.5 см, что меньше по сравнению с контрольными растениями (1.65 см) на 9%. К восьмому дню развития растений средние размеры побегов и в образце 2 и в образце 1 выравниваются. При обработке растений малоновой кислотой на 6 день средняя высота побегов превышает контрольную величину на 64.8% и составляет 2.72 см. А на 8 день растения в образце 3 замедляют темпы роста, и высота сеянцев снижается на 14.2% по сравнению с образцом 1. Характер влияния янтарной кислоты на развития сеянцев огурцов аналогичен малоновой. На первом этапе (6 день) янтарная кислота оказывает положительное воздействие, и средний размер растений составляет 1.9 см, что превышает контрольный показатель на 15%. На втором этапе эксперимента янтарная кислота уменьшает показатель роста сеянцев по сравнению с образцом 1 на 19%.

Табл. 1. Зависимость роста сеянцев огурцов сорта "Кустовой" от обработки щавелевой, малоновой и янтарной кислотами

День	Средний показатель высоты растений, см			
	Образец 1 Контрольные растения, обработанные водным раствором азотных удобрений	Образец 2 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и щавелевой кислотой	Образец 3 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и малоновой кислотой	Образец 4 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и янтарной кислотой
6	1.65	1.5	2.72	1.9
8	8.43	8.43	7.23	6.83

Важной частью данной работы является мониторинг содержания нитрат ионов в плодах огурцов. Для более полного изучения механизма накопления избыточного азота в нитратной форме плодами огурцов концентрацию NO_3^- фиксировали дважды: на 60 день и на 90 день после посева. Кроме того, изучали отдельные части плода – мякоть и шкурку.

В табл. 2 и на рис. 1 представлены результаты анализа содержания нитрат-ионов в плодах огурцов, обработанных азотными удобрениями и щавелевой, малоновой и янтарной кислотами на 60-ый день после посева.

Табл. 2. Содержание нитрат-ионов в плодах огурцов сорта «Кустовой» на 60-ый день после посева

	Содержание NO_3^- в шкурке плода, мг/кг	Содержание NO_3^- в мякоти плода, мг/кг
Образец 1 Контрольные растения, обработанные водным раствором азотных удобрений	$9.77 \cdot 10^{-3}$	$5.27 \cdot 10^{-3}$
Образец 2 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и щавелевой кислотой	$4.97 \cdot 10^{-3}$	$8.73 \cdot 10^{-3}$
Образец 3 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и малоновой кислотой	$9.93 \cdot 10^{-3}$	$17.20 \cdot 10^{-3}$
Образец 4 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и янтарной кислотой	$39.97 \cdot 10^{-3}$	$20.13 \cdot 10^{-3}$

Самая высокая концентрация NO_3^- зафиксирована в образцах 4, обработанных янтарной кислотой, как в мякоти ($20.13 \cdot 10^{-3}$ мг/кг), так и в шкурке ($39.97 \cdot 10^{-3}$ мг/кг). Нитратный показатель по сравнению с контрольными образцами в шкурке и мякоти плодов растений, обработанных янтарной кислотой был превышен в 4.09 и в 3.82 раза соответственно. Обработка малоновой кислотой так же повысило содержание нитратов в плодах огурцов. В шкурке концентрация NO_3^- выросла на 1.6%, а в мякоти – в 3.27 раза по отношению к контрольным образцам. Обработка огурцов щавелевой кислотой привело к перераспределению нитрат ионов между шкуркой и мякотью в плодах. В образце 2 концентрация NO_3^- уменьшилась в поверхностном слое на 49%, и увеличилась в мякоти на 65.6% по сравнению с контролем.

В табл. 3 и на рис. 2 представлены результаты анализа содержания нитрат-ионов в плодах огурцов, обработанных азотными удобрениями и щавелевой, малоновой и янтарной кислотами на 90-ый день после посева.

За период в 30 дней между 60-ым и 90-ым днями после посева произошло перераспределение значений нитрат ионов между образцами. Малоновая и янтарная кислоты снизили уровень NO_3^- в плодах. В образце 4 количество нитрат ионов сократилось на 14% в шкурке и на 22.4% в мякоти по сравнению с контрольным образцом. В образце 3, обрабатываемым малоновой кислотой, содержание NO_3^- резко упало и составило 18% в шкурке и 51.5% в мякоти относительно образца 1. Длительная обработка щавелевой кислотой привела к повышению нитратного показателя в шкурке на 1.9% и к уменьшению его в мякоти на 48.5%, относительно контроля.

