

# ИЗУЧЕНИЕ ФУНГИЦИДНЫХ СВОЙСТВ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ

## STUDY OF THE FUNGICIDAL PROPERTIES OF FULVIC ACIDS

Чилачава К.Б.<sup>1,3</sup>, Песцов Г.В.<sup>2,3</sup>, Глазунова А.В.<sup>3</sup>,  
Муравлев Н.С.<sup>3</sup>, Бойкова О.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО НПФ «МАШГЕО»

300904, Россия, Тульская область, г. Тула, ул. Скуратовская, 105.

E-mail: shalaginvaksenija99@yandex.ru

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

"Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии" (ФГБНУ ВНИИФ)

143050, Россия, Московская область, Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5

E-mail: georgypestsov@gmail.com

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (ФГБОУ ВО ТГПУ им. Л. Н. Толстого)

300026, г. Тула, пр. Ленина, д. 125

E-mail: glazynovaanastasiya@gmail.com, muravlevn96@mail.ru, benosi@mail.ru

Chilachava K.B.<sup>1,3</sup>, Pestsov G.V.<sup>2,3</sup>, Glazunova A.V.<sup>3</sup>,  
Muravlev N.S.<sup>3</sup>, Boykova O.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LLP NPF "MASHGEO"

300904, Russia, Tula region, Tula, ul. Skuratovskaya, 105.

E-mail: shalaginvaksenija99@yandex.ru

<sup>2</sup> Federal State Budgetary Scientific Institution «All-Russian Research Institute of Phytopathology»

5, Institute street, Bolshie Vyazemy, Odintsovo district, Moscow region, 143050, Russia

<sup>3</sup> Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University» (TSPU)

125, Lenin Avenue, Tula, Tula region, 300026, Russia

E-mail: glazynovaanastasiya@gmail.com, muravlevn96@mail.ru, benosi@mail.ru

**Today, agriculture is developing in the direction of reducing the use of chemically synthesized plant protection products, as they can accumulate in the soil and crops and have a negative impact on the environment and human health. In this regard, it is promising to use organic preparations of natural origin as pesticides, as well as their chemically modified forms. The article presents the results of the study of the fungicidal action of natural fulvic acids isolated from peat by standard methods, as well as organic preparations obtained by chemical modification of the original fulvic acid sulfanes. Fungicidal activity was tested in vitro on fungi-phytopathogens from six different taxonomic groups. The study proves the effectiveness of the use of modified fulvic acids with selective fungicidal properties, as well as the need for further study of the biological activity of the obtained modifiers.**

**Key words:** fulvic acids, fungicidal properties, modification of fulvic acids by sulfanes.

**For citation:** Chilachava K.B., Pestsov G.V., Glazunova A.V., Muravlev N.S., Boykova O.V. STUDY OF THE FUNGICIDAL PROPERTIES OF FULVIC ACIDS. Agrarian science. 2019; (2): 172-174. (In Russ.)

<https://doi.org/10.32634/0869-8155-2019-326-2-169-171>

Сегодня сельское хозяйство развивается в направлении уменьшения использования химически синтезированных средств защиты растений, поскольку они могут накапливаться в почве и урожае и оказывать негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. В связи с этим перспективным является использование в качестве пестицидов органических препаратов природного происхождения, а также их химически модифицированных форм. В статье приведены результаты изучения фунгицидного действия природных фульвокислот, выделенных из торфа стандартными методами, а также органических препаратов, полученных путем химической модификации исходных фульвокислотсульфанами. Фунгицидная активность была протестирована *in vitro* на грибах-фитопатогенах из шести различных таксономических групп. Проведенное исследование доказывает эффективность применения модифицированных фульвовых кислот с избирательными фунгицидными свойствами, а также необходимость дальнейшего исследования биологической активности полученных модификантов.

