

УДК [635.21 + 632.4/.952]:66-965.61:661.16

КОМПЛЕКСНЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КАРТОФЕЛЯ НА ОСНОВЕ КАРБЕНДАЗИМА

¹Малюга А.А., ¹Чуликова Н.С., ²Халиков С.С.

¹Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства
СФНЦА РАН, Краснообск, e-mail: anna_malyuga@mail.ru;

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова»
Российской академии наук, Москва, e-mail: salavatkhaliqov@mail.ru

Методами механохимии получены инновационные композиции фунгицидов-протравителей на основе карбендазима и водорастворимых полимеров для комплексной защиты картофеля от возбудителей гнилей при хранении и ризоктониоза. Установлено, что введение в состав этих препаратов полисахаридов арабиногалактана и гидроксипропилкрахмала, а также поливинилпирролидона позволило значительно увеличить водорастворимость карбендазима и получить протравители клубней картофеля с улучшенными физико-химическими, технологическими и биологическими параметрами. Испытания препаратов в полевых условиях показали синергизм биологических свойств, проявляющихся в ускорении роста растений и их массы, снижении развития ризоктониоза картофеля на стеблях и увеличении продуктивности культуры. Показано, что композиции карбендазима с указанными полимерами обладали высокой биологической активностью при сниженном расходе препарата.

Ключевые слова: карбендазим, механохимия, полисахариды, водорастворимость, фунгицидные композиции, протравители, картофель, клубни, сухие гнили хранения, ризоктониоз, биологическая эффективность

COMPLEX PREPARATIONS BASED ON CARBENDAZIM FOR PROTECTION OF POTATO

¹Malyuga A.A., ¹Chulikova N.S., ²Khalikov S.S.

¹Siberian Research Institute of Soil Management and Chemicalization of Agriculture SFNTSA RAS,
Krasnoobsk, e-mail: anna_malyuga@mail.ru;

²Institute of Organoelement Compounds Nesmeyanov RAS, Moscow, e-mail: salavatkhaliqov@mail.ru

Innovative compositions of fungicides and protectants were obtained by methods of Mechanochemistry based on Carbendazim and watersoluble polymers for comprehensive protection against pathogens of potato rot during storage and Rhizoctonia. The combination of Carbendazim with Polysaccharides (Arabinogalactan and Hydroxyethyl Starch) and polyvinylpyrrolidone significantly increase the water solubility of Carbendazim and get protectants for potatoes with improved physico-chemical, technological and biological parameters. Test of protectants shown in the field of biological synergism properties manifested in accelerating the growth of plants and their weight reduction of Rhizoctonia potato stems and increase crop production. It is shown that the complex protectants of Carbendazim with these polymers exhibit high biological activity at a reduced flow rate of the drug.

Keywords: carbendazim, mechanochemistry, polysaccharides, water solubility, fungicidal compositions, protectants, potatoes, tuber, dry rot in storage, black scab, biological efficacy

Повышение устойчивости растений к болезням может быть достигнуто химическим методом с помощью различных веществ – химических иммунизаторов – соединений, которые могут проникать в растения, ассимилироваться ими, оказывать влияние на обмен веществ, повышая тем самым устойчивость к паразиту. Химическую иммунизацию могут вызывать фунгициды, рострегулирующие вещества, антибиотики, макро- и микроэлементы [2]. Фунгициды комплексно-иммунизирующего действия или продукты их декомпозиции изменяют метаболизм растений в сторону повышения устойчивости к заболеваниям не только в год обработки, но и в последующих поколениях [6], что дает основание отнести это явление к типу приобретенного иммунитета.

Среди различных приемов, позволяющих защитить картофель от болезней, наиболее экономичным и экологически безопасным является протравливание клубней. Основной идеей создания протравителей явилось присутствие пропативных структур возбудителей болезней на поверхности семенного материала, а также внутри него. Ежегодная высокая инфицированность семенных клубней [5] обуславливает необходимость обязательного предпосадочного протравливания клубней. Протравливание обеспечивает максимальный эффект при минимально отрицательном влиянии на компоненты агроценоза [12]. Для прямого подавления и уничтожения патогенов в основном используются химические препараты контактного и системного действия,

которые снижают жизнеспособность либо вызывают гибель возбудителя, прерывая его инфекционный цикл. Этим достигается уничтожение инфекции на клубнях и их защита от возбудителей почвенно-клубневых инфекций, как во время хранения, так и во время прорастания. Данный прием в определенной мере также препятствует поражению клубней нового урожая.

