

УДК 577.1

DOI 10.26456/vtchem2025.2.16

Оценка влияния гуминовых веществ на содержание ионов кальция и магния в образцах микрозелени

Н.А. Наронова, Н.А. Белоконова, И.Г. Касаткина, Е.И. Огаркова

*ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации, г. Екатеринбург*

В данной работе проанализировано влияние гуминовых веществ на содержание катионов металлов в различных образцах микрозелени. Содержание ионов кальция и магния в образцах микрозелени под воздействием гуминовых веществ увеличивается в среднем на 59,4% и на 70,5% соответственно, однако соотношение Ca/Mg изменяется по-разному. Доказано, что под воздействием гуминовых веществ в образце микрозелени увеличивается не только общее содержание ионов кальция в среднем в 3,37 раза и ионов магния в 3,66 раза в сравнении с контрольной группой образцов, но содержание свободного кальция и магния, доступного для усвоения во время питания.

Рассчитанные коэффициенты линейной корреляции r –Пирсона между всеми физико–химическими параметрами могут быть использованы в дальнейших исследованиях для оценки влияния гуминовых веществ по отношению к другим макро– и микроэлементам, входящим в состав образцов микрозелени.

Ключевые слова: гуминовые вещества, комплексообразование, ионы кальция и магния, биодоступность, микрозелень.

Введение

Гумусовые (гуминовые) вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных, микробных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [8]. ГВ выполняют разнообразные функции: аккумулятивная, транспортная, регуляторная, протекторная и физиологическая. ГВ могут вступать в различные химические реакции, например комплексообразования, с катионами металлов. Достаточно подробно изучено взаимодействие ГВ с катионами Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и другими микроэлементами [2–4,14]. Основными продуктами взаимодействия катионов металлов с ГВ являются простые соли, а также комплексные соединения (КС). Для образования КС катионы металлов взаимодействуют с карбоксильными и фенольными группами гуминовых кислот (ГК). Фульвовые кислоты (ФК) по сравнению с ГК имеют большую способность к реакции

комплексобразования с катионами поливалентных металлов разной устойчивости.

Ионы кальция крайне важны для растения: влияют на обмен углеводов и белковых веществ; регулируют водный баланс; связывают кислоты почвы; повышают устойчивость растений к некоторым заболеваниям; обеспечивают нормальные условия для корневой системы почвы растений; улучшают растворимость многих соединений в почве. Недостаток ионов кальция в почве приводит к снижению рН, а, следовательно, ухудшается рост корней и проницаемость, возрастает количество небелковых форм азота в растении. При избытке ионов кальция в почве возрастает поступление в растение ионов молибдена, аммония, но снижается подвижность марганца, цинка, бора. Ионы магния необходимы растению для процесса фотосинтеза, транспорта фосфора, синтеза сахаров, перераспределения крахмала, образования жира, стабилизации коллоидных систем, повышения тургора клеток, а также для контроля потребления питательных элементов, улучшения усвоения железа [13,15]. Недостаток ионов магния приводит к торможению роста растений, усиливаются окислительные процессы, замедляются процессы фотосинтеза, происходит распад рибосом на субъединицы, не способные превращать аминокислоты в белки [6, 12]. При избытке ионов магния ухудшаются физические свойства почвы, а также усиливается негативное воздействие натрия [9, 11]. Оптимальным соотношением кальция к магнию считается от 2 до 8 [1].

На сегодняшний день достаточно подробно изучено влияние ГВ на рост и развитие растений, на макро– и микроэлементный состав почвы, а также реакции идущие между различными фракциями ГВ и некоторыми катионами металлов, однако остается вопрос о влиянии ГВ на содержание катионов металлов в различных растениях и о доступности в процессе питания.

Цель работы: определение некоторых физико–химических свойств модельных систем, содержащих гуминовые вещества и ионы кальция и магния, а также оценка влияния гуминовых веществ на содержание и формы существования данных катионов металлов в образцах микрозелени.

Методика. Для исследования взяты удобрения (Россия): УГ – «Росток» (гумин 99,9 %); УМС – Сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), а также набор для выращивания «5 урожаев» (Россия): з№1 – салат листовой свежий; з№2 – кресс-салат; з№3 – базилик; з№4 – сельдерей.