**Ключевые слова:** фульвокислоты, фунгицидные свойства, модификация фульвокислот сульфанами.

**Для цитирования:** Чилачава К.Б., Песцов Г.В., Глазунова А.В., Муравлев Н.С., Бойкова О.В. ИЗУЧЕНИЕ ФУНГИЦИДНЫХ СВОЙСТВ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ. Agrarian science. 2019; (2): 172-174.

<https://doi.org/10.32634/0869-8155-2019-326-2-169-171>

Гуминовые вещества представляют собой наиболее обширный и реакционноспособный класс природных соединений, способных оказывать комплексное воздействие на почву, улучшая ее физические, химические и биологические свойства. Одним из основных источников гуминовых веществ являются торфяные месторождения, которыми богаты гумидные области нашей страны [5].

Фульвокислоты (ФК) — группа светлоокрашенных гумусовых кислот (креновые, апокреновые), сходных по составу и строению с гуминовыми кислотами (ГК), но имеющих ряд существенных отличий. Они имеют более низкие молекулярные массы наиболее выраженную периферическую часть молекулы. ФК хорошо растворяются в щелочных и в кислых растворах, на чем и основано их отделение от гуминовых кислот [2].

Для фульвокислот, по сравнению с гуминовыми кислотами, характерно низкое содержание углерода — 36–44%, 3–4,5% азота, 3–5% водорода и 45–50% кислорода [4].

Фульвокислоты определяют как окрашенную фракцию гумуса, остающуюся в растворе после удаления гуминовых кислот, растворимую как в разбавленной кислоте, так и в щелочи или растворимую в воде при любых значениях pH. Фульвокислоты относят к смеси органических веществ, которые остаются в растворе, когда подкисляют разбавленную щелочную вытяжку из почвы. Помимо углерода, водорода, кислорода и азота ФК практически всегда имеют в своем составе серу, фосфор, катионы различных металлов. Сера выступает как обязательный конституционный элемент, она содержится в составе аминокислот, обнаруживаемых после

кислотного гидролиза фульвокислот и гуминовых кислот [3].

В составе ФК функциональные группы занимают особое место. Они позволяют увидеть реакционную способность фульвовых кислот. Важную роль в числе кислородосодержащих групп играют карбоксильные, спиртовые, метоксильные, фенольные, амидные. Практически всегда фульвовые кислоты значительно богаче кислыми группами, чем гуминовые. Водные растворы фульвокислот обладают очень кислой реакцией (рН 2,6–2,8) [1].

### Материалы и методы

Выделение исходных фульвовых кислот производится по методу Форсита, путем последовательной трехкратной щелочной экстракции торфа водным 0,2 н раствором КОН с последующим осаждением гуминовых кислот путем подкисления и отделением осадка гуминовых кислот и раствора фульвокислот центрифугированием. Полученные фульвовые кислоты подвергаются диализу (обессоливаю) до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$  с 0,1н. раствором  $\text{AgNO}_3$ . Далее фульвовые кислоты (обессоленные) подвергаются сушке при температуре 40 °С для получения порошка фульвовых кислот [6].

Сера, которая обладает фунгицидными свойствами, в виде аниона может присоединяться или поглощаться фульвокислотами. Ввиду того, что при модификации фульвокислот серной кислотой или сернистой кислотой будут получаться сульфаты и сульфиты соответственно, модификация фульвокислот была произведена сульфанами, имеющими в своем составе сульфид анион. Сульфаны представляют собой тяжёлые маслянистые жидкости, обладающие резким запахом и имеющие большие значения показателя преломления. У сульфанов этот показатель ниже, чем у сероводорода, что дает возможность осадить гуминовые кислоты из щелочного раствора и получить фульвовые фильтраты. Таким образом, сера, обладающая фунгицидными свойствами, может проявлять их и в составе фульвокислот [7, 8]. Сульфаны были получены из полисульфида натрия. Полисульфид натрия состава  $\text{Na}_2\text{S}_5$  получали при действии элементной серы на  $\text{Na}_2\text{S}$  в водном растворе при нагревании. Полученный полисульфид натрия прикапывали из капельной воронки в цилиндр, содержащий концентрированную  $\text{HCl}$ , при энергичном перемешивании. Реакцию проводили при отрицательной температуре. В результате реакции на дне цилиндра образовывался полисульфид водорода (жёлтая маслянистая жидкость). Полученные полисульфаны приливали к щелочному раствору гумата калия. При этом происходило осаждение гуминовых кислот и образование раствора модифицированных фульвокислот.

