

N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВАЯ И ИМИНОДИАНТАРНАЯ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН

**Л.Н.Толкачева¹, М.Н. Павлов², К.Н. Хомякова¹, А.А. Суворов¹,
В.М. Никольский¹**

*ФГБОУ ВО «¹Тверской государственный университет», г. Тверь
ФГБОУ ВО «²Тверская государственная сельскохозяйственная академия», г.
Тверь*

В работе исследовано воздействие N-(карбоксиметил)аспарагиновой и иминодиантарной кислот на содержание зеленых пигментов в различных агропромышленных культурах. Выявлено положительное влияние исследуемых веществ на содержание зеленых пигментов в растениях. Рассмотрена возможность применения этих экологически безопасных комплексонов в сельском хозяйстве для предпосевной обработки семян в качестве стимулятора образования зеленых пигментов.

Ключевые слова: *N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота, иминодиантарная кислота, комплексоны, биостимулирующее действие, зеленые пигменты.*

В связи с назревшей необходимостью замены широко распространенных комплексонов типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, торговое название Трилон Б) ввиду их экологической небезопасности [1], учеными Тверского государственного университета были разработаны экологически безопасные комплексоны, производные янтарной кислоты [2].

В настоящее время в ЕС действует запрет на использование ЭДТА в производстве моющих средств, так как первоочередной причиной загрязнения окружающей среды является попадание этого хелатирующего агента в сточные воды, что в свою очередь, вызывает угрозу загрязнения питьевой воды [3]. В научной среде встречаются предостерегающие сообщения о том, что ЭДТА и ее комплексы металлов, в том числе и представляющие наибольшую опасность комплексы тяжелых металлов, устойчивы в окружающей среде на протяжении многих лет [4]. ЭДТА имеет крайне низкую способность к биоразложению в природных экосистемах [5-7]. Учеными отмечается, что ЭДТА не только с трудом поддается биологическому разложению, но и токсична для фотосинтезирующих организмов, подавляя деление клеток, синтез хлорофилла и биомассообразование водорослей [8].

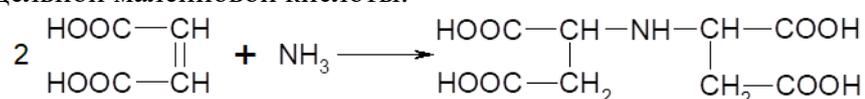
В отличие от ЭДТА, исследуемые нами комплексоны, производные янтарной кислоты, попадая в окружающую среду способны разлагаться под воздействием бактерий [9,10] или просто на свету [11].

Особые свойства создаваемых комплексонов (способность проявлять высокие комплексообразующие свойства с металлами в сочетании с уникальной способностью быстро распадаться на составляющие аминокислоты в условиях сбросов после применения), обеспечивают востребованность новых комплексонов практически во всех сферах науки, промышленности и сельского хозяйства.

Высока эффективность применения комплексонов, производных янтарной кислоты, как биологически активных соединений. Они оказались высококачественными стимуляторами роста растений [12,13]. Важнейшей особенностью синтезированных комплексонов является не только способность транспортировать микроэлементы в усвояемом растениями виде, но и самим проявлять биологическую активность, т.к. они содержат фрагменты незаменимых аминокислот. Растворимые в воде комплексы микроэлементов поступают в корневую систему и стебель растений без изменений, однако в стеблях начинается их разрушение и переход микроэлементов в метаболиты растительных тканей. На этой основе нами созданы не нарушающие экологического равновесия в природе стимуляторы роста растений, которые на порядок эффективнее своих предшественников [14-17].

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.

Наиболее интересными, с точки зрения простоты синтеза и доступности исходных реагентов, являются N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК) (брутто формула $C_6H_9NO_6$, Молекулярная масса 191 у.е.) и иминодиянтарная кислота (ИДЯК) (брутто формула $C_8H_{11}NO_8$, молекулярная масса 249 у.е.). Например, синтез иминодиянтарной кислоты осуществляется по реакции присоединения аминокислотных производных, а именно, аммиака по двойной связи непредельной малеиновой кислоты.



При широком воспроизводстве с помощью указанного способа синтеза комплексонов, производных янтарной кислоты, чрезвычайно существенным обстоятельством является то, что кроме аминокислотных производных (или аммиака) при проведении синтеза требуется

лишь такой дешевый и освоенный промышленностью продукт, как малеиновая кислота (или еще более дешевый малеиновый ангидрид). В этом случае ИДЯК или КМАК по стоимости могут быть конкурентоспособны с ЭДТА.

