

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.055>
УДК 631.81:544.7

Т.В. Крупська, <https://orcid.org/0000-0002-1635-9603>

А.П. Головань, <https://orcid.org/0000-0003-3273-2946>

І.В. Сіора, <https://orcid.org/0000-0002-4436-8945>

В.В. Туров, <https://orcid.org/0000-0003-1883-0187>

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
E-mail: alyusik2001@ukr.net

Засоби для передпосівного оброблення насіння на основі кремнезему і барвника метиленового синього

Представлено академіком НАН України М.Т. Картеєм

Створено зразки композитних матеріалів на основі кремнеземів — гідрофільного і гідрофобного, їх суміші та барвника метиленового синього (1, 2, 4, 8 мас. %) як фунгіциду, які наносили безпосередньо на поверхню насіння пшениці шляхом опудрювання перед висіванням. Досліджено енергетичні та фунгіцидні властивості композитів. Встановлено, що методом механічного оброблення кремнеземів з метиленовим синім можна створити ефективні фунгіцидні композити для передпосівного оброблення насіння злакових культур, які водночас істотно підвищують його схожість. Композити на основі гідрофобного кремнезему характеризуються пролонгованою десорбцією метиленового синього, що, можливо, і підвищує їхні фунгіцидні властивості.

Ключові слова: гідрофільний кремнезем, гідрофобний кремнезем, метиленовий синій, фунгіцид, пшениця, передпосівне оброблення.

Вступ. У сучасному рослинництві широко використовують препарати для захисту рослин, а також численні стимулятори росту й розвитку. Традиційним для захисту рослин від хвороб є використання фунгіцидів для боротьби переважно з грибовими збудниками [1]. На ринку представлено велику кількість фунгіцидних засобів, що застосовуються як індивідуальні препарати або їх композиції [2], оскільки вони мають обмежений спектр біологічної активності, яка регулюється використанням їх у сумішах (за рахунок змішування компонентів різних хімічних класів). Це забезпечує розширення спектра і підвищення за-

Цит у в а н н я: Крупська Т.В., Головань А.П., Сіора І.В., Туров В.В. Засоби для передпосівного оброблення насіння на основі кремнезему і барвника метиленового синього. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 4. С. 55—63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.055>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

хисної дії, контроль вторинної інфекції та виникнення резистентних штамів [1, 3]. Протидія формуванню резистентних штамів збудників хвороб до сучасних фунгіцидів [3], а також зниження рівня інгібувальної дії ксенобіотиків на розвиток сходів [4] є важливими і актуальними завданнями. Тому використання безпечних діючих речовин для створення сучасних хімічних засобів оброблення насіння є необхідною умовою для підвищення урожайності сільськогосподарських культур і поліпшення їх якості.

Одним із таких протруйників може стати метиленовий синій (МС), який є органічним барвником тіазинового ряду, що має фунгіцидні, бактерицидні та антиоксидантні властивості і вважається нетоксичним для теплокровних [5, 6]. У медицині МС використовують як антисептик для лікування інфекцій ротової порожнини, гнійно-запальних процесів шкіри, запалення сечовивідних шляхів, як протималярійний та протигрибковий засіб для лікування інфекцій, спричинених грибом роду *Candida* [7—9], у ветеринарії — для лікування інфекційних та грибкових захворювань тварин і птахів, у рибному господарстві — як антисептик та фунгіцид під час інкубування ікри і вирощування риби [10], у сільському господарстві — для передпосівного оброблення насіння [11].

У попередніх дослідженнях [12, 13] показано, що кремнезем є перспективною субстанцією для створення препаратів для передпосівного оброблення насіння. Кремнезем не токсичний і позитивно впливає на розвиток насіння: виявляє біологічну активність і сприяє збільшенню енергії проростання та схожості. Водночас кремнезем у складі захисно-стимулювальних сумішей виконує роль носія фізіологічно активних речовин і адгезиву, що забезпечує рівномірне покриття поверхні насіння цільовими сполуками.

Мета дослідження — вивчення фунгіцидних властивостей композитних матеріалів на основі кремнеземів (гідрофобного та гідрофільного) з додаванням МС як засобів для оброблення насіння пшениці.