При осаждении сульфанами ГК происходит образование коллоидной серы, которая обнаруживается визуально как на осадке ГК, так и на фильтрате ФК. Предполагается, что идет механическое адсорбирование

и частичное вхождение серы в структуру фульвокислоты.

Полученные вещества были протестированы на фунгицидную активность *in vitro* на грибах-фитопатогенах из шести различных таксономических групп и грибе-биодеструкторе. Гриб *Rhizoctonia solani* — возбудитель ризоктониоза, поражает клубни, стебли, столоны и корни картофеля. Вид *Sclerotinia sclerotiorum* — возбудитель белой гнили различных сельскохозяйственных культур. Гриб *Venturia inaequalis* — возбудитель парши яблони. Виды *Fusarium oxysporum*, *Fusarium moniliforme* — возбудители фузариозов зерновых колосовых культур, вид *Bipolaris sorokiniana* — возбудитель корневых гнилей. *Pleurotus ostreatus* — дереворазрушающий гриб-сапрофит (ксилофит), биодеструктор, может вызывать желтую смешанную гниль стволов деревьев. Таким образом, был охвачен широкий спектр возбудителей наиболее часто встречающихся грибных болезней сельскохозяйственных культур.

Радиальный рост мицелия определялся по методике, разработанной НИИТЭХИМ, согласно которой был проведен посев чистых культур фитопатогенных грибов на питательные среды с добавлением исследуемых веществ. Готовили растворы исследуемых веществ в воде, аликвоты которых добавляли в расплавленный стерильный картофеле-сахарозный агар. Полученные среды в асептических условиях разливали в чашки Петри. На застывшую среду помещали кусочки мицелия гриба, термостатировали при  $25 \pm 0,5$  °С, затем измеряли его радиальный рост. Повторность опыта шестикратная. В контроле добавляли стерильную воду. Рост мицелия измеряли на 3-и, 6-е и 9-е сутки после посева. Расчет процента подавления роста гриба проводили по формуле Аббота. Результаты математически обрабатывали.

Таблица 1.

Анализ фунгицидной активности фульвовых препаратов на третьи сутки после инокуляции

Грибы	Контроль	ФК (диаметр мицелия, мм)	Степень подавления роста по Абботу, %	ФК+сульфаны (диаметр мицелия, мм)	Процент подавления роста по Абботу, %
<i>F. moniliforme</i>	37,5	21,5	42,6	47	-25,3
<i>F. oxysporum</i>	34,5	25	27,5	48	-39
<i>S. sclerotiorum</i>	30	28	6,67	37,8	-26
<i>V. inaequalis</i>	20,5	17,5	17	28	-37,5
<i>R. solani</i>	50	10,5	79	29	41,17
<i>B. sorociniana</i>	34,5	22,5	34,78	41,6	-20,58
<i>P. ostreatus</i>	20,5	22	-7,31	8,6	58

Таблица 2.

