

УДК 544.77

DOI: 10.15587/2519-8025.2019.153950

ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНГІЦИДНОЇ АКТИВНОСТІ НАНОЧАСТИНОК ZnO, TiO₂ ТА Ag⁰ РІЗНОГО РОЗМІРУ

© М. В. Пасічник

В статті представлені дослідження з визначення фунгіцидних властивостей колоїдних розчинів наночастинок ZnO, TiO₂ та Ag⁰ різних розмірів.

Метою дослідження було встановлення впливу розмірів наночастинок ZnO, TiO₂ та Ag⁰ на їх фунгіцидну активність.

Матеріали та методика дослідження. Для вирішення поставленої мети в статті проведені дослідження з визначення фунгіцидної активності наночастинок ZnO, TiO₂ та Ag⁰ різного розміру. Також в відсотках оцінена фунгіцидна ефективність від використання колоїдних розчинів наночастинок ZnO, TiO₂ та Ag⁰ різного розміру.

Фунгіцидні властивості нанорозчинів оцінювали у вигляді фунгіцидної активності і фунгіцидної ефективності. Фунгіцидну активність та фунгіцидну ефективність колоїдних розчинів досліджували за методом візуальної оцінки по відношенню до цвілевих грибів роду *Aspergillus* (чорна цвіль або темно-сіра цвіль) та грибів роду *Penicillium* (синьо-зелена цвіль), які утворюють колонії на житньо-пшеничному хлібі.

За результатами досліджень встановлений взаємозв'язок між розміром наночастинок ZnO, TiO₂ та Ag⁰ та їх фунгіцидною дією. Для дослідження використовували готові водні розчини наночастинок ZnO та TiO₂ концентрацією 0,5 %, розмір наночастинок становив 25 нм, 35 нм, 50 нм та розчини наночастинок Ag⁰ приготовлені з використанням поверхнево-активної речовини (ПАР) ОС-20 та натрій цитрату, розміри синтезованих наночастинок становили 35 нм і 50 нм, концентрація розчинів наночастинок Ag⁰ становила 0,5 %. Високу фунгіцидну активність продемонстрували колоїдні розчини наносрібла розміром частинок 50 нм, розчин у складі якого був натрій цитрат, 2 бали, розчин у складі якого був ПАР ОС 20 – 3 бали.

Висновок. У результаті проведених досліджень була встановлена залежність між розміром наночастинок і їх фунгіцидною активністю. Так, наночастинок TiO₂ з меншими розмірами проявляють більшу фунгіцидну активність. Наночастинок ZnO та Ag володіють більш вираженими фунгіцидними властивостями при більших розмірах

Ключові слова: фунгіцидна активність, фунгіцидна ефективність, наночастинок металів, колоїдний розчин, ПАР

1. Вступ

Унікальні властивості наночастинок металів та їх сполук відкривають великі можливості для їхнього практичного застосування в різних галузях науки та промисловості [1].

Наночастинок металів проявляють виражену біологічну активність, в тому числі бактеріостатичну, бактерицидну та фунгіцидну дію. Найперспективнішими за фунгіцидною дією є наночастинок оксиду заліза, міді, цинку, срібла, золота, титану, розмір яких становить 5–60 нм [2].

Фунгіцидна дія оцінюється з точки зору фунгіцидної активності, тобто здатності речовини зупинити ріст і розмноження грибів на певному об'єкті. Ефективність фунгіцидних препаратів оцінюють в відсотках за формулою Еббота, порівнюючи кількість колоній до та після використання фунгіцидних препаратів.

На даний час дослідження по виявленню фунгіцидної активності колоїдних розчинів наночастинок ZnO, TiO₂ та Ag⁰ різного розміру вважаються досить актуальними. На основі подібних досліджень

можливим є встановлення наукового підґрунтя для використання наночастинок в фунгіцидних препаратах, що є досить перспективним, оскільки в грибові вже розвинулась стійкість до багатьох звичайних фунгіцидів [3].

2. Літературний огляд

Аналізуючи публікації можна зробити висновок, що останнім часом набувають поширення дослідження фунгіцидної стійкості наночастинок аргентуму [4]. Одержані в роботі [5] наночастинок срібла розміром 14–35 нм мали фунгіцидні властивості.

Антибактеріальна і протигрибкова активність сипучих порошоків ZnO була продемонстрована в роботах українських дослідників [6]. Сполуки цинку широко використовуються в сільському господарстві в якості фунгіцидів [7].