Физико–химические показатели определены с использованием рН–метра 150–МИ (Россия), кондуктометра Анион 7000 (Россия), фотоколориметра КФК–3–01 (Россия).

Методика адсорбционной способности модельных систем (МС): к растворам, содержащим УГ и УМС в определенных соотношениях, добавить 0,25 г измельченного неполярного адсорбента (активированный уголь), перемешать, через 10 минут отфильтровать через смоченный дистиллированной водой фильтр «Синяя лента», методом спектрофотометрии определить изменение величины оптической плотности до и после адсорбции.

Оценка влияния УГ на содержание ионов кальция и магния в образцах микрозелени: в течение двух недель осуществлять полив исследуемых образцов микрозелени (з№1 – з№5) раствором УГ ($C_N = 0,02$ моль–экв/л), извлечь ионы кальция и магния из образцов микрозелени (метод озоления и метод солевой вытяжки) и проанализировать содержание методом колориметрического титрования. Результаты сравнить с результатами контрольной группы образцов микрозелени (КГ образцов).

Методы извлечения ионов кальция и магния из образцов микрозелени:

- Метод солевой вытяжки: образцы ($m = 5,0$ г) поместить на разные временные интервалы (10 минут и 20 минут) в соляную кислоту ($pH = 2$);
- Метод озоления: образцы ($m = 1,0$ г) сжечь в муфельной печи при температуре $800^{\circ}C$ в течение 60 минут.

Метод колориметрического титрования для определения ионов кальция и магния в образцах микрозелени: к 10,0 мл исследуемого раствора добавить 10,0 мл дистиллированной воды, 5,0 мл аммиачного буфера ($pH = 10$), универсальный индикатор (для кальция – мурексид, для магния – хромоген черный). Исследуемый раствор титровать из бюретки трилоном Б ($C_N = 0,01$ моль–экв/л) до точки эквивалентности.

Проведена статистическая обработка с использованием пакета прикладных программ Excel (версия 2020). Данные представлены в виде средних арифметических величин и стандартной ошибки среднего ($M \pm m$). Для установления достоверности различий использовалось t -распределение Стьюдента. Различия считали достоверными при $p \leq 0,05$. Между экспериментальными данными рассчитаны коэффициенты линейной корреляции r -Пирсона и проанализированы по шкале Чеддока.

Результаты и обсуждение. Для оценки комплексообразующей способности УГ приготовлена серия растворов – МС: соотношения компонентов УГ (1,0 мл, концентрация 0,01 %) и УМС различной концентрации (10 мл, $C_N = 0,01$ – $0,05$ моль–экв/л). Для всех МС определены физико–химические показатели: pH , электропроводность (κ), оптическая плотность (A) при длине волны 220 нм. Данные

представлены в Таблице 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что величина рН при увеличении концентрации УМС от 0,01 моль–экв/л до 0,05 моль–экв/л увеличивается незначительно в слабо–кислой области ($\Delta\text{pH} = 0,26$). При постепенном добавлении к УМС раствора УГ по 1,0 мл величина рН увеличивается и смещается в щелочную область (ΔpH в интервале от 2,66 до 3,05). Изменение электропроводности растворов УМС при увеличении концентрации увеличивается ($\Delta\kappa = 65,580$ мСм/см), однако при добавлении раствора УГ уменьшается, что, безусловно, связано с процессом образования КС между компонентами УМС и УГ. Максимальное изменение электропроводности в МС №5 ($\Delta\kappa = 62,140$ мСм/см).