Експериментальна частина. Матеріали. У дослідженні використано гідрофільний високодисперсний кремнезем А-300 (ГОСТ14922—77), хімічно модифікований кремнезем з гідрофобною поверхнею АМ-1 (ТУ 6—18—185—79; обидва виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, Україна) і МС ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, $M = 319,85$ г/моль; ТОВ “Хімлаборреактив”, Україна).

Композитні матеріали для передпосівного оброблення насіння готували шляхом ретельного розтирання вихідних кремнеземів та їх сумішей з певною кількістю кристалічної речовини МС (1, 2, 4, 8 мас. %). Одержані порошкоподібні матеріали наносили безпосередньо на поверхню зернівок пшениці сорту “Наталка” шляхом опудрювання перед висіванням на фільтрувальний папір згідно з ДСТУ 4138—2002 [14].

Під час біометричних досліджень визначали такі параметри: енергію проростання насіння, схожість і морфологічні характеристики проростків — довжину стебла та наявність цвілевих грибів у зразках. Енергетичні та морфологічні характеристики проростків пшениці одержані на 7-му та 14-ту добу схожості.

Фунгіцидну активність створених композитів оцінювали візуально за кількістю цвілевих грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium* на фільтрувальному папері в чашках Петрі під час пророщування обробленого насіння. Домінували гриби родів *Rhizopus*, *Aspergillus*.

Мікроскопія. Мікрофотографування композитів здійснювали за допомогою мікроскопа “Primo Star” (“Carl Zeiss”, Німеччина) зі збільшенням $\times 100$ (відбиття).