Однако пестициды требуют пристального внимания и изучения из-за их токсического воздействия на окружающую среду. Одним из путей повышения безопасности данного метода является совершенствование ассортимента пестицидов, направленное на улучшение их санитарно-гигиенических и экологических характеристик, высокую эффективность в сочетании с малой опасностью для теплокровных животных и окружающей среды [4].

Целью настоящей работы является синтез и изучение биологической эффективности полифункциональных комплексных препаратов-протравителей на основе карбендазима (БМК), полученных его механохимической модификацией с помощью водорастворимых полимеров.

Материалы и методы исследования

Карбендазим (БМК)- [N-(Бензимидазол-2)-О-метилкарбамат] – действующее вещество (ДВ) пестицидов из класса бензимидазолов, один из первых системных фунгицидов, который используется и в настоящее время [7]. БМК представляет собой кристаллическое вещество от серого или голубого до темно-коричневого цвета. Плохо растворим в воде и многих органических растворителях, растворим в кислотах. Для изменения растворимости БМК применяли следующие водорастворимые полимеры:

- арабиногалактан (АГ) / ТУ 9363-021-39094141-08, серия 02042013/;
- гидроксипропилкрахмал (ГЭК) / марки 200/05 фармакопейной чистоты/;

– поливинилпирролидон (ПВП) (ФСР 42-0345-4368-03).

Процесс получения композиций проводили при совместной обработке БМК с полимерами в измельчителях-активаторах ударно-истирающего типа [12]. Полученные при этом композиции были исследованы на растворимость в воде, дисперсность, а также методами ИК-спектроскопии и термического анализа для подтверждения стабильности БМК при механической обработке (м/о) и образования межмолекулярных комплексов, которые были исследованы в период хранения и вегетации в отношении ризоктониоза и сухих гнилей, а также их влияния на продуктивность культуры.

Биологические испытания. Объектами изучения были: картофель (*Solanum tuberosum* L.), ризоктониоз картофеля (*Rhizoctonia solani* Küh.), сухие гнили при хранении (*Fusarium* spp. и *Phoma exigua* sp.). Эксперименты проводили на сорте картофеля Любава в хранилище и на полях стационара СибНИИЗиХ СФНЦА РАН в ОПХ «Элитное» Новосибирской области, почвенно-климатические условия которого типичны для лесостепной зоны Западной Сибири в период 2013–2014 годов.

Клубни картофеля обрабатывали препаратами (см. табл. 1) осенью (для определения их биологической эффективности в отношении гнилей при хранении) и весной (против ризоктониоза). В качестве эталона (химического контроля) был выбран разрешенный для применения в РФ препарат на основе БМК – Колфуго Супер, КС (200 г/л). Норма расхода рабочей жидкости при осеннем и весеннем протравливании составляла соответственно 0,25 л/т и 10 л/т, согласно «Списку пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории РФ» [10].

Основные элементы технологии возделывания картофеля соответствовали общепринятым для данного региона [1]. Опыт закладывали согласно методике проведения полевых исследований [3] на естественном инфекционном фоне *R. solani*. Учет пораженности растений картофеля ризоктониозом проводили через 4, 10 недель после посадки культуры по методике J. Frank [13]. В период вегетации также проводили наблюдения за фенологией растений [8]. Результаты обработаны с применением прикладного пакета программ СНЕДЕКОР [9]. Схемы опытов по осеннему и весеннему применению препаратов на основе БМК представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав препаратов и схема опыта с протравливанием клубней картофеля