Таблица 1
Изменения физико–химических свойств исследуемых растворов

Состав МС и концентрация компонентов	рН	κ , мСм/см	A ($\lambda=220\text{нм}$)
УМС (0,01 моль–экв/л)	5,69±0,02	1,42±0,01	0,076±0,007
УМС (0,02 моль–экв/л)	5,71±0,02	2,72±0,01	0,084±0,008
УМС (0,03 моль–экв/л)	5,86±0,02	4,89±0,01	0,092±0,009
УМС (0,04 моль–экв/л)	5,92±0,02	16,85±0,02	0,096±0,009
УМС (0,05 моль–экв/л)	5,95±0,02	67,00±0,03	0,161±0,006
МС №1: УМС (10 мл, 0,01 моль–экв/л) УГ (1 мл, 0,01%)	8,54±0,03	1,48±0,01	0,510±0,005
МС №2: УМС (10 мл, 0,02 моль–экв/л) УГ (1 мл, 0,01%)	8,76±0,03	2,67±0,01	0,683±0,006
МС №3: УМС (10 мл, 0,03 моль–экв/л) УГ (1 мл, 0,01%)	8,68±0,03	3,66±0,01	0,592±0,005
МС №4: УМС (10 мл, 0,04 моль–экв/л) УГ (1 мл, 0,01%)	8,62±0,03	4,53±0,01	0,535±0,005
МС №5: УМС (10 мл, 0,05 моль–экв/л) УГ (1 мл, 0,01%)	8,61±0,03	4,86±0,01	0,522±0,005

Коэффициенты линейной корреляции r –Пирсона между величиной рН и электропроводностью равен $r=0,72$, а между величиной рН и оптической плотностью $r=0,74$, то есть согласно шкале Чеддока связь прямая, высокая, а между электропроводностью и оптической плотностью $r=0,99$ – связь прямая, очень высокая.

При добавлении УГ в УМС происходит формирование КС,

обладающего адсорбционной способностью по отношению к неполярному адсорбенту. Результаты представлены на рис. 1. Величина оптической плотности после адсорбции на неполярном адсорбенте (активированный уголь) уменьшается во всех исследуемых растворах: минимально в МС №1 ($\Delta A = 0,008$), максимально в МС №5 ($\Delta A = 0,016$), в среднем изменение происходит на 22,7%. Оптическая плотность зависит от концентрации УМС линейно и описывается уравнением: до адсорбции $A = -0,0261 \cdot C_N + 1,18$ (коэффициент детерминации $R^2 = 0,85$), после адсорбции $A = -0,0124 \cdot C_N + 0,593$ (коэффициент детерминации $R^2 = 0,75$).

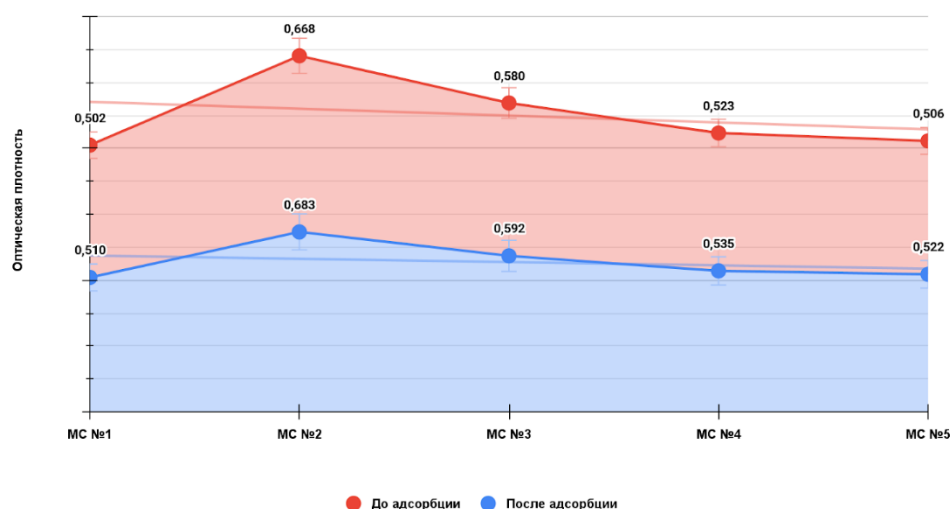


Рис. 1. Изменение величины оптической плотности МС при длине волны $\lambda = 510$ нм

Согласно литературным данным ГВ оказывают стимулирующее действие на рост и развитие растений, повышают устойчивость к неблагоприятным факторам окружающей среды [5], влияют на содержание фосфора, азота, калия, натрия [7, 10]. В рамках данного исследования оценивали влияние УГ на содержание ионов кальция и магния в образцах микрозелени (Таблица 2).