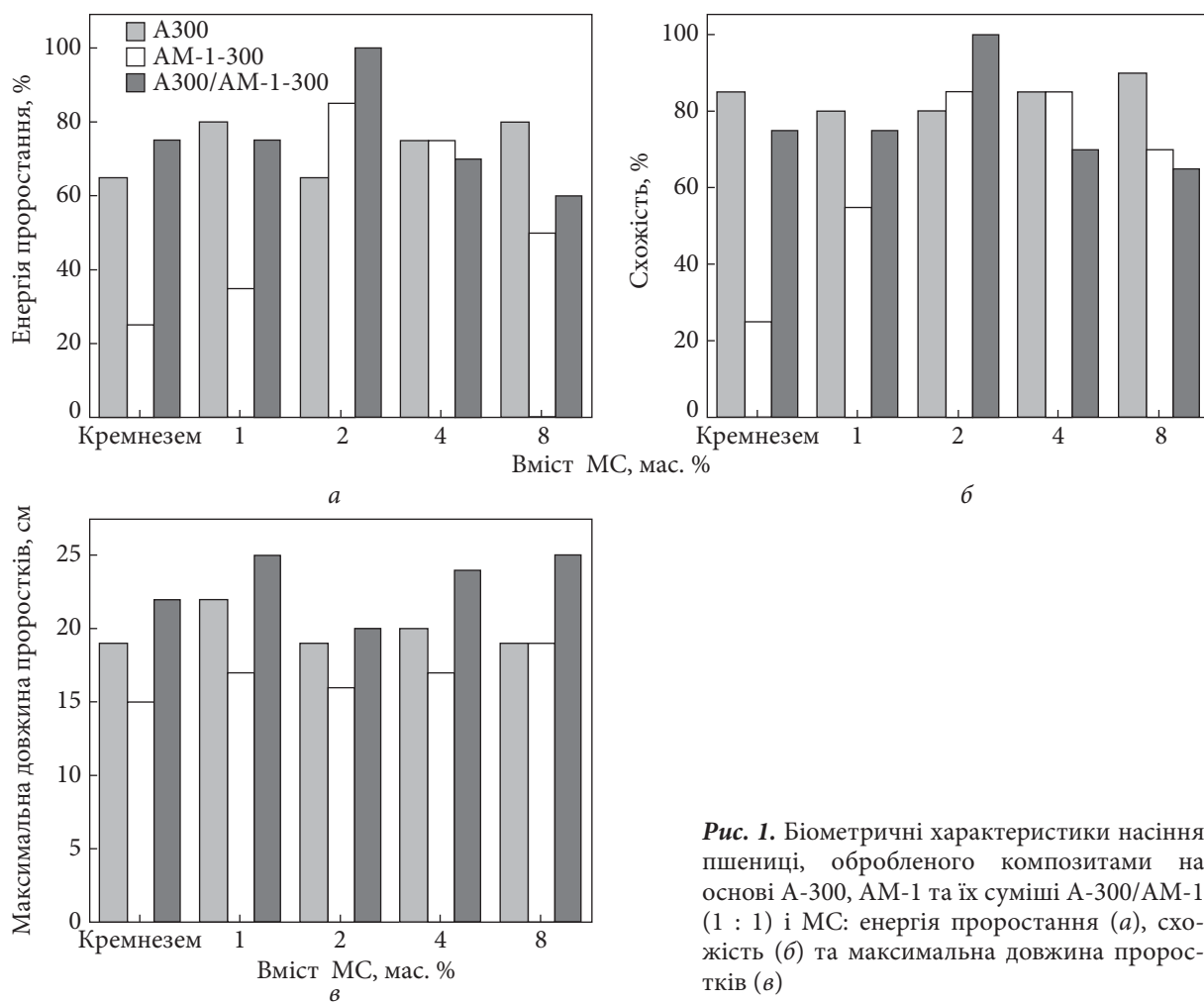


Рис. 1. Біометричні характеристики насіння пшениці, обробленого композитами на основі А-300, АМ-1 та їх суміші А-300/АМ-1 (1 : 1) і МС: енергія проростання (а), схожість (б) та максимальна довжина проростків (в)

УФ-спектроскопія. Спектри поглинання розчинів МС знімали на спектрофотометрі UV-2600 (“Shimadzu”, Японія) за довжини хвилі 190—900 нм у кюветі з товщиною поглинання шару 10 мм.

Результати та їх обговорення. Схожість насіння та енергія проростання є одними з головних біометричних факторів, що впливають на врожайність пшениці. Аналізуючи енергетичні характеристики досліджених зразків, можна дійти висновку, що за умов дії композитів на основі суміші кремнеземів з додаванням 2 мас. % МС значення енергії проростання і схожості насіння пшениці є максимальними (рис. 1, а, б). Щодо композитів на основі гідрофільного кремнезему А-300, то максимальні значення енергії проростання і схожості насіння встановлено в разі додавання 8 мас. % МС. Енергетичні характеристики насіння пшениці, обробленого композитами на основі гідрофобного кремнезему АМ-1 з МС, вищі за контрольні незалежно від кількості доданого МС, але їх максимальне значення виявлено в разі застосування зразка, який містить 2 мас. % активної речовини.

Гістограму довжини проростків на фільтрувальному папері наведено на рис. 1, в. З аналізу гістограми випливає, що МС у доданих кількостях не пригнічує ріст пророщених зер-