Наночастинок TiO₂ здатні викликати деструктивні ефекти всередині мікробних клітин. Під час взаємодії наночастинок TiO₂ з клітинами бактерій або грибів відбувається окиснення коензиму А, що в

свою чергу знижує дихальну активність і згодом викликає загибель клітин [8].

Порошки TiO_2 широко використовуються для надання антимікробних та фунгіцидних властивостей текстильним матеріалам. Дані види заключної обробки текстильних матеріалів широко використовуються в матеріалах панчішно-шкарпеткового асортименту, медичного, спортивного та військового асортименту. Було встановлено, що тканини, оброблені нано- TiO_2 , можуть забезпечити ефективний захист від бактерій та грибів, внаслідок фотокаталітичної активності нано- TiO_2 .

Дослідження з виявлення фунгіцидної активності колоїдних розчинів наночастинок дає можливість створити захисні антигрибкові матеріали, що поєднують в собі невисоку вартість вихідних матеріалів, біосумісність та наявність природних реагентів [9].

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження було встановлення впливу розмірів наночастинок ZnO , TiO_2 та Ag^0 на їх фунгіцидну активність.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

1. Дослідити фунгіцидну активність та фунгіцидну ефективність наночастинок ZnO , TiO_2 та Ag^0 різного розміру;

2. Встановити взаємозв'язок між розмірними характеристиками наночастинок ZnO , TiO_2 та Ag^0 та їх фунгіцидною дією.

4. Матеріали і методи дослідження

Для дослідження використовували водні колоїдні розчини наночастинок з концентрацією 0,5%:

1. Три водні розчини наночастинок ZnO , розміром 25, 35 і 50 нм відповідно, синтезовані з ацетату цинку ($Zn(CH_3COO)_2$) з використанням в якості осаджувача 0,05 М розчин натрій гідроксиду ($NaOH$);

2. Три водні розчини наночастинок TiO_2 , розміром 25, 35 і 50 нм відповідно, синтезовані з розчину тетраклориду титану ($TiCl_4$);

3. Два водні розчини наночастинок Ag^0 з додаванням поверхнево активної речовини (ПАР) ОС-20, розміри наночастинок 35 нм і 50 нм.

4. Два водні розчини наночастинок Ag^0 з прекурсором натрій цитрату ($Na_3C_6H_5O_7$), розміри наночастинок 35 нм і 50 нм.

Фунгіцидну активність наночастинок досліджували за методом візуальної оцінки [10] по відношенню до грибів роду *Aspergillus* (чорна цвіль або темно-сіра цвіль) та грибів роду *Penicillium* (синьо-зелена цвіль), які утворюють колонії на житньо-пшеничному хлібі ТМ «Булкін». Ідентифікацію культур грибів здійснювали з використанням вітчизняних та закордонних визначників [11, 12].

Колоїдні розчини наночастинок наносили на дослідні зразки хліба розміром 2 на 2 см в об'ємі 0,05 мл на кожен зразок. Зразки хліба на момент внесення розчинів були чисті, без колоній грибів.

Під час приготування контрольних зразків колоїдний розчин заміняли на відповідний об'єм дистильованої води. Експериментальні зразки ставили у

термостат при температурі 25 °С. Всі експерименти було виконано в три повтори. Кількість колоній фіксували на четвертий день після закладки досліджуваних зразків у термостат.

Фунгіцидну активність колоїдних розчинів наночастинок (тобто здатність зупинити ріст і розмноження грибів на досліджуваних зразках хлібу) оцінювали в балах від 0 до 10: $A=0$ відповідало чистому зразку без колоній, тобто при 100% пригніченні росту грибів, $A=10$, повне покриття зразка колоніями грибів.

Фунгіцидну ефективність (кількість колоній до та після використання колоїдних розчинів наночастинок) розраховували за формулою Еббота:

$$E = \frac{A - B}{A} * 100\%,$$

де E – фунгіцидна ефективність у %;

A – чисельність колоній до використання колоїдних розчинів наночастинок;

B – чисельність колоній після використання колоїдних розчинів наночастинок.