Таблица 2

Содержания кальция и магния в образцах микрозелени после воздействия УГ (данные представлены с учетом содержания кальция и магния в КГ образцов микрозелени)

Эксперимент	Макроэлемент	з№1	з№2	з№3	з№4
Солевая вытяжка (10 минут), мг/л	Ca ²⁺	200±0,05	123±0,04	260±0,05	240±0,05
	Mg ²⁺	65±0,03	95±0,03	144±0,04	150±0,04
Солевая вытяжка (20 минут), мг/л	Ca ²⁺	84±0,03	240±0,05	300±0,05	280±0,05
	Mg ²⁺	12±0,02	84±0,03	144±0,04	148±0,04
Озоление, мг/г	Ca ²⁺	9,6±0,02	2,8±0,01	9,5±0,02	7,9±0,02
	Mg ²⁺	5,7±0,01	2,8±0,01	7,9±0,02	3,5±0,01

Анализ экспериментальных данных показывает, что содержание кальция под воздействием УГ увеличивается по сравнению с КГ образцов в среднем в 1,82 раза, а магния в 2,60 раза: максимально для образца з№4 (по кальцию в 3,0 раза и по магнию в 6,3 раза), минимально для образца з№3 (по кальцию в 1,1 раза и по магнию в 2,0 раза), если анализировать данные солевых вытяжек через 10 минут после начала эксперимента. Метод озоления также позволяет зафиксировать увеличение по сравнению с КГ образцов содержания кальция в среднем в 3,37 раза, а магния в 3,66 раза: максимально для образца з№3 по кальцию в 5,4 раза и для образца з№3 по магнию в 7,4 раза. Данные полученные разными методами отличаются, поскольку метод озоления позволяет зафиксировать весь кальций и магний, который есть в образцах микрозелени (в течение 60 минут под действием температуры $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ из образца микрозелени удаляются все органические вещества, которые могут связывать кальций и магний в прочные КС и мешать колориметрическому анализу), тогда как метод солевой вытяжки дает возможность проанализировать только свободный кальций и магний в образце микрозелени.

Коэффициент линейной корреляции r -Пирсона между содержанием кальция и магния (метод солевой вытяжки через 10 минут) составляет $r = 0,53$ (связь прямая, заметная), а через 20 минут $r = 0,79$

(связь прямая, высокая), а между содержанием кальция и магния (метод озоления) $r = 0,88$ – связь прямая, высокая. Стоит отметить, что важным является не только содержание макроэлементов в образцах микрозелени, но и оптимальное соотношение. Результаты представлены на рис. 2.