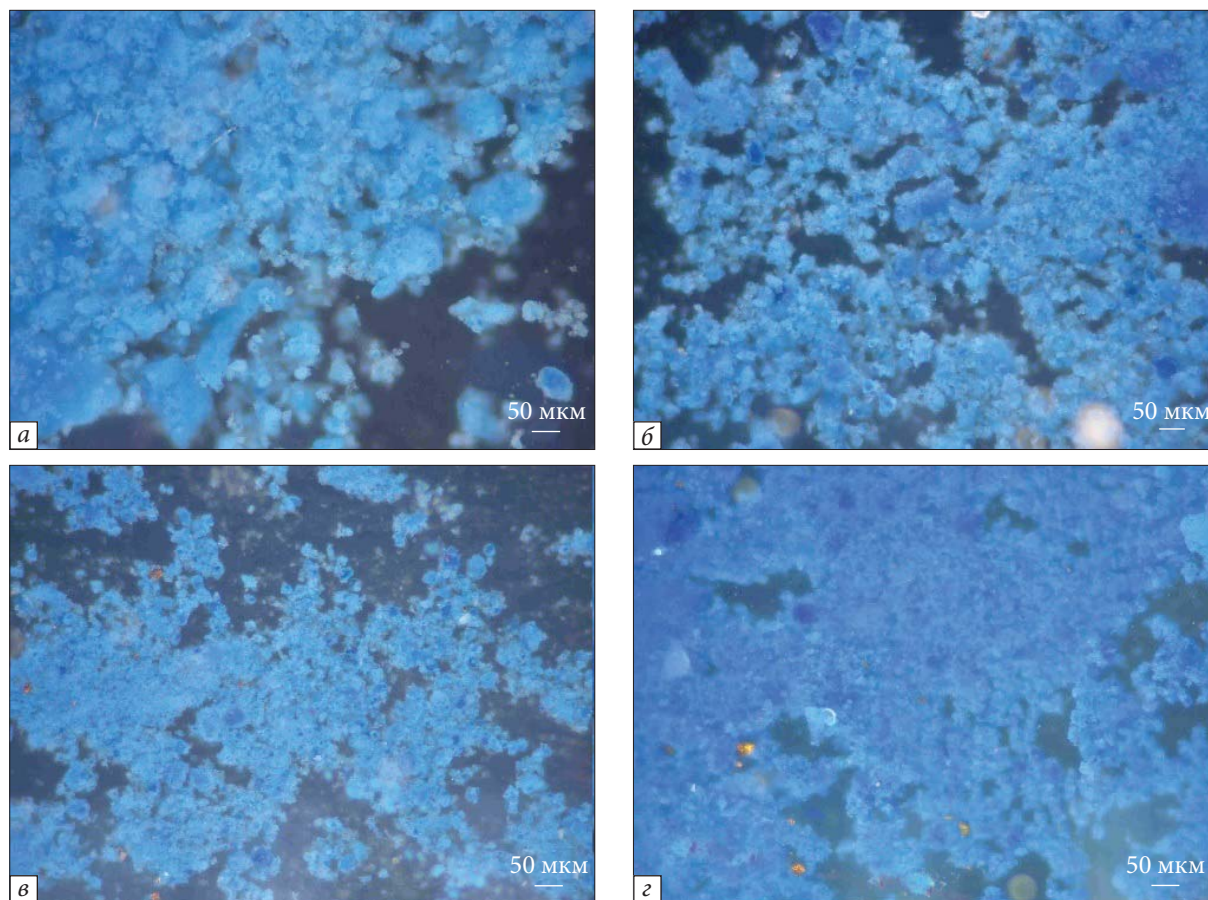


Рис. 2. Мікрофотографії композитів на основі А-300 з різним вмістом МС: а — 1 мас. %; б — 2 мас. %; в — 4 мас. %; г — 8 мас. % (відбиття, $\times 100$)

Таблиця 1. Фунгіцидні властивості композитів на основі гідрофільного кремнезему А-300, гідрофобного кремнезему АМ-1 і суміші А-300/АМ-1 з різним вмістом МС

Вміст МС, мас. %	А-300		АМ-1		А-300/АМ-1 (1 : 1)	
	7-ма доба	14-та доба	7-ма доба	14-та доба	7-ма доба	14-та доба
1	+	++	+	+++	+	++
2	+	++	+	+	+	++
4	+	+++	+	++	+	+++
8	+	+	+	++	+	+
Контроль	+	++	+++	+++	+	++

Примітка. Фунгіцидна активність: висока (+), середня (++), низька (+++).