5. Результати дослідження

При порівнянні фунгіцидних властивостей розчинів наночастинок ZnO , TiO_2 та Ag^0 було встановлено, що при однаковій концентрації препаратів (0,5 %) та при однаковому розмірі частинок фунгіцидна активність наночастинок різна (рис. 1). Так, фунгіцидна активність розчинів з наночастинками оксиду цинку найвища при розмірі 50 нм і становить 3 бали, а найнижча при розмірі 25 нм становить 6 балів. Це пов'язано з фотокаталітичним утворенням перекису водню та здатністю йонів Zn^{2+} зв'язуватись з мембранами. Вважається, що частина кисню в повітрі або воді при взаємодії з наночастинками перетворюється в активний кисень за допомогою каталізу, таким чином, відбувається розчинення органічної речовини і тим самим посилюються фунгіцидні властивості. Розчини наночастинок TiO_2 навпаки, проявляють більш виражені фунгіцидні властивості при найменших розмірах наночастинок. Невеликі розміри (25 нм) наночастинок сприяють підвищенню фотокаталітичної активності TiO_2 , що в свою чергу збільшує фунгіцидну активність в порівнянні з контролем до 2 балів.

Колоїдний розчин наносрібла з розміром частинок 50 нм, до складу якого входить неіоногенний ПАР ОС-20, який не дисоціює у присутності води на іони і за рахунок цього проявляє фунгіцидну активність, яку оцінено в 3 бали у порівнянні з контрольним зразком. Також високі значення фунгіцидної активності продемонстрував колоїдний розчин наносрібла (50 нм), у складі якого був натрій цитрат, фунгіцидна активність якого оцінена в 2 бали у порівнянні з контрольним зразком.

Фунгіцидну ефективність вищеперахованих колоїдних розчинів наночастинок розраховували за формулою Еббота, результати представлені в табл. 1.

Так, встановлено, що фунгіцидна ефективність розчинів наночастинок ZnO розміром 25 нм найнижча і становить 30,2 %, найвища фунгіцидна ефективність у розчинах з наночастинками срібла – 79,1 – 84,5 %.

Даний ефект можна пояснити більшою площею наночастинок чистого металу Ag^0 в порівнянні з оксидами металів сполуками TiO_2 та ZnO . За рахунок великої

площі питомої поверхні Ag^0 число частинок на одиницю об'єму ділянки, що обробляється збільшується, і, таким чином фунгіцидна ефективність стає високою.

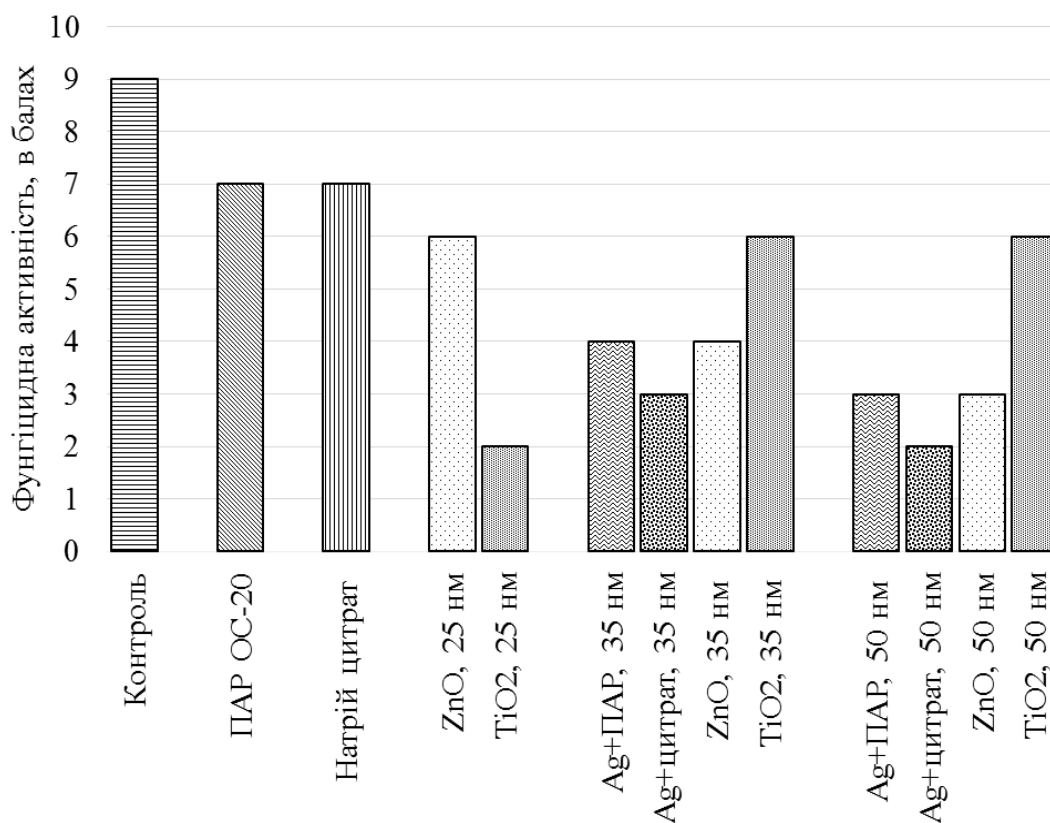


Рис. 1. Фунгіцидна активність розчинів наночастинок (в балах)