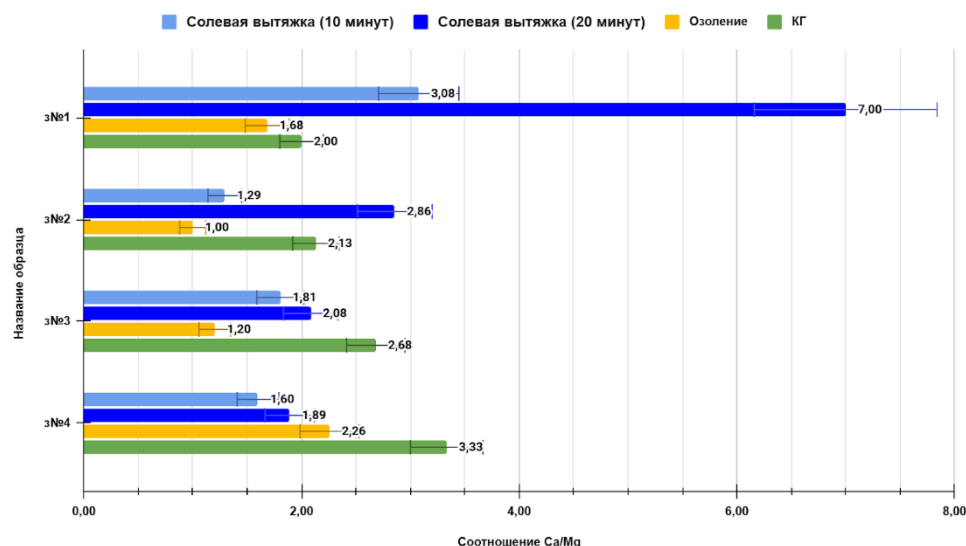


Рис. 2. Соотношение Са/Мг в исследуемых образцах микрозелени

Соотношение Са/Мг в КГ образцов микрозелени в интервале 2,00 – 3,33 (минимальное для образца з№1, максимальное для образца з№4). Под воздействием УГ соотношение Са/Мг изменяется по-разному: для образца з№1 увеличивается в 3,50 раза до 7,00, для образца з№4 уменьшается в 2,08 раза до 1,60 (метод солевой вытяжки). В результате длительного воздействия (20 минут) соляной кислоты ($\text{pH} = 2$ – кислая среда желудка), безусловно, происходит разрушение структур микрозелени и содержание кальция и магния под воздействием УГ в образцах изменяется, но при этом соотношение Са/Мг увеличивается непропорционально длительности воздействия: для образцов з№1, з№2 при увеличении времени воздействия соляной кислоты в 2 раза и соотношение изменяется в 2,24 раза, тогда как для образцов з№3, з№4 – в 1,17 раза. Средние значения соотношения Са/Мг под воздействием УГ: метод озоления – 1,54, метод солевой вытяжки через 10 минут – 1,94; метод солевой вытяжки через 20 минут – 3,46; что 1,36 раза больше, чем без воздействия УГ на образцы микрозелени (метод солевой вытяжки через 10 минут).

Заключение

УГ связывает магний, входящий в состав УМС, при этом величина рН в МС увеличивается в среднем на 2,82 (смещается в щелочную область), а электропроводность максимально уменьшается при соотношении УГ : УМС = 1 : 5. Использование двух методов оценки изменения содержания ионов кальция и магния под воздействием УГ доказывает, что изменяется не только общее содержание в образце микрозелени в среднем в 3,37 раза по кальцию и в 3,66 раза по магнию (метод озоления), но и увеличивается содержание свободного кальция и магния, доступного для усвоения во время питания (метод солевой вытяжки) – по кальцию в 1,82 раза и по магнию в 2,60 раза по сравнению с КГ образцов.

Содержание ионов кальция и магния в образцах микрозелени под воздействием УГ увеличивается в среднем на 59,4% и на 70,5% соответственно, однако соотношение Са/Mg изменяется по-разному: может увеличиваться в 3,50 раза, а может уменьшаться в 2,13 раза. Рассчитанные коэффициенты линейной корреляции r -Пирсона между всеми физико-химическими параметрами, изменяющиеся в интервале 0,53 – 0,99, могут быть использованы в дальнейших исследованиях для оценки влияния ГВ по отношению к другим макро- и микроэлементам, входящим в состав образцов микрозелени.

Список литературы:

1. Воеводина Л.А., Воеводин О.В. Магний для почвы и растений // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации, № 2(18), 2015 г., с. 70–81.
2. Гасанова Е.С., Стекольников К.Е., Котов В.В., Ненахов Д.В., Цыплаков С.Е. Фракционный и групповой состав гумуса чернозема выщелоченного и его трансформация под влиянием агротехнических приемов // Доклады по экологическому почвоведению. – 2010. – № 1. Вып. 13. – С. 19–29.
3. Громовик А.И. Гумусовый фонд агрочерноземов миграционно-мицелярных и его трансформация при длительном применении удобрений // Доклады по экологическому почвоведению. – 2010. – № 1. Вып. 13. – С. 30–49.
4. Семенов В.М., Когут Б.М. Почвенное органическое вещество. М.: Геос, 2015. – 233 с.
5. Кошкин Е.И. Физиология устойчивости сельскохозяйственных культур: учебник. – М.: Дрофа, 2010. – 638 с.
6. Минеев В.Г., Сычев В.Г., Гамзиков Г.П. и др. Агрохимия: под ред. В.Г. Минеева. – М.: Изд-во ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова, 2017. – 854 с.
7. Наими О.И., Дубинина М.Н., Матюгин В.А. Влияние гуминовых препаратов на содержание подвижного фосфора и активность фосфатазы в черноземе обыкновенном под посевами озимой пшеницы