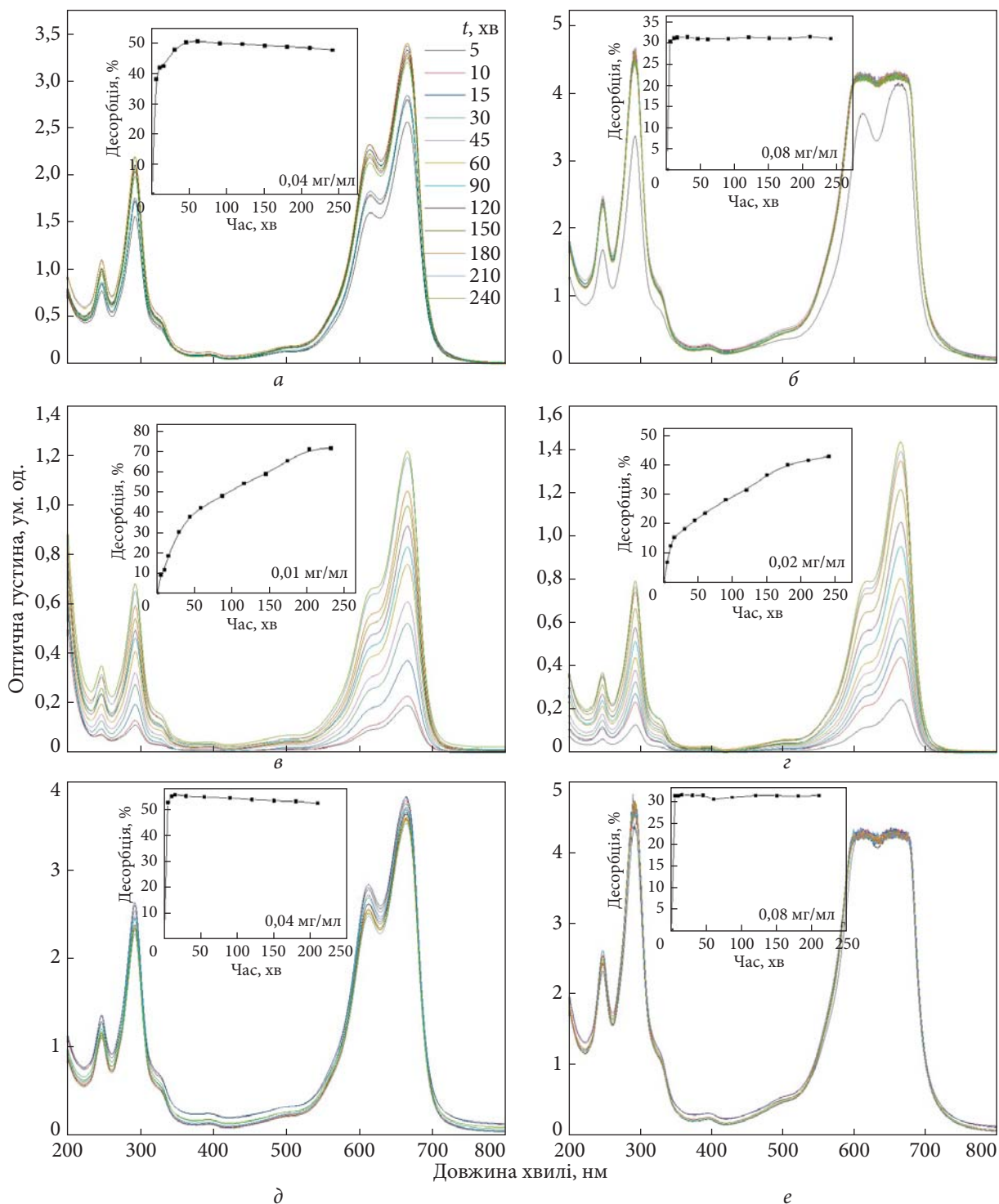


Рис.3. Спектри поглинання МС з водного розчину під час десорбції з композитів: а — А-300 + 4 мас. % МС; б — А-300 + 8 мас. % МС; в — АМ-1 + 1 мас. % МС; г — АМ-1 + 2 мас. % МС; д — А-300+АМ-1 + 4 мас. % МС; е — А-300+АМ-1 + 8 мас. % МС

нівок. Максимальну довжину мають проростки пшениці, зернівки якої було попередньо оброблено композитами на основі гідрофільного кремнезему А-300 та суміші кремнеземів, що містили 1 мас. % МС, а також зразками на основі АМ-1 та суміші кремнеземів з додаванням 8 мас. % МС.

Композити на основі гідрофільного кремнезему А-300 та суміші А-300/АМ-1 виявляють подібну фунгіцидну активність (таблиця). Протягом першого тижня в чашках Петрі спостерігалася невелика кількість цвілевих грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Mucor* (“+”), яка на 14-ту добу збільшилась на третину за рахунок появи ще грибів роду *Penicillium* (“++”). Така закономірність зберігалася в разі додавання до кремнеземів МС у кількості 1 і 2 мас. %. Для композитів на основі А-300 та суміші А-300/АМ-1 з вмістом 8 мас. % МС високу фунгіцидну активність встановлено як на 7-му, так і на 14-ту добу дослідження.