Вариант защиты	Состав композиций, условия получения*, содержание БМК	Норма расхода препарата на тонну клубней картофеля			
		по препарату		по действующему веществу	
		осень	весна	осень	весна
Контроль, без обработки	–	–		–	
Колфуго Супер КС, химический контроль	БМК (200 г/л); 20%	250 мл		50 г	
Препарат № 1	БМК/АГ (1/10); 9%	555 г	100 г	50 г	10 г
Препарат № 2	БМК/ПВП (1/2); 33%	150 г	30 г	50 г	10 г
Препарат № 3	БМК/ГЭК (1/5); 16,6%	300 г	60 г	50 г	10 г

Примечание. *препараты № 1, 2 и 3 получены на валковой шаровой мельнице (ВШМ) LE-101 при механической обработке в течение 4 ч.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

По результатам ИК-спектральных исследований было показано, что деструкции БМК при его механообработке с полимерами не происходит, а расширение характеристичных полос поглощения БМК говорит об образовании межмолекулярных водородных связей между молекулами БМК и полимеров.

Данные термического анализа показали, что в продуктах механообработки происходит смещение термоэффектов БМК в область в более высоких температур, т.е. образуются энергетически более стабильные системы.

Анализ растворимости БМК и его композиций (см. табл. 2) указывает на то, что все полученные композиции БМК обладают повышенной водорастворимостью по сравнению с исходной субстанцией БМК, причем наибольшая растворимость БМК

наблюдается у препарата № 1, что предполагает и соответствующее увеличение биологической активности.

Анализ данных дисперсного состава исходного БМК и его композиций показал что все композиции являются нанодиспергированными твердыми дисперсиями, что также предполагало увеличение биологической активности.

Биологические исследования показали, что все композиции БМК с полимерами (далее препараты № 1, 2 и 3 – см. табл. 1) обладали более высокой эффективностью в отношении возбудителей сухих гнилей при хранении, чем стандартный фунгицид-протравитель – Колфуго Супер (см. табл. 3). Весовой процент больных клубней с сухими гнилями хранения был ниже в 12,5–14,5 раз в сравнении с контрольным вариантом, и в 4,1–4,8 раза в сравнении с химическим контролем.

Таблица 2

Растворимость БМК и его композиций с полимерами

Название образца	Концентрация БМК, г/л	Увеличение растворимости в воде, кратно
Карбендазим /БМК/ (исх.) без м/о	0,008	–
Препарат № 1	0,172	21,5
Препарат № 2	0,024	3,0
Препарат № 3	0,015	1,9

Таблица 3

Влияние механохимических композиций БМК на сухие гнили при хранении

Вариант защиты	Весовой процент больных клубней	Биологическая эффективность, %
Контроль, без обработки	4,36	–
Колфуго Супер, КС (200 г/л), химический контроль	1,43	67,2
Препарат № 1	0,30	93,1
Препарат № 2	0,35	92,0
Препарат № 3	0,32	92,7

Таблица 4

Влияние композиций БМК на развитие ризоктониоза в фазу полных всходов

Вариант защиты	Развитие ризоктониоза, %		
	Срок применения фунгицида		Средние по фактору защита
	осень	весна	
Контроль, без обработки	20,0		20,0
Колфуго Супер, КС (200 г/л), химический контроль	7,5	2,5	5,0
Препарат № 1	13,3	2,5	7,9
Препарат № 2	12,5	8,9	10,7
Препарат № 3	2,5	5,0	3,7
Средние по фактору срок	11,2	7,8	
НСР ₀₅	По факторам: защита – 3,0; срок – 1,3; частных средних – 4,3		

Установлено, что все предлагаемые препараты при протравливании клубней осенью показали высокую биологическую эффективность против возбудителей фузариозов и фомоза – 92–93%, тогда как у Колфуго Супер данный показатель был на 25–26% ниже.

Исследования также показали, что композиции БМК были эффективны и против возбудителя ризоктониоза картофеля, но данный показатель варьировал в зависимости от срока их применения (табл. 4).

Было установлено, что все изучаемые препараты в среднем достоверно снижали развитие болезни на всходах картофеля в 1,9–5,4 раза в сравнении с контрольными растениями. Эффективность весеннего протравливания посадочного материала против черной парши была в среднем существенно выше, чем осеннего – в 1,4 раза.