- // Земледелие. 2023. № 5. С. 32-36. doi: 10.24412/0044-3913-2023-5-32-36.
8. Яркова Т.А. Борирование гуминовых кислот различного происхождения // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 407–414. DOI: 10.14258/jcprm.20230412301.
 9. Curtin, D. Effects of Magnesium on Cation Selectivity and Structural Stability of Sodic Soils / D. Curtin, H. Steppuhn, F. Selles // Soil Science Society of America Journal. – 1994. – Vol. 58(3), Iss. 1. – DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800030013x>.
 10. Fedotov G.N., Shoba S.A., Fedotova M.F., Demin V.V. On the Probable Nature of Biological Activity of Humic Sub-stances // Eurasian Soil Science, 2018, Vol. 51, № 9. – P. 1034-1041. DOI: 10.1134/S1064229318090053.
 11. Fenton, G. Interpreting soil test for calcium, magnesium and Ca : Mg ratios: Leaflet no. 7 / G. Fenton, M. Conyers; New South Wales Department of Agriculture, Wagga Wagga Agricultural Institute. – 2002.
 12. Kafkafi, U. Fertigation: A Tool for Efficient Fertilizer and Water Management / U. Kafkafi, J. Tarchitzky; IFA, Paris, France, IPI, Horgen, Switzerland. – Paris, 2011. – 139 p.
 13. Marschner, H. Mineral nutrition of higher plants / H. Marschner. – 3rd ed. – London, 2011. – 672 p.
 14. Murphy B.W. Soil organic matter and soil function – Review of the literature and underlying data. – Canberra, Australia: Department of the Environment, 2014. – 155 p.
 15. Spectrum Analytic, 2010. Magnesium Basics [Electronic resource]. – Mode of access: http://spectrumanalytic.com/support/library/ff/Mg_Basics.htm, 2014.

Об авторах:

НАРОНОВА Наталия Анатольевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620014, ул. Репина, 3, Екатеринбург, Свердловская обл.); e-mail: edinstvennaya@inbox.ru

БЕЛОКОНОВА Надежда Анатольевна – доцент, кандидат химических наук, доктор технических наук, зав. кафедрой общей химии Уральского государственного медицинского университета (620014, ул. Репина, 3, Екатеринбург, Свердловская обл.); e-mail: 89221503087@mail.ru

КАСАТКИНА Ирина Геннадьевна – ассистент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620014, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3); email: irina_kasatkina_79@mail.ru

ОГАРКОВА Екатерина Игоревна – студентка 3 курса Педиатрического факультета Уральского государственного медицинского университете (620014, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3); email: ogarkovaei@gmail.com

Assessment of the influence of humic substances on the content of calcium and magnesium ions in microgreen samples

N.A. Naronova, N.A. Belokonova, I.G. Kasatkina, E.I. Ogarkova

«Ural state medical university» of the Ministry of Health of the Russian Federation, Ekaterinburg

This work analyzes the effect of humic substances on the content of metal cations in various microgreen samples. The content of calcium and magnesium ions in microgreen samples under the influence of humic substances increases by an average of 59.4% and 70.5%, respectively, but the Ca/Mg ratio changes differently. It has been proven that under the influence of humic substances, not only the total content of calcium ions increases by an average of 3.37 times and magnesium ions by 3.66 times in a microgreen sample in comparison with the control group of samples, but the content of free calcium and magnesium available for absorption during meal time. The calculated r-Pearson linear correlation coefficients between all physicochemical parameters can be used in further studies to assess the influence of humic substances in relation to other macro- and microelements included in microgreen samples.

Keywords: *humic substances, complexation, calcium and magnesium ions, bioavailability, microgreens.*

Дата поступления в редакцию: 22.05.2025.

Дата принятия в печать: 29.05.2025.