Динамика накопления нитрат ионов в плодах огурцов с 60-ого по 90-ый день после посева представлена на рис. 3 и 4.

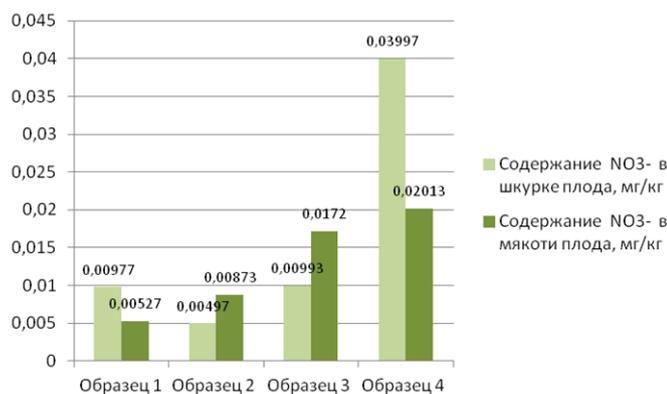


Рис. 1. Содержание нитрат-ионов в плодах огурцов сорта «Кустовой» на 60-ый день после посева

Табл. 3. Содержание нитрат-ионов в плодах огурцов сорта «Кустовой» на 90-ый день после посева

	Содержание NO ₃ ⁻ в шкурке плода, мг/кг	Содержание NO ₃ ⁻ в мякоти плода, мг/кг
Образец 1 Контрольные растения, обработанные водным раствором азотных удобрений	55.50·10 ⁻³	25.77·10 ⁻³
Образец 2 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и щавелевой кислотой	56.67·10 ⁻³	13.27·10 ⁻³
Образец 3 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и малоновой кислотой	9.97·10 ⁻³	14.73·10 ⁻³
Образец 4 Растения, обработанные водным раствором азотных удобрений и янтарной кислотой	47.70·10 ⁻³	20.00·10 ⁻³

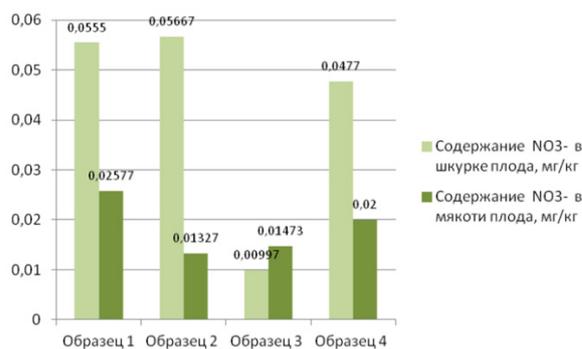


Рис. 2. Содержание нитрат-ионов в плодах огурцов сорта «Кустовой» на 90-ый день после посева

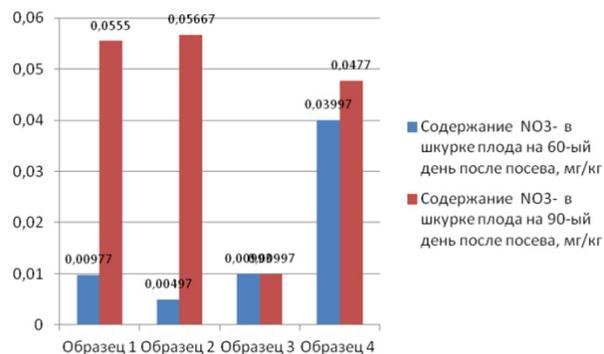


Рис. 3. Динамика накопления нитрат-ионов в шкурке плодов огурцов сорта «Кустовой» с 60-ого по 90-ый день после посева

Анализ диаграммы на рис. 3 показывает однозначное накопление нитрат ионов в шкурке плодов огурцов за период в 30 дней за исключением образца 3, обрабатываемого малоновой кислотой. В растениях этого образца количество NO₃⁻ за 30 дней не изменилось. В образце 4, с янтарной кислотой нитратный показатель возрос незначительно (с 0.03997 мг/кг до 0.04770 мг/кг) на 19%. В контрольном образце и образце, обрабатываемом щавелевой кислотой наблюдается значительный рост нитрат ионов в шкурке огурцов в 5.7 и в 11.4 раза, соответственно.

Анализ диаграммы на рис. 4 показывает, за 30-дневный период в образце 4, обрабатываемом янтарной кислотой уровень нитрат ионов в мякоти не изменился, в образце 3 (обработка малоновой кислотой) содержание нитрат ионов в мякоти понизилось на 14.3%, в образце 2 (обработка щавелевой кислотой) – повысилось на 52%.