В фазе полных всходов наиболее эффективно снижали развитие ризоктониоза препараты № 1 и № 2 (см. табл. 4) при использовании их весной перед посадкой, тогда как эффективность препарата № 3 не имела существенной разницы в зависимости от срока применения.

Все изучаемые препараты, нанесенные на клубни, как осенью, так и весной, к фазе полных всходов в сравнении с контролем

достоверно снижали развитие ризоктониоза, в 1,5–8,0 и 2,3–8,0 раза соответственно. Для Колфуго Супер данный показатель в первом случае составлял 1,8 раза, во втором – 2,6 раза.

Изучение влияния композиций БМК на биометрические показатели культуры в фазе полных всходов показало, что в среднем длина растений не отличалась от таковой в контроле (табл. 5).

В среднем срок применения композиций БМК сказывался на росте культуры, как в период полных всходов, так и в фазе бутонизации-цветения. Использование препаратов осенью существенно увеличивало длину растений на 0,8–1,5 см, в сравнении с весенней обработкой.

Нанесение на клубни осенью препарата № 2 (см. табл. 5) способствовало существенному увеличению высоты растений в фазе полных всходов, а использование препарата № 1 в период бутонизации-цветения – на 3,0 и 4,2 см соответственно. При обработке клубней перед посадкой рост растений в фазе бутонизации-цветения достоверно увеличивал препарат № 1. В варианте с препаратом № 3 (клубни обработаны весной, фаза бутонизация-цветение) отмечено достоверное снижение данного показателя.

Таблица 5

Влияние композиций БМК на длину растений картофеля в фазу полных всходов

Вариант защиты	Длина растений картофеля, см		
	Срок применения фунгицида		Средние по фактору защита
	осень	весна	
Фаза полных всходов			
Контроль, без обработки	35,0		35,0
Колфуго Супер, КС (200 г/л), химический контроль	36,7	40,0	38,4
Препарат № 1	35,0	34,5	34,7
Препарат № 2	38,0	33,5	35,7
Препарат № 3	36,2	34,0	35,1
Средние по фактору срок	36,2	35,4	
НСР ₀₅	По факторам: защита – 1,5; срок – 0,6; частных средних – 2,1		
Фаза бутонизации-цветения			
Контроль, без обработки	42,5		42,5
Колфуго Супер, КС (200 г/л), химический контроль	42,5	40,8	41,7
Препарат № 1	46,7	45,8	46,3
Препарат № 2	42,5	42,8	42,7
Препарат № 3	41,9	36,7	39,3
Средние по фактору срок	43,2	41,7	
НСР ₀₅	По факторам: защита – 3,0; срок – 1,3; частных средних – 4,3		

Композиции БМК оказывали влияние не только на длину растений, но и на их массу (табл. 6). В среднем достоверно увеличивали данный показатель препараты № 2 и № 3 (фаза полных всходов) на 12,5–31,3 г/растение в сравнении с контролем, а Колфуго Супер увеличивал массу растения на 23,8 г. К фазе бутонизации-цветения все изучаемые препараты в среднем существенно повышали массу картофеля на 26,7–47,4 г/растение, тогда как в варианте с химическим контролем эта величина составила 22,9 г/растение.

В целом к фазе полных всходов существенную прибавку массы при обоих сроках применения защитных составов обеспечил препарат № 3 (на 17,5–45,0 г/растение), а также препарат № 2 в случае его использования осенью (на 17,5 г/растение) в сравнении с контролем. В фазе бутонизации-цветения существенное увеличение данного показателя наблюдали в вариантах с осенним протравливанием всеми изучаемыми препаратами (на 36,4–41,5 г/растение), и в случае весеннего использования препаратов № 1 и № 2 (на 42,9–49,9 г/растение).