Анализ фунгицидной активности фульвовых препаратов на шестые сутки после инокуляции

Грибы	Контроль	ФК (диаметр мицелия, мм)	Процент подавления роста по Абботу, %	ФК+сульфаны (диаметр мицелия, мм)	Степень подавления роста по Абботу, %
<i>F. moniliforme</i>	67,5	52,5	22,2	78,2	-15,9
<i>F. oxysporum</i>	67,5	60,5	10,37	59,5	11,8
<i>S. sclerotiorum</i>	50,5	52,5	-3,96	63,4	-25,58
<i>V. inaequalis</i>	34,5	32,5	5,79	42,7	-23,8
<i>R. solani</i>	89	56	37	52	41,6
<i>B. sorociniana</i>	49	35	28,57	63	-28,7
<i>P. ostreatus</i>	63	66,5	-5,56	18,9	70

Таблица 1.

Анализ фунгицидной активности фульвовых препаратов на девятые сутки после инокуляции

Грибы	Контроль	ФК (диаметр мицелия, мм)	Степень подавления роста по Абботу, %	ФК+сульфаны (диаметр мицелия, мм)	Процент подавления роста по Абботу, %
<i>F. moniliforme</i>	88	80,5	8,5	89	-1,25
<i>F. oxysporum</i>	88	88	0	52	41,57
<i>S. sclerotiorum</i>	70	74,5	-2,25	82	-18,18
<i>V. inaequalis</i>	45,5	47,5	-4,21	32	28,9
<i>R. solani</i>	88	88	0	55	37,5
<i>B. sorociniana</i>	56,5	46	18,58	73,6	-30,27
<i>P. ostreatus</i>	88	84,5	2,25	21,5	75,8

### Результаты исследований

Результаты фунгицидной активности изученных фульвовых препаратов показаны в таблицах 1–3.

Анализ экспериментальных данных показал, что на третьи сутки, после начала эксперимента (табл. 1), исходные фульвовые кислоты показали самый большой процент подавления роста мицелия у видов *Rhizoctonia solani* (79%), *Fusarium moniliforme* (42,6%), *Bipolaris sorociniana* (34,78%), *Fusarium oxysporum* (27,5%). У биодеструктора *Pleurotus ostreatus* скорость роста мицелия увеличилась на 7,3 %.

Модифицированные ФК, напротив, в случае с видом *Pleurotus ostreatus* показали самый большой фунгицидный эффект (58%). Также отмечали снижение радиального роста мицелия на 41,1% у гриба-фитопатогена *Rhizoctonia solani*. На остальные испытываемые грибы ингибирующий эффект они не оказали.

На шестые сутки (табл. 2) наблюдали снижение ингибирующего эффекта ФК практически у всех видов грибов в 2 раза. На 5% снизилось ингибирование у вида *Bipolaris sorociniana* по сравнению с учетом на третьи сутки.

Отмечали высокую фунгицидную активность модифицированных ФК при воздействии на гриб *Pleurotus ostreatus* (70%). У вида *Fusarium oxysporum* фунгицидное действие модифицированных ФК увеличилось и составило 50,8%. Полное подавление роста наблюдали у вида *Rhizoctonia solani*. В остальных слу-

чаях отмечали слабое фунгицидное воздействие. Оба испытываемых вещества одинаково действовали на гриб *Fusarium oxysporum*, они замедлили скорость роста на 10–11%.

На девятые сутки (табл. 3) проведения эксперимента ингибирующее действие ФК уменьшилось у вида *Rhizoctonia solani*. Самое большое фунгицидное воздействие они оказали на фитопатогенный гриб *Bipolaris sorociniana* (18,58%). Таким образом, со временем, отмечали снижение фунгицидной активности препарата на все испытываемые культуры.

По сравнению с исходными ФК модификанты оказывали более высокую фунгицидную активность. Значительно снизилась скорость роста мицелия у видов *Fusarium oxysporum* (41,57%), *Rhizoctonia solani* (37,5%), *Venturia inaequalis* (28,9%).

Самый большой подавляющий эффект на протяжении всего эксперимента был оказан на гриб-биодеструктор *Pleurotus ostreatus*. Слабое ингибирование отмечалось на гриб *Fusarium moniliforme* (1,25%).