Кремнезем АМ-1 має низьку фунгіцидну активність (“+++”), що виявляється в поширенні цвілевих грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium* по всій площі фільтрувального паперу в чашках Петрі. У разі додавання МС фунгіцидна активність композитів на основі цього кремнезему підвищується вдвічі протягом першого тижня спостережень. На 14-ту добу спостережень композити з МС у кількості 2—8 мас. % виявляють фунгіцидну активність вищу, ніж контрольний АМ-1.

Оскільки нанесення МС на мінеральну основу (кремнеземи) здійснювалося шляхом механоактивації, то він міг знаходитися на поверхні як в адсорбованому (аморфізованому) стані (мономолекулярна або полімолекулярна плівка), так і у вигляді кристалів або кристалітів розміром від десятків нанометрів до десятків мікрон. Тому вивільнення МС у водне середовище відбувалося шляхом розчинення кристалів (або кристалітів) і десорбції речовини з поверхні. Для виявлення особливостей міжфазного переходу барвника у рідке середовище досліджували кінетику десорбції (розчинення) його у воду із зразків кремнеземів, що містили різну кількість іммобілізованого на їх поверхні МС. На рис. 2 наведено мікрофотографії композитів на основі гідрофільного кремнезему А-300 з різною кількістю МС.

Криві десорбції для зразків з найкращими (А-300) і найгіршими показниками фунгіцидної активності наведено на рис. 3. З аналізу рис. 3 випливає, що швидкість переходу МС у рідке середовище істотно відрізняється залежно від типу композитної системи. Так, для зразків АМ-1, що містили 1 або 2 мас. % МС, десорбція (розчинення) здійснюється повільно, тоді як у зразках А-300 з додаванням 4 або 8 мас. % МС основна частина фунгіциду розчиняється менш ніж за 5 хв. Імовірно, оптимальну фунгіцидну активність мають композитні системи, що утримують МС досить довгий час. Саме в цих композитах під впливом механічного оброблення, можливо, відбувається аморфізація МС із формуванням на поверхні частинок стійкої до розчинення плівки фунгіцидного матеріалу.