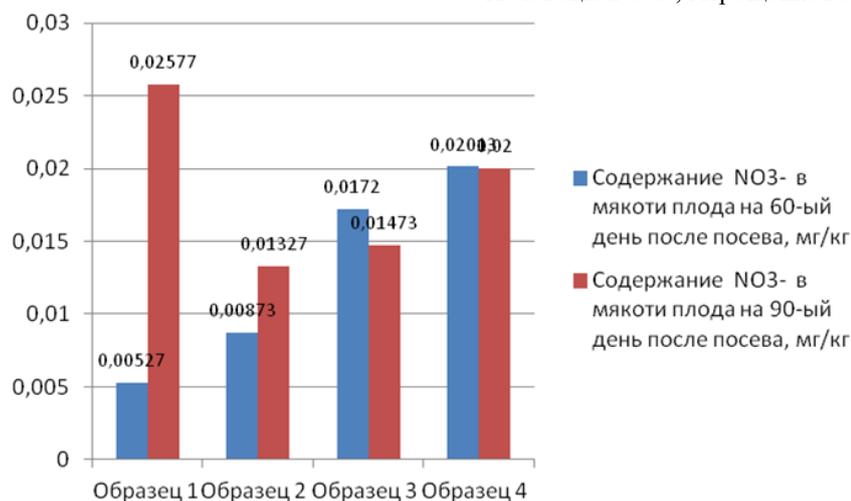


Рис. 4. Динамика накопления нитрат-ионов в мякоти плодов огурцов сорта «Кустовой» с 60-ого по 90-ый день после посева

Самое высокое значение нитратного показателя за весь период наблюдений зафиксировано в кожуре образца 2 – 0.05657 мг/кг.

ПДК нитрат-ионов в плодах огурца грунтового составляет 150 мг/кг. Все образцы в данном исследовании демонстрируют значительное снижение содержания азота в нитратной форме по сравнению с ПДК.

Заключение

Таким образом, было изучено влияние щавелевой, малоновой и янтарной кислот на биометрические показатели растений огурцов. Также проанализировано влияние указанных дикарбоновых кислот на динамику накопления нитратов в различных частях плодов огурцов и на различных стадиях созревания.

Выводы

1. Изучение влияния исследуемых кислот в совокупности с нитратными удобрениями на биометрические показатели растений огурца на начальных стадиях развития не выявило очевидного стимулирующего действия на высоту растений.
2. Анализируя содержание нитрат ионов в плодах огурцов в общем было установлено, что нитратный показатель в шкурке плодов преобладает над мякотью во всех образцах и самое активное аккумулирующее действие на накопление нитратов оказывает щавелевая кислота.
3. Изучая динамику накопления азота в нитратной форме в плодах огурцов с 30-ого по 60-ый день после посева было обнаружено, что при обработке малоновой кислотой, содержание NO₃⁻ ионов резко упало и в шкурке и в мякоти относительно образца 1.

Литература

- [1] Ануфриева Ю.В., Калюкова Е.Н. Нитраты в пищевых продуктах. *УлГТУ*. **2014**. №1. С.231-237.
- [2] Патракова Г.Р., Содержание нитратов и нитритов в продуктах тепличного хозяйства. *Вестник Казанского технологического университета*. **2013**. Т.16. Вып.12. С.179-181.
- [3] Никишина М.Б., Медведева Н.В., Атрощенко Ю.М., Сардарова М.Р., Садыхова З.А. Исследование влияния этилендиаминаянтарной кислоты (ЭДДЯ) на развитие сельскохозяйственных растений на ранних этапах онтогенеза. *Материалы XI международной научно-практической конференции «NAUKOWA PRZESTRZEŃ EUROPY - 2015»*. **2015**. Т.24. С.13-15.
- [4] Никишина М.Б., Половецкая О.С., Иванова Е.В., Завершнева Т.А., Бондарь С.О., Новикова А.Н. Влияние органических кислот на накопление нитрат-ионов и тяжелых металлов почвой. *Международный электронный научно-практический журнал «Современные научные исследования и разработки» ISSN 2415-8402*. **2017**. Вып.№4 (12). С.204-209.
- [5] Никишина М.Б., Половецкая О.С., Иванова Е.В., Завершнева Т.А., Бондарь С.О. Влияние щавелевой, малоновой и янтарной кислот на рост и характеристики томата сорта «Клюква в