Нами было проведено исследование влияния комплексонов ИДЯК и КМАК на образование зеленых пигментов при предпосевной обработке семян растворами этих комплексонов.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы:

- весы теххимические;
- цилиндр мерный на 100 мл;
- стаканы химические на 150 мл - по числу навесок семян;
- $1,5 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор ИДЯК;
- $2 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор КМАК (что по массовому содержанию в единице объема равно $1,5 \cdot 10^{-4}$ М концентрации ИДЯК, т.к. $M_{\text{ИДЯК}}:M_{\text{КМАК}} \times 1,5 \cdot 10^{-4} = 249:191 \times 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,96 \cdot 10^{-4}$ или $\approx 2 \cdot 10^{-4}$);
- фильтровальная бумага.

На теххимических весах готовили навески семян массой ≈ 5 г, переносили в химический стакан, приливали отмеренный с помощью мерного цилиндра 0,0002 М раствор КМАК объемом 50 мл и оставляли при комнатной температуре 22°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) на 24 часа. После этого раствор сливали (декантировали), семена слегка осушали фильтровальной бумагой и высевали в грунт.

Данным способом были обработаны образцы семян шпината огородного (*Spinacea oleraced*), фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) и яровой пшеницы (*Triticum aestivum*). Семена были посеяны на делянках опытного поля Тверской государственной сельскохозяйственной академии. Опыт был заложен в двукратной повторности.

Образцы листьев шпината для анализа на содержание зеленых пигментов отбирали через 30 дней после посева, фасоли - на стадии массового цветения, пшеницы - на стадии выхода в колос.

Определение пигментов проводили из ацетоновых вытяжек по стандартным методикам [18]. Результаты анализов на содержание зеленых пигментов приведены в таблице.

Таблица 1.

Содержание хлорофилла, как представителя зеленых пигментов в растениях

Состав раствора для замачивания	Содержание хлорофилла в % к контролю		
	шпинат	фасоль	пшеница
ИДЯК	43,4 \pm 0,2	84,3 \pm 0,3	17,1 \pm 0,1
КМАК	44,1 \pm 0,2	86,2 \pm 0,3	17,3 \pm 0,1

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было выявлено, что обработка семян раствором КМАК в таком же количестве, как и ИДЯК (187 мг/кг семян), оказывает большее влияние на содержание зеленых пигментов в растениях (Таблица 1).

Более высокая способность КМАК повышать содержание зеленых пигментов (хлорофилла а и хлорофилла в) в надземных частях растений по сравнению с ИДЯК объясняется тем, что при практически одинаковой основности аминного атома азота обоих комплексонов ($pK_1 = 10,12$ у ИДЯК и $pK_1 = 9,68$ у КМАК), определяющей идентичность комплексообразующих свойств комплексонов (Таблица 2) [19], содержание азота у КМАК составляет более 7% ($14:191 \times 100 = 7,33\%$), что на 1,71% выше, чем у ИДЯК ($14:249 \times 100 = 5,62\%$).

Таблица 2.

Логарифмы констант диссоциации комплексонов

Комплексон	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
ИДЯК	2,96	3,84	4,83	10,12
КМАК	2,73	3,86	9,68	-

Азот является одним из главных элементов минерального питания растений [20]. Это подтверждает мнение основателя отечественной агрохимии Д.Н. Прянишникова, который указывал, что степень обеспечения сельскохозяйственных культур азотом – главное условие, определяющее среднюю величину урожая в различные эпохи [21]. Этот тезис продолжает оставаться актуальным и в настоящее время, особенно в зоне бедных органическим веществом дерново-подзолистых почв, где азот был, есть и будет важнейшим элементом питания растений. Все обменные процессы, происходящие в организме растения, от синтеза хлорофилла до усвоения витаминов активизируются благодаря азоту. В результате обработки семян стимулятором, при прорастании формирующаяся корневая система разрастается, что помогает растению усваивать большее количество питательных веществ.

Как свидетельствуют результаты эксперимента, предпосевная обработка семян КМАК обеспечила повышенное содержание хлорофилла в растениях и оказалась более эффективной для всех трех культур, по причине большего процентного содержания в составе КМАК доступного аммонийного азота (7,33%), в большей степени потребляемого бобовыми растениями.

По результатам эксперимента подана заявка на изобретение [22].