Висновок. Методом механоактивації частинок кремнеземів (гідрофільного А-300, гідрофобного АМ-1-300 та їх суміші у співвідношенні 1 : 1) із наперед заданою кількістю МС можуть бути створені ефективні фунгіцидні системи для передпосівного оброблення насіння, які, крім того, істотно підвищують параметри схожості рослин.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. McLaughlin M.S., Roy M., Abbasi P.A., Carisse O., Yurgel S.N., Ali S. Why do we need alternative methods for fungal disease management in plants? *Plants*. 2023. **12**, № 22. 3822. <https://doi.org/10.3390/plants12223822>
2. Baibakova E.V., Nefedjeva E.E., Suska-Malawska M., Wilk M., Sevriukova G.A., Zheltobriukhov V.F. Modern fungicides: mechanisms of action, fungal resistance and phytotoxic effects. *Annu. Res. Rev. Biol.* 2019. **32**. P. 1—16. <https://doi.org/10.9734/ARRB/2019/v32i330083>
3. Fernández-Ortuño D., Torés J.A., de Vicente A., Pérez-García A. Multiple displacement amplification, a powerful tool for molecular genetic analysis of powdery mildew fungi. *Curr. Genet.* 2007. **51**, № 3. P. 209—219. <https://doi.org/10.1007/s00294-006-0117-7>
4. Stenzel K., Vors J.-P. Sterol biosynthesis inhibitors*. *Modern crop protection compounds*: Jeschke P., Witschel M., Krämer W., Schirmer U. (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2019. Pt. 2. P. 797—844. <https://doi.org/10.1002/9783527699261.ch19>
5. Seitkazina A., Yang J.-K., Kim S. Clinical effectiveness and prospects of methylene blue: A systematic review. *Precis. Future Med.* 2022. **6**, № 4. P. 193—208. <https://doi.org/10.23838/pfm.2022.00079>
6. Schirmer R.H., Adler H., Pickhardt M., Mandelkow E. “Lest we forget you – methylene blue...” *Neurobiol. Aging*. 2011. **32**, № 12. P. 2325.e7—2325.e16. <https://doi.org/10.1016/j.neurobiolaging.2010.12.012>
7. Іванов Д.Д. Уроки COVID-19 для медичної практики. Метиленовий синій — інновація, перевірена часом. *НИРКИ*. 2021. **10**, № 1. С. 36—41. <https://doi.org/10.22141/2307-1257.10.1.2021.227209>
8. Kayabaşı Y., Erbaş O. Methylene blue and its significance in medicine. *D. J. Med. Sci.* 2020. **6**, № 3. P. 136—145. <https://doi.org/10.5606/fng.btd.2020.25035>
9. Соколова Н.П., Стоян О.Ю., Майер Ю.Г., Давиденко Г.М. Асептика та антисептика в амбулаторних і стаціонарних стоматологічних закладах. Харків, Полтава, Одеса: Торнадо, 2006. 114 с.
10. Ansari M.A., Fatima Z., Hameed S. Antifungal action of methylene blue involves mitochondrial dysfunction and disruption of redox and membrane homeostasis in *C. albicans*. *Open Microbiol. J.* 2016. **10**. P. 12—22. <https://doi.org/10.2174/1874285801610010012>
11. Soltanian S., Gholamhosseini A., Banaee M. Effects of exposure to a therapeutic level of methylene blue on antioxidant capacity, haemato-immunological responses and resistance of goldfish, *Carassius auratus* to *Aeromonas hydrophila*. *Aquac. Res.* 2021. <https://doi.org/10.1111/are.15111>
12. Ampofo-Asiama J., Amoako-Andoh F., Quaye B. Priming with methylene blue enhances the antioxidant properties and germination power of cowpea, millet and sorghum seeds. *Int. J. Plant Soil Sci.* 2020. **32**, № 6. P. 81—89. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2020/v32i630294>
13. Turov V.V., Yukhymenko E.V., Krupskaya T.V., Suvorova L.A. Influence of nanosilicas on seeds germination parameters and state of water in nanocomposites “ekostim” and partially dehydrated roots of wheat. *Eur. Sci. Rev.* 2015. № 3—4. P. 76—81.
14. Головань А.П., Крупська Т.В., Сіора І.В., Клименко Н.Ю., Новікова О.А., Туров В.В. Вплив високодисперсних кремнеземів та їх сумішей на схожість озимої пшениці. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2017. № 2. С. 72—78. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.02.072>
15. ДСТУ 4138—2002. Насіння сільськогосподарських культур. Методи визначення якості. Київ: Держспоживстандарт, 2003. 173 с.

Надійшло до редакції 04.03.2024

REFERENCES

1. McLaughlin, M. S., Roy, M., Abbasi, P. A., Carisse, O., Yurgel, S. N. & Ali, S. (2023). Why do we need alternative methods for fungal disease management in plants? *Plants*, 12, No. 22, 3822. <https://doi.org/10.3390/plants12223822>
2. Baibakova, E. V., Nefedjeva, E. E., Suska-Malawska, M., Wilk, M., Sevriukova, G. A. & Zheltobriukhov, V. F. (2019). Modern fungicides: mechanisms of action, fungal resistance and phytotoxic effects. *Annu. Res. Rev. Biol.*, 32, pp. 1-16. <https://doi.org/10.9734/ARRB/2019/v32i330083>