ФК из торфа на девятые сутки оказывали очень слабое воздействие на все испытываемые культуры. Модификация сульфанами позволила усилить фунгицидный эффект исходного вещества на некоторые виды грибов: самый большой процент подавления роста на протяжении всего эксперимента отмечался у гриба *Pleurotus ostreatus*, ускорился рост мицелия для видов *Bipolaris sorociniana* (на 30,27%) и *Sclerotinia sclerotiorum* (на 18,18%). В остальных случаях наблюдалось снижение темпа роста мицелия.

Проведенное исследование показывает необходимость дальнейшего изучения биологической и фунгицидной активности различных модификантов фульвовых кислот. Химическая модификация фульвокислот позволила полнее использовать положительные свойства каждого компонента, усилить их эффективность, доказала возможность получения модифицированных фульвовых кислот с избирательными фунгицидными свойствами или стимулирующими свойствами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Губер Ф. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т. 2. / Губер Ф., Шмайсер М., Шенк П. В., Фежер Ф., Штойдель Р., Клемент Р. // Пер. с нем./ Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 396-397 с.
2. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв / Изд. 2-е, испр. и доп. - М.: Изд-во Москва. ун-та, 2009. - 333 с.
3. Орлов Д. С. // В. Сб.: Гуминовые вещества в биосфере. - М., Наука. 1993. - С. 16-27.
4. Пономарева В. В. К методике изучения гумуса по схеме И.В. Тюрина // Почвоведение. - 1957. - № 8. - 66-74 с.
5. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии / Изд. 2-е, испр. и доп. - М.: Наука, 1995. - 320 с.
6. Malcolm R.L. Geochemistry of stream of fulvic and humic substances. New York. 2005. - P. - 181-209.
7. Mulder G.J. Die Chemie der Ackerkrume. Berlin. Uebers. J. Mueller. Bd. 1. 2006. - 592 p.
8. Schnitzer M. and Khan S.U. // In Humic substances in the environment. Marcel Decker, NewYork, 1972 - P. 12-17.

### ОБ АВТОРАХ:

**Чилачава К.Б.**, кандидат химических наук, доцент  
**Песцов Г.В.**, доктор сельскохозяйственных наук, профессор  
**Глазунова А.В.**, магистрант  
**Муравлев Н.С.**, студент  
**Бойкова О.В.**, кандидат химических наук, доцент

### REFERENCES

1. Guber F. Guide to inorganic synthesis: in 6 volumes. Vol.2. / Huber, F., Schmeiser, M., Schenk P. V., Feher, F., Steudel R., Klement R. // Ed. by G. Brauer. – M.: World, 1985. – 396-397 p.
2. Orlov D. S. Humic acids of soils / Ed. 2. - M.: Publishing MSU, 2009. - 333 p.
3. Orlov D. S. // Humic substances in the biosphere. - M., Science. 1993. - P. 16-27.
4. Ponomareva V. V. To the method of studying humus according to the scheme I. V. Tyurin // soil science. - 1957. - № 8. - 66-74 p.
5. Tyurin I. V. Soil Organic matter and its role in fertility / Ed. 2. - M.: Science, 1995. - 320 p.
6. Malcolm R.L. Geochemistry of stream of fulvic and humic substances. New York. 2005. - P. - 181-209.
7. Mulder G.J. Die Chemie der Ackerkrume. Berlin. Uebers. J. Mueller. Bd. 1. 2006. - 592 p.
8. Schnitzer M. and Khan S.U. // In Humic substances in the environment. Marcel Decker, NewYork, 1972 - P. 12-17.

### ABOUT THE AUTHORS:

**Chilachava K.B.**, candidate of chemical Sciences, associate Professor  
**Pestsov G.V.**, Doctor of Agricultural Sciences, Professor  
**Glazunova A.V.**, master's student  
**Muravlev N.S.**, student  
**Boykova O.V.**, candidate of chemical Sciences, associate Professor