- сахаре». *Международный электронный научно-практический журнал «Современные научные исследования и разработки» ISSN 2415-8402*. **2017**. Вып. № 4 (12). С.199-204.
- [6] Бондарь С.О., Никишина М.Б., Бойкова О.И., Кириллова Л.Л., Иванова Е.В., Половецкая О.С., Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И. Влияние органических кислот на показатели роста и накопление нитрат-ионов растениями салата. *Бутлеровские сообщения*. **2017**. Т. 51. №8. С.33-38. ROI: jbc-01/17-51-8-33; S.O. Bondar, M.B. Nikishina, O.I. Boikova, L.L. Kirilova, E.V. Ivanova, O.S. Polovezkaya, Yu.M. Atroshchenko, and K.I. Kobrakov. The effect of organic acids on growth characteristics and accumulation of nitrate ions by plants of lettuce. *Butlerov Communications*. **2017**. Vol.51. No.8. P.33-38. ROI: jbc-02/17-51-8-33
- [7] Методика определения нитритов и нитратов в кормах, овощах, бахчевых культурах, крови, патологическом материале, молоке и молочных продуктах. *ГосАгропром СССР*. **1986**.
- [8] Сопин В.Ф., Гатина Р.Ф., Хацаринов А.И., Климович О.В., Романько Н.А., Омаров З.К., Пелитминцева Е.Г., Наместников В.В. Методы определения азота в нитратах целлюлоз. *Бутлеровские сообщения*. **2006**. Т.10. №7. С.64-69. ROI: jbc-01/06-10-7-64
- [9] Бойкова О.И., Рымшина М.В., Якушина В.С. К вопросу о пищевых добавках Е-250 и Е-251. *Материалы международной научно-практической конференции «Научные исследования и разработки в эпоху глобализации» ISBN: 978-5-906925-21-3*. **2016**. С.111-114.
- [10] Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. **1985**. М.: Колос. 351с.

In the English version of this article, *the Reference Object Identifier* – ROI: jbc-02/17-51-9-76

Study of the effect of organic dicarboxylic acids on biometric indicators and accumulation of nitrate ions in cucumber fruits

© Tatiana A. Zavershneva,¹ Maria B. Nikishina,^{1*} Olga I. Boykova,^{1*} Evgenia V. Ivanova,¹⁺
Olga S. Polovezkaya,¹ Yury M. Atroshchenko¹, and Konstantin I. Kobrakov^{2*}

¹ Department of Chemistry. Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University.

Lenina St., 125. Tula, 300026. Russia. Phone: +7 (4872) 35-78-08. E-mail: reaktiv@tspu.tula.ru

² Department of Organic Chemistry. Moscow State University of Design and Technology.

Sadovnicheskaya St., 33. Moscow, 117997, Russia. Phone: +7 (495) 955-35-58. E-mail: kobrakovk@mail.ru

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: nitrates, growth stimulants, dicarboxylic acids, fruits of cucumbers.

Abstract

The reducing area of agricultural land and the high rate of urbanization of modern society lead to an intensified introduction of free vegetable growing technologies, one of the main problems of which is the use of excessive amounts of nitrate fertilizers, which negatively affects human health. The task of modern agrochemistry is to develop new ways of treating agricultural plants that will combine traditional types of fertilizers and preparations that stimulate the growth and development of plants and are completely safe for humans.

The task of this work is to study the effect of three representatives of dicarboxylic acids on growth rates and the accumulation of nitrate ions by cucumber plants. For the study, a variety of "Custard" cucumber was selected, the plants of which were treated with aqueous solutions of oxalic, malonic and succinic acids simultaneously with mineral fertilizers with a high nitrogen content in the nitrate form. Concentrations of acids in the solution were chosen from the literature. A solution of mineral fertilizer was prepared according to the proposed recipe.

The influence of oxalic, malonic and succinic acids on the biometric characteristics of cucumber plants at the initial stages of development was studied. The study did not reveal the apparent stimulating effect of the acids studied on plant height.

The effect of these dicarboxylic acids on the dynamics of accumulation of nitrates in various parts of the fruit of cucumbers is also analyzed. The concentration of nitrate ions was fixed by spectrophotometry. Analyzing the content of nitrates in the fruits of cucumbers, it was found that the nitrate index in the skin of the fruit predominates over the flesh in all the samples and oxalic acid has the most active accumulating effect on the accumulation of nitrates. The dynamics of accumulation of nitrate ions in cucumber fruits for 30 days was studied. (From the 60th to the 90th day after sowing). In the sample treated with succinic acid, the level of nitrate ions in the pulp did not change, in the sample with malonic acid, the content of nitrate ions in the pulp decreased by 14.3%, in the sample with oxalic acid – increased by 52%.