3. Fernández-Ortuño, D., Torés, J. A., de Vicente, A. & Pérez-García, A. (2007). Multiple displacement amplification, a powerful tool for molecular genetic analysis of powdery mildew fungi. *Curr. Genet.*, 51, No. 3, pp. 209-219. <https://doi.org/10.1007/s00294-006-0117-7>
4. Stenzel, K. & Vors, J.-P. (2019). Sterol biosynthesis inhibitors*. In Jeschke, P., Witschel, M., Krämer, W. & Schirmer, U. (Eds.). *Modern crop protection compounds (Pt. 2)*. (pp. 797-844). Weinheim: Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527699261.ch19>
5. Seitkazina, A., Yang, J.-K. & Kim, S. (2022). Clinical effectiveness and prospects of methylene blue: A systematic review. *Precis. Future Med.*, 6, No. 4, pp. 193-208. <https://doi.org/10.23838/pfm.2022.00079>
6. Schirmer, R. H., Adler, H., Pickhardt, M. & Mandelkow, E. (2011). “Lest we forget you — methylene blue...” *Neurobiol. Aging*, 32, No. 12, pp. 2325.e7-2325.e16. <https://doi.org/10.1016/j.neurobiolaging.2010.12.012>
7. Ivanov, D. D. (2021). COVID-19 lessons for medical practice. Methylene blue is a time-tested innovation. *KIDNEYS*, 10, No. 1, pp. 36-41 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.22141/2307-1257.10.1.2021.227209>
8. Kayabaşı, Y. & Erbaş, O. (2020). Methylene blue and its importance in medicine. *D. J. Med. Sci.*, 6, No. 3, pp. 136-145. <https://doi.org/10.5606/fng.btd.2020.25035>
9. Sokolova, N. P., Stoyan, O. Yu., Mayer, Yu. G. & Davydenko, G. M. (2006). Asepsis and antiseptics in outpatient and inpatient dental institutions. Kharkiv, Poltava, Odesa: Tornado (in Ukrainian).
10. Ansari, M. A., Fatima, Z. & Hameed, S. (2016). Antifungal action of methylene blue involves mitochondrial dysfunction and disruption of redox and membrane homeostasis in *C. albicans*. *Open Microbiol. J.*, No. 10, pp. 12-22. <https://doi.org/10.2174/1874285801610010012>
11. Soltanian, S., Gholamhosseini, A. & Banaee, M. (2021). Effects of exposure to a therapeutic level of methylene blue on antioxidant capacity, haemato-immunological responses and resistance of goldfish, *Carassius auratus* to *Aeromonas hydrophila*. *Aquac. Res.* <https://doi.org/10.1111/are.15111>
12. Ampofo-Asiama, J., Amoako-Andoh, F. & Quaye, B. (2020). Priming with methylene blue enhances the antioxidant properties and germination power of cowpea, millet and sorghum seeds. *Int. J. Plant Soil Sci.*, 32, No. 6, pp. 81-89. <https://doi.org/10.9734/ijpss/2020/v32i630294>
13. Turon, V. V., Yukhymenko, E. V., Krupskaya, T. V. & Suvorova, L. A. (2015). Influence of nanosilicas on seeds germination parameters and state of water in nanocomposites “ekostim” and partially dehydrated roots of wheat. *Eur. Sci. Rev.*, No. 3-4, pp. 76-81.
14. Golovan, A. P., Krupskaya, T. V., Siora, I. V., Klymenko, N. Yu., Novikova, O. A. & Turon, V. V. (2017). Effect of fumed silicas and their mixtures on the germination of winter wheat. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 2, pp. 72-78 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.02.072>
15. DSTU 4138—2002. Seeds of agricultural crops. Methods of determining quality. Kyiv: Derzhspozhivstandart (in Ukrainian).

Received 04.03.2024

T.V. Krupska, <https://orcid.org/0000-0002-1635-9603>

A.P. Holovan, <https://orcid.org/0000-0003-3273-2946>

I.V. Siora, <https://orcid.org/0000-0002-4436-8945>

V.V. Turov, <https://orcid.org/0000-0003-1883-0187>

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

E-mail: alyusik2001@ukr.net

PRE-EMERGENCE SEED TREATMENTS BASED ON SILICA AND METHYLENE BLUE

Samples of composite materials based on silica (hydrophilic and hydrophobic), their mixture and methylene blue (1, 2, 4, 8 wt. %) as fungicide were created and applied directly to the surface of wheat seeds by spraying before sowing. The energetic and fungicidal properties of the composites were studied. It was found that by the method of mechanochemical treatment of silica with methylene blue it is possible to create effective fungicide composites for pre-sowing treatment of seeds of grain crops, which at the same time significantly increase the germination of plants. Composites based on hydrophobic silica are characterized by long-term desorption of methylene blue, which possibly increases their fungicidal properties.

Keywords: *hydrophilic silica, hydrophobic silica, methylene blue, fungicide, wheat, pre-sowing treatment.*