Список литературы

1. Oviedo C., Rodriguez J. // *Quim. Nova*. 2003. V. 26. P. 901.
2. Loginova E. S., Nikol'skii V. M., Tolkacheva L. N., Lukryanova N. I. // *Russian Chemical Bulletin*. 2016, V. 65. №9. P. 2206-2210, DOI: 10.1007/S11172-016-1569-7
3. Nowack B., Xue H., Sigg L. // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 866–872.
4. Satroutdinov A.D., Dedyukhina E.G., Chistyakova T.I., et. al. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V.34. P. 1715–1720
5. Regmi T., Banerji S.K., Hong A. // *HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*. 1996. May 21–23. Albuquerque, NM.
6. Egli T. // *J. Biosci. Bioeng.* 2001. V. 92. P. 89–97.
7. Дедюхина Э. Г., Чистякова Т.И., Минкевич И.К. // *Вестник биотехнологии и физико-химической биологии*. 2007. Т. 3. № 2. С. 40–49.
8. Dufkova V. // *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 1984. V. 67. 479–492.
9. Смирнова Т.И., Дроздов И.А., Павлов М.Н. // *Экология и промышленность России*. 2021. Т. 25. № 6. С. 49-53.
10. Смирнова Т. И. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2015. № 3. С. 40–45.
11. Smirnova T. I., Khizhnyak S.D., Nikolskiy V. M. et all. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017, V. 90. № 4. P. 406-411, DOI: 10.1134/S1070427217040024
12. Смирнова Т.И., Тумасьева И.Г., Толкачева Л.Н., Никольский В.М. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2021. № 3 (45). С. 175-181. DOI: 10.26456/vtchem2021.3.19.
13. Логинова Е.С., Никольский В.М., Смирнова Т.И. // *Технологии техносферной безопасности*. 2015. № 6 (64). С. 260-264.
14. Патент РФ №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.
15. Патент РФ №2552056, опубл. 10.06.2015, Способ стимулирования роста растений / Авторы: Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Яковлев А.А., Симонова М.В.
16. Патент РФ №256790, опубл. 10.11.2015, Способ увеличения биомассы культивируемых зеленных растений / Авторы: Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Барановский И.Н., Жигалова Ю.Э.
17. Патент РФ №2577891, опубл. 20.03.2016, Способ получения гуминовых стимуляторов роста / Авторы: Яковлев А.А., Никольский В.М., Толкачева Л.Н.
18. Практикум по физиологии растений - М., Агропромиздат., 1990 г. с.87

19. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 11, №4, P. 708-713. DOI: 10.1134/S1990793117040200
20. Мурыгин В.П., Попов В.А., Елисеев С.Л. // Пермский аграрный вестник. 2016. №3 (15). С. 53-59
21. Прянишников Д. Н. Азот в жизни растений и в земледелии СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 197 с.
22. Заявка на изобретение №2023120906 от 09.08.2023, Способ предпосевной обработки семян для стимулирования образования зеленых пигментов / Авторы: Зелингер А.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Смирнова Т.И., Крюков Т.В.

Об авторах:

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

ПАВЛОВ Максим Николаевич – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агрохимии, земледелия и лесопользования, ФГБОУ ВО «ТГСХА», e-mail: maxnirav@gmail.com

ХОМЯКОВА Карина Николаевна – студентка 1 курса магистратуры химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: karinakazaza@gmail.ru

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 – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: p000797@tversu.ru

N-(CARBOXYMETHYL)ASPARTIC AND IMINODISUCCINIC ACIDS AS REAGENTS FOR PRE-SOWING SEED TREATMENT

**L.N. Tolkacheva¹, M.N. Pavlov², K.N. Khomyakova¹, A.A. Suvorov¹,
V.M. Nikolskiy¹**

¹Tver State University, Tver

²Tver State Agricultural Academy, Tver

The work investigated the effect of N-(carboxymethyl)aspartic and iminodisuccinic acids on the content of green pigments in various agro-industrial crops. The positive effect of the studied substances on the content of green pigments in plants was revealed. The possibility of using these environmentally safe complexes in agriculture for pre-sowing seed treatment as a stimulator of the formation of green pigments is considered.

Keywords: *N-(carboxymethyl)aspartic acid, iminodisuccinic acid, complexons, biostimulating effect, green pigments.*

Дата поступления в редакцию: 12.09.2023.

Дата принятия в печать: 14.09.2023.