Таблиця 1

Фунгіцидна ефективність розчинів наночастинок	
Приклади розчинів наночастинок	Ефективність, %
ZnO, 25 нм	30,2
ZnO, 35 нм	55,5
ZnO, 50 нм	66,6
TiO ₂ , 25 нм	77,7
TiO ₂ , 35 нм	33,3
TiO ₂ , 50 нм	33,3
Ag^0 + ПАР ОС 20, 35 нм	55,5
Ag^0 + цитрат, 35 нм	66,6
Ag^0 + ПАР ОС 20, 50 нм	79,1
Ag^0 + цитрат, 50 нм	84,5

6. Висновки

В результаті проведених досліджень було встановлено вплив розмірів наночастинок ZnO , TiO_2 та Ag^0 на їх фунгіцидну активність.

1. За фунгіцидною активністю розчини наночастинок Ag^0 з розмірами 50 нм, наночастинок ZnO з розмірами 50 нм, та наночастинок TiO_2 з розміра-

ми 25 нм проявляють найвищу фунгіцидну активність від 2 до 3 балів відповідно.

2. Фунгіцидна ефективність досліджуваних розчинів не є однаковою, і при збільшенні розміру наночастинок значно підвищується, що пов'язано зі збільшенням питомої поверхні наночастинок. Розчини з наночастинками чистого металу Ag^0 проявляють найвищі значення фунгіцидної активності та ефективності.

Література

1. Chekman I. S. Nanoparticles: Properties and prospects of use // Ukrainian biochemical journal. 2009. Vol. 81. P. 122–129. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19877425>
2. Гольшин Н. М. Фунгициды. Москва: Колос, 1993. 319 с.
3. Фунгистатическая активность техногенных наночастиц / Асанова А. А. и др. // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13, № 5-6. С. 62–66. URL: <https://nanorfe.elpub.ru/jour/article/download/119/81>
4. Ayatollahi Mousavi S. A., Salari S., Hadizadeh S. Evaluation of Antifungal Effect of Silver Nanoparticles Against *Microsporum canis*, *Trichophyton mentagrophytes* and *Microsporum gypseum* // Iranian Journal of Biotechnology. 2016. Vol. 13, Issue 4. P. 38–42. doi: <http://doi.org/10.15171/ijb.1302>
5. Kim K.-J., Sung W. Antifungal effect of silver nanoparticles on dermatophytes // Journal of Microbiology and Biotechnology. 2008. Vol. 18, Issue 8. P. 1482–1484.
6. Структура и свойства гамма-активированных наночастиц оксида цинка / Федорец И. Д. и др. // Вісник Харківського університету. 2010. № 916 (3 (47)). С. 100–104. URL: https://www.researchgate.net/publication/277030297_Struktura_i_svoystva_gamma-aktivirovannyh_nanocastic_oksida_cinka?ev=auth_pub
7. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms / Jones N. et. al. // FEMS Microbiology Letters. 2008. Vol. 279, Issue 1. P. 71–76. doi: <http://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>
8. Inhibitory effect of TiO₂ nanoparticles on symbiotic Arbuscular Mycorrhizal fungi in plant roots / Priyanka K. P. et. al. // IET Nanobiotechnology. 2016. Issue 11 (1). P. 1–6. doi: <http://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0032>
9. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications / Li Q. et. al. // Water Research. 2008. Vol. 42, Issue 18. P. 4591–4602. doi: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>
10. Дудка И. А., Вассер С. П., Элланская И. А. Методы экспериментальной микологии. Київ: Наукова думка, 1982. С. 254.
11. Билай В. И., Коваль Э. З. Аспергиллы. Определитель. К.: Наукова думка. 1988. 204 с.
12. Introduction to Food- and Airborne fungi. Seven edition / Samson R. A. et. al. Frisvad. 2004. 385 p.

*Рекомендовано до публікації д-р мед. наук Зюзін В. О.
Дата надходження рукопису 20.11.2018*

Пасічник Марія Валеріївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра біології та хімії, Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського, вул. Нікольська, 24, м. Миколаїв, Україна, 54030
E-mail: pasechnik86@gmail.com