Таблица 6

Влияние композиций БМК на массу растения картофеля в фазу полных всходов

Вариант защиты	Масса растения картофеля, г/растение		
	Срок применения фунгицида		Средние по фактору защита
	осень	весна	
Фаза полных всходов			
Контроль, без обработки	125,0		125,0
Колфуго Супер, КС (200 г/л), химический контроль	130,0	167,5	148,8
Препарат № 1	100,0	135,0	117,5
Препарат № 2	142,5	132,5	137,5
Препарат № 3	170,0	142,5	156,3
Средние по фактору срок	133,5	140,5	
НСР ₀₅	По факторам: защита – 10,7; срок – 4,6 частных средних – 15,1		
Фаза бутонизации-цветения			
Контроль, без обработки	130,1		130,1
Колфуго Супер, КС (200 г/л), химический контроль	133,5	172,5	153,0
Препарат № 1	166,5	173,0	169,8
Препарат № 2	175,0	180,0	177,5
Препарат № 3	170,0	143,7	156,8
Средние по фактору срок	155,0	159,9	
НСР ₀₅	По факторам: защита – 12,8; срок – 5,4; частных средних – 18,1		

Таблица 7

Влияние композиций БМК на урожайность культуры

Вариант защиты	Урожайность культуры, т/га			Прибавка урожайности, %	
	Срок применения фунгицида		Средние по фактору защита		
	осень	весна			
Контроль, без обработки	8,30		8,30	–	
Колфуго Супер, КС (200 г/л), химический контроль	9,82	11,96	10,89	18,3	44,1
Препарат № 1	10,64	10,56	10,60	28,2	27,2
Препарат № 2	9,87	11,03	10,45	18,9	32,9
Препарат № 3	11,21	13,05	12,13	35,1	57,2
Средние по фактору срок	9,97	10,98			
НСР ₀₅	По факторам: защита – 1,31; срок – 0,56; частных средних 1,85				

Комплексное действие композиций БМК на развитие заболевания, развитие и рост растений картофеля обусловило изменение урожайности культуры (табл. 7).

В среднем все изучаемые препараты достоверно повышали урожайность культуры на 1,52–4,75 т/га. Максимальную прибавку урожая из всех экспериментальных композиций обеспечил препарат № 3. При осеннем протравливании она составила 2,91 т/га, а при весеннем – 4,75 т/га. Препарат № 1 позволил получить одинаковый дополнительный урожай в размере 2,3 т/га, как при осеннем, так и весеннем сроке его использования. Наилучшим сроком использования композиции № 2 оказалась весна, в этом случае урожайность картофеля была на 2,73 т/га выше, чем в контроле. Колфуго Супер был наиболее эффективен в случае весеннего протравливания посадочного материала (прибавка составила 3,66 т/га).

Выводы

1. Наибольшую биологическую эффективность против сухих гнилей при хранении показали все композиции БМК с полимерами.

2. Максимальную продуктивность у растений картофеля наблюдали при использовании препарата № 3 (прибавка урожая в сравнении с контролем 35% – осеннее протравливание и 57% – весеннее). У препаратов № 1 и № 2 данный показатель составил 28 и 19% при осеннем протравливании, а также 27 и 33% при весеннем соответственно.

3. Более всего снижали развитие ризоктониоза в период вегетации препараты № 2 и № 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-05792).

Список литературы

1. Бурлака В.В. Картофелеводство Сибири и Дальнего Востока. – М.: Колос, 1978. – 208 с.
2. Горленко И.В. Краткий курс иммунитета растений к болезням. – М.: Высшая школа, 1973. – 366 с.
3. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта: (С основами статистической обработки результатов исследований). – М.: Колос, 1979. – 416 с.
4. Захаренко В.А. Тенденции развития нанофитосанитарии в защите растений // Защита и карантин растений. – 2009. – № 5. – С. 13–17.
5. Иванюк В.Г., Банадысев С.А., Журомский Г.К. Защита картофеля от болезней, вредителей и сорняков. – Минск: Белпринт, 2005. – 696 с.
6. Логинова Л.Н. Об особенностях и механизме действия комплексно-иммунизирующих фунгицидов на метаболизм растений // Патологическая физиология и иммунитет растений – М.: Изд. МГУ, 1976. – С. 230–245.
7. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
8. Методика исследований по культуре картофеля. – М.: НИИКХ, 1967. – 264 с.
9. Сорокин О.Д