



Издатель

ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»
Российская Федерация, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33

Научный электронный журнал

ПРИНЦИПЫ ЭКОЛОГИИ

<https://ecopri.ru>

№ 1 (43). Март, 2022

Главный редактор

А. В. Коросов

Редакционный совет

В. Н. Большаков
А. В. Воронин
Э. В. Ивантер
Н. Н. Немова
Г. С. Розенберг
А. Ф. Титов
Г. С. Антипина
В. В. Вапиров
А. М. Макаров

**Редакционная
коллегия**

Т. О. Волкова
Е. П. Иешко
В. А. Илюха
Н. М. Калинкина
J. P. Kurhinen
А. Ю. Мейгал
J. B. Jakovlev
B. Krasnov
A. Gugolek
В. К. Шитиков
В. Н. Якимов

Службы поддержки

А. Г. Марахтанов
Е. В. Голубев
С. Л. Смирнова
Н. Д. Чернышева
М. Л. Киреева

ISSN 2304-6465

Адрес редакции

185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск, ул. Ленина, 33.

E-mail: ecopri@petsu.ru

<https://ecopri.ru>





УДК 502.1; 546.22

АНТИФУНГАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ В СОВРЕМЕННОМ РАСТЕНИЕВОДСТВЕ

МАССАЛИМОВ
Исмаил
Александрович

*д. б. н., Башкирский государственный университет
(450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки
Валиди, д. 32), ismail_mass@mail.ru*

АХМЕТШИН
Булат Салаватович

*Башкирский государственный университет (450076,
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32),
akhbulat@mail.ru*

МУСТАФИН
Ахат Газизьянович

*Башкирский государственный университет (450076,
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32),
agmustafin@gmail.com*

БУРКИТБАЕВ
Мухамбеткали
Мырзабаевич

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
(Республика Казахстан, г. Алматы, 050038, пр. аль-
Фараби, 71), Mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.kz*

УРАКАЕВ
Фарит
Хисаметдинович

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева
(630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3),
urakaev@igm.nsc.ru*

Ключевые слова: сера, наночастица, растение, токсичность, патогенные организмы

Получена:
22 апреля 2019 года

Подписана к печати:
30 марта 2022 года

Аннотация. В настоящее время безопасность препаратов по отношению к окружающей среде приобретает решающее значение, и многие традиционные препараты постепенно исключают из списка разрешенных по причинам токсичности или наличия отдаленных экологических последствий. В связи с этим основным трендом современного сельского хозяйства является применение препаратов, которые легко и быстро усваиваются и стимулируют рост растений, дают высокий и качественный урожай. Решение этих задач возможно с помощью использования препаратов, созданных на основе нанотехнологий, которые способны оказывать эффективное воздействие на растения в очень малых концентрациях. Нанопрепараты не заменяют традиционные азотные, калийные и фосфорные удобрения, но позволяют многократно увеличить эффективность их применения. Использование же нанопрепаратов в качестве средств защиты растений от болезней и вредителей, а также для стимуляции роста растений во многих случаях может дать эффект, намного превышающий действие традиционных препаратов. Одним из наиболее востребованных химических элементов наряду с азотом, калием и фосфором является сера – важный элемент питания растений. Сера является неорганическим фунгицидом и акарицидом, поэтому издавна используется в сельском хозяйстве для борьбы с грибковыми заболеваниями и растительноядными клещами. В данной работе сравнивается фунгицидное действие экологически безопасной элементной серы в микро- и наноформе с действием препаратов, имеющих различную природу и дисперсность, на одних и тех же патогенных организмах. На основе полученных результатов предлагается частично или полностью заменять токсичные препараты экологически безопасными формами при создании средств защиты растений.

© Петрозаводский государственный университет

Введение

В настоящее время в развитых странах стратегия развития сельского хозяйства предполагает совершенствование и внедрение интегрированных систем земледелия, включающих в себя широкое применение химических средств в виде минеральных удобрений, пестицидов, стимуляторов роста растений. Указанной стратегии в целом придерживаются все страны, озабоченные собственной продовольственной независимостью, а также межгосударственные и общественные организации, принимающие во внимание демографические проблемы мира и проблему голода в развивающихся странах. Ежегодное сокращение посевных площадей и большие потери в результате воздействия вредных организмов приводят к увеличению затрат на производство продуктов питания и, как следствие, повышению себестоимости продукции, что немаловажно на фоне быстрого роста населения, по большей части в развивающихся странах.

Напряженная ситуация в области обеспечения населения планеты продуктами питания привела к тому, что в большинстве развитых и развивающихся стран применяется огромное количество удобрений, средств защиты растений, т. к. использование химических препаратов – это наиболее экономичный способ получения высокого урожая. Согласно исследованиям Н. Н. Мельникова (1987), И. В. Горбачева с соавторами (2002) и В. А. Чекереса (Агроэкология..., 2004), химические средства защиты растений (пестициды) выпускаются химической промышленностью и отпускаются потребителям по сравнительно невысоким ценам, что обуславливает высокую окупаемость их применения и ставит их на первый план при ведении

сельского хозяйства. Пестициды снижают затраты на борьбу с сорняками, способствуют повышению урожая сельскохозяйственных культур. Химические средства защиты растений по объему применения занимают большое место и имеют много преимуществ, особенно с точки зрения экономической целесообразности. Однако наряду с достоинствами следует отметить и их недостатки, прежде всего токсичность для теплокровных животных и человека. Резкое возрастание объемов использования гербицидов, инсектицидов, десикантов привело к значительному загрязнению окружающей среды. В связи с необходимостью обеспечения безопасности применения химических препаратов для человека и окружающей среды возрастают требования к качеству таких препаратов, возникает необходимость разработки и внедрения новых, более технологичных и безопасных способов их применения. Согласно исследованиям Н. Н. Мельникова с соавторами (1977), пестициды должны обладать следующими свойствами: малой острой и хронической токсичностью для человека и животных; умеренной персистентностью и способностью разлагаться в течение одного вегетационного периода во внешней среде; высокой технической и экономической эффективностью, удобством применения, хранения и транспортировки; селективностью по отношению к полезным организмам.

С этой точки зрения элементарная сера имеет большие перспективы применения в качестве экологически безопасного препарата, особенно в связи с развитием нанотехнологий. Элементарная сера и ее соединения играют важную роль в жизни человека на протяжении многих лет. Уже на заре цивилизации использовались бактерицидные (серные мази) и фунгицидные (при обработке виноградной лозы тонко измельченным порошком) свойства серы. Механизм действия препаратов серы заключается в том, что сера, взаимодействуя с органическими веществами, образует сульфиды и пентатионовую кислоту, обладающие противомикробной и противопаразитарной активностью. Кроме того, при высоких температурах молекулы серы постепенно испаряются и создают антигрибковую атмосферу, т. к. сами обладают фунгицидным воздействием.

В большинстве случаев сера применялась в виде микронизированного порошка, например, наиболее распространенными препаративными формами в СССР, а теперь и в России являются препараты в виде смачивающегося порошка, изготовленные согласно ТУ-113-04-232-86 (Технические условия..., 1986). В работе И. А. Массалимова с соавторами (2013) установлен высокий потенциал применения серы в качестве экологически безопасного фунгицида, особенно при ее использовании в наноформе. В данной работе мы представляем результаты исследования антифунгальных свойств серы в двух формах: в виде порошков микрочастиц и наночастиц. Эффективность препаратов на основе серы можно установить, лишь сравнивая их с антифунгальными характеристиками других препаратов. Поэтому наряду с измерением антифунгальных свойств серы были измерены аналогичные характеристики ряда неорганических и органических веществ. В первую очередь мы сравнили эффективность препаратов на основе микро- и наносеры с тремя хорошо известными и широко применяемыми в качестве средства защиты растений: тетраметилтиурамдисульфидом, тебуконазолом и карбендазимом. Мы также измерили антифунгальные характеристики следующих неорганических веществ: элементарное серебро в виде наночастиц и ионов, а также представитель неорганических пероксидов CaO_2 , обладающий, согласно И. И. Вольнову (1980), ярко выраженными антифунгальными свойствами.

Материалы

Для исследований использованы наночастицы серы со средним размером 20 нм и микронные частицы со средним размером 70 мкм, физико-химические свойства и способы получения описаны И. А. Массалимовым с соавторами (2014). В качестве еще двух неорганических препаратов дисперсии использовали наночастицы серебра со средним размером 25 нм и частицы экологически безопасного соединения – пероксида кальция (CaO_2) со средним размером 20 мкм. Проведены исследования трех хорошо

известных органических препаратов в качестве средств защиты растений – тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД), тебуконазола и карбендазима. В работе использованы тебуконазол ($C_4H_{22}ClN_3O$), который хорошо известен и широко применяется в сельском хозяйстве в качестве системного фунгицида из класса триазолов, обладающий защитным, лечебным и искореняющим действием. Другим препаратом является карбендазим ($C_9H_9N_3O_2$) из группы производных бензимидазола, который обладает длительным защитным эффектом. ТМТД ($C_6H_{12}N_2S_4$) относится к стойким контактными пестицидами, не проникающим в растения или семена и подавляющим прорастание спор или начальный рост.

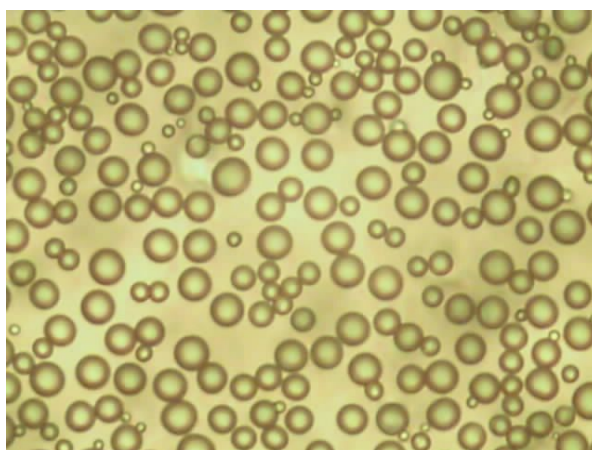
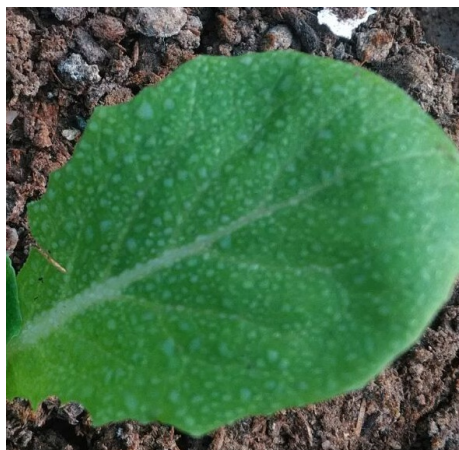
Методы

Фунгицидная активность веществ и соединений проверялась путем учета полной задержки роста – минимальной подавляющей концентрации в отношении тест-культур грибов на плотной среде Сабуро, содержащей исследуемые препараты. Мы вносили порошкообразные препараты в расплавленную среду Сабуро (селективная) в различных концентрациях, затем полученную смесь разливали по 20 мл в чашки Петри и равномерно перемешивали вплоть до полимеризации среды. После полимеризации (застывания) на среды с препаратами и контрольные среды (без добавления веществ) высевали тест-культуры грибов и инкубировали при 25 °С. Результаты регистрировали ежедневно визуально по наличию роста типичных колоний грибов согласно прописи, представленной в работе П. Н. Кашкина, Н. Д. Шеклакова (1978).

Результаты

Эффективность действия препарата зависит от равномерности распределения его по поверхности растений. Препарат на основе наночастиц серы получали химическим осаждением из 1 % раствора полисульфида кальция на подложки, при этих концентрациях сера с размером 20 нм используется в качестве фунгицида. Нанесенная дисперсия высыхала при комнатной температуре, далее рассматривались поверхности, покрытые частицами серы, и анализировалась их адгезия на поверхности путем промывания водой, моделируя тем самым процессы смывания с поверхности растений частиц дождем. Исследование распределения наночастиц серы на поверхности растений показало равномерное распределение и хорошую адгезию к поверхности.

На рис. 1а приведено изображение листа и распределение частиц серы на поверхности 3б, увеличенное в 40 раз. Видно, что дисперсия равномерно распределяется по поверхности, и, как показали эксперименты, после высыхания частицы серы крепко связаны с поверхностью, не смываются водой. А это важная характеристика препарата, т. к., однажды нанесенный на поверхность растения (листья и стебли), он остается на поверхности и защищает растение от болезней и вредителей. Этот фактор существенно увеличивает эффективность препарата.



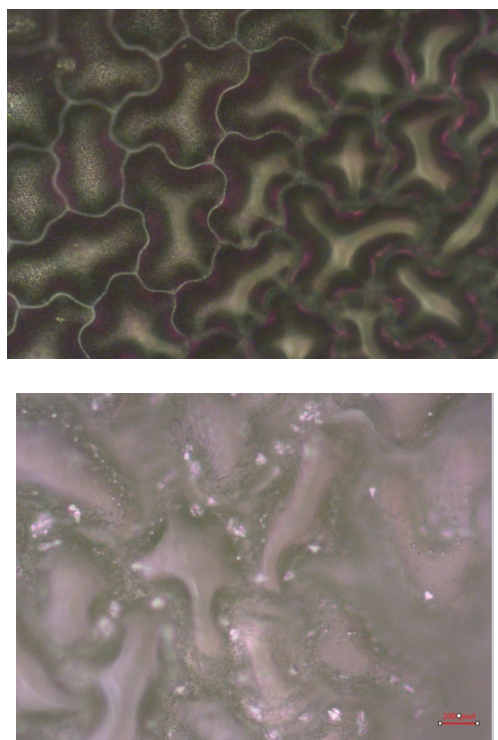
а

б

Рис. 1. Изображение листа, обработанного наночастицами серы (а), и распределение частиц на поверхности (б)

Fig. 1. Image of a leaf treated with sulfur nanoparticles (a) and distribution of particles on the surface (б)

На рис. 2 приведены изображения необработанных (а) и обработанных (б) клеток растения, видно, каким образом частицы серы распределены по поверхности клеток. Благодаря малому размеру наночастиц серы они располагаются между клетками и образуют агломераты, размер клеток растения составляет 10–15 мкм. Эффективность и универсальность антифунгального действия наночастиц серы доказана в исследовании И. А. Массалимова с соавторами (2018). На рис. 2б наночастицы серы, постепенно испаряясь, создают стерильную атмосферу, т. к. молекулы серы сами обладают фунгицидным воздействием, поэтому наночастицы серы являются высокоэффективным фунгицидом и акарицидом, согласно исследованиям W. M. Goodwin, H. Martin (1928). А частицы серы, которые «втиснуты» в пространство между клетками и лежат в глубине, идут на питание растениям.



а

б

Рис. 2. Изображение клеток листа, необработанного дисперсией из наночастиц серы (а), и клеток листа обработанного (б)

Fig. 2. Image of cells of a leaf untreated by dispersion of sulfur nanoparticles (a) and that of a treated leaf (b)

В таблице представлены результаты измерения антифунгальной активности вышеприведенных пяти видов неорганических веществ, обладающих антигрибковой активностью. Эти вещества представлены серой в двух формах (микронизированном (средний размер частиц 70 мкм) и наночастичном (средний размер частиц 20 нм) состояниях), серебром в виде наночастиц размер 25 нм и пероксида кальция размером 20 мкм. Также представлены данные для тебуконазола, который хорошо известен и широко применяется в сельском хозяйстве в качестве системного фунгицида из класса триазолов, он обладает защитным, лечебным и искореняющим действием, средний размер частиц 5 мкм. Приведены результаты для карбендазима ($C_9H_9N_3O_2$, БМК), который также обладает длительным защитным эффектом из группы производных бензимидазола (средний размер частиц 3 мкм), и для тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД).

Сравнительная фунгицидная активность препаратов

Грибы	Полное угнетение роста (мг/мл)						
	S_m (мкм)	S_n (нм)	Ag (нм)	CaO_2 (мкм)	Тебуко- назол (мкм)	Карбендазим (мкм)	ТМТД (мкм)
<i>Candida albicans</i>	200	20	25	5	0.3	4	2
<i>Aspergillus niger</i>	250	20	25	5	0.4	6	3
<i>Penicillium notatum</i>	200	15	25	5	0.4	6	3
<i>Trichophyton mentagrophytes</i> <i>var. granulosum</i>	150	10	25	5	0.4	10	5

<i>Trichophyton rubrum</i>	200	10	25	5	0.3	10	8
<i>Microsporum canis</i>	200	10	25	5	0.5	10	8
<i>Alternaria alternata</i>	400	10	25	5	0.4	8	6
<i>Fusarium graminearum</i>	400	20	25	5	0.3	6	6

Данные, полученные для частиц серы, указывают на универсальность их воздействия на все изученные штаммы патогенных грибов. Установлено, что для концентрации наночастиц серы 20 мг/мл рост всех представленных в таблице видов патогенных микроорганизмов полностью подавляется, для трех грибов достаточно меньшей концентрации.

Обсуждение

Из данных, приведенных в таблице, также понятно, что применение наночастиц серы взамен микронных частиц снижает критическую концентрацию в 20–30 раз, это означает, что наночастицы серы эффективнее, чем микрочастицы, и применять их нужно в значительно меньших дозах. Сравнение данных для наночастиц серебра для разных видов штаммов показывает, что они одинаково успешно действуют на все виды микроорганизмов и концентрация препарата, равная 25 мг/мл, полностью подавляет рост колонии. Наиболее эффективным из класса неорганических препаратов является пероксид кальция, все виды патогенных микроорганизмов подавляются им при концентрации препарата 5 мг/мл. Из традиционных органических препаратов наиболее эффективным является тебуконазол, который широко применяется в качестве фунгицида в растениеводстве, концентрации препарата в количестве 0.3–0.4 мг/мл достаточно для уничтожения колоний всех микроорганизмов. Карбендазим в 10–30 раз менее эффективен по сравнению с тебуконазолом. По своим антифунгальным свойствам ТМТД находится между карбендазимом и тебуконазолом.

При рассмотрении эффективности воздействия препаратов на растения нужно учитывать не только их антифунгальные и рострегулирующие свойства, но также их воздействие на окружающую среду. Наночастицы серебра нашли свое основное применение в медицине, микрочастицы пероксида кальция очень эффективны и безопасны, в растениеводстве нашли применение как протравители семян, особенно эффективны в анаэробных условиях, например при прорастании семян риса. В этом отношении препараты на основе серы не имеют себе равных, т. к. являются экологически безопасными, кроме того, наряду с фунгицидными свойствами они проявляют и свойства стимулятора роста, как показано И. А. Массалимовым с соавторами (2013). В то же время все препараты (ТМТД, карбендазим и тебуконазол) представляют опасность для окружающей среды. Например, карбендазим, хотя и относится к классу малоопасных препаратов, согласно данным Всемирной организации здравоохранения, токсичен для печени, влияет на репродуктивную систему и считается потенциально канцерогенным соединением. Он нарушает гормональную систему организма и может вызывать раковые заболевания. Тебуконазол относится ко 2-му классу опасности, для млекопитающих этот препарат среднетоксичен, не влияет на численность полезной флоры и фауны, но нельзя допускать его попадания в водоемы. ТМТД относится к ядохимикатам средней токсичности, свойства его в основном связаны с угнетающим действием на окислительно-восстановительные ферментные системы, установлено, что он вызывает, например, у птиц угнетение тканевого дыхания, нарушение углеводного обмена, что приводит к усилению гликолитических процессов в организме, раздражает кожу и дыхательные пути. Очень токсичен для водных организмов, может оказывать долговременное негативное воздействие в водной среде.

Заключение

Из всего сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Все препараты подавляют развитие патогенных организмов в разной степени, диапазон критических концентраций варьируется от 0.3 до 400 мг/мл для микронных частиц серы;
2. Использование препаратов на основе серы приводит к подавлению всех исследованных патогенных организмов, а применение ее в виде наночастиц со средним размером 20 нм увеличивает антифунгальную эффективность многократно по сравнению с данными для микронной серы; серу осажденную из полисульфидного раствора можно рекомендовать для обработки растений;
3. Сравнение действия двух видов наночастиц элементарных неорганических веществ серы и серебра размерами в 20 нм и 25 нм указывает, что во всех случаях эффективность наночастиц серы выше, чем наночастиц серебра;
4. Максимальным антифунгальным воздействием обладает тебуконазол, который широко применяется в качестве средства защиты растений, но является токсичным препаратом;
5. Высокие антифунгальные свойства проявляет экологически безопасный пероксид кальция, его можно рекомендовать в качестве протравителя семян и антифунгального средства при длительном хранении овощей и фруктов;
6. Для снижения пестицидной нагрузки на окружающую среду в будущем рекомендуется использовать смеси, в которых токсичные препараты должны быть заменены частично либо полностью безопасными и эффективными, например, такими, как наночастицы серы;
7. Наночастицы серы проявляют также ярко выраженные свойства стимулятора роста растений при протравливании семян, а при обработке пшеницы на стадии вегетации способствуют увеличению урожая и содержания белка в зерне, как показано в работе (Кауа et al., 2018).

Таким образом, смеси веществ, в микроформе которых есть токсичные препараты, должны быть заменены частично или полностью безопасными и эффективными, например, такими, как наночастицы серы или пероксид кальция.

Библиография

- Агроэкология: Методология, технология, экономика / Под ред. В. А. Черникова, А. И. Чекереса. М.: Колос, 2004. 400 с.
- Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов . М.: Наука, 1980. 160 с.
- Горбачев И. В., Гриценко В. В., Захваткин Ю. А. Защита растений от вредителей . М.: Колос, 2002. 468 с.
- Кашкин П. Н., Шеклаков Н. Д. Руководство по медицинской микологии . М.: Медицина, 1978. 325 с.
- Массалимов И. А., Давлетов Р. Д., Гайфуллин Р. Р., Зайнитдинова Р. М., Шайнурова А. Р., Мустафин А. Г. Наноразмерная сера – эффективный фунгицид и стимулятор роста пшеницы // Вестник защиты растений. 2013. № 4. С. 61–63.
- Массалимов И. А., Хусаинов А. Н., Зайнитдинова Р. М., Мусавирова Л. Р., Зарипова Л. Р., Мустафин А. Г. Химическое осаждение наночастиц серы из водных растворов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 6. С. 705–713.
- Массалимов И. А., Ярмухаметова И. А., Ахметшин Б. С., Самсонов М. Р. Фунгицидные свойства полисульфида кальция // Защита и карантин растений. 2018. № 10. С. 27–28.
- Мельников Н. Н., Волков А. И., Короткова О. А. Пестициды и окружающая среда . М.: Химия, 1977. 240 с.
- Мельников Н. Н. Пестициды: Химия, технология и применение . М.: Химия, 1987. 711 с.
- Технические условия 113-04-232-86. Сера 90 % смачивающийся порошок . URL: <https://nd.gostinfo.ru/document/3229056.aspx> (дата обращения: 12.02.2022).
- Goodwin Wm., Martin H. The action of sulfur as fungicide and as acaricide. Part I // Ann.

App. Biol. 1928. Vol. 15, No 4. P. 623–638.

Kaya M., Karaman R., Aykut Şener. Effect of nano sulfur (S) application on yield and some yield properties of bread wheat // Scientific Papers. Series A. Agronomy. 2018. Vol. LXI, No 1. P. 274–279.

ANTIFUNGAL PROPERTIES OF SULFUR NANOPARTICLES IN AND ITS IMPORTANCE IN MODERN CROP PRODUCTION

**MASSALIMOV
Ismail**

D.Sc., Bashkir state University (450076, Republic of Bashkortostan, Ufa, Zaki Validi st., 32), ismail_mass@mail.ru

**AKHMETSHIN
Bulat Salavatovich**

Bashkir state University (450076, Republic of Bashkortostan, Ufa, Zaki Validi st., 32), akhbulat@mail.ru

**MUSTAFIN
Akhat**

Bashkir state University (450076, Republic of Bashkortostan, Ufa, Zaki Validi st., 32), agmustafin@gmail.com

**BURKITBAEV
Mukhambetkali**

Al-Farabi Kazakh National University (Republic of Kazakhstan, Almaty, 050038, Al-Farabi Ave., 71), Mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.kz

**URAKAEV
Farit**

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy (630090, Russia, Novosibirsk, Ac. Koptyuga ave., 3), urakaev@igm.nsc.ru

Keywords:

sulfur,
nanoparticle,
plant, toxicity,
pathogens

Received on:

22 April 2019

Published on:

30 March 2022

Summary:

Nowadays, the safety of preparations in relation to the environment is becoming crucial, and many traditional preparations are gradually being excluded from the list of permitted ones for reasons of toxicity or the presence of long-term environmental consequences. In this regard, the main trend of modern agriculture is the use of preparations that are easily and quickly absorbed and stimulate plant growth, give a high and high-quality yield. The solution of these problems is possible through the use of preparations created on the basis of nanotechnologies, which are able to have an effective impact on plants in very low concentrations. The use of nanopreparations does not replace the use of traditional nitrogen, potash and phosphorus fertilizers, but they can multiply the efficiency of their use. The effect of their use as plant protection agents against diseases and pests, as well as to stimulate plant growth, in many cases can far exceed that of traditional preparations. One of the most popular chemical elements along with nitrogen, potassium and phosphorus is sulfur – an important element of plant nutrition. Sulfur is an inorganic fungicide and acaricide, so it has long been used in agriculture to combat fungal diseases and herbivorous mites. In this paper, the fungicidal effect of environmentally safe elemental sulfur in micro- and nanoforms is compared with the action of preparations of different nature and dispersion on the same pathogenic organisms. Based on the obtained results, it is proposed to partially or completely replace toxic drugs with environmentally safe forms when creating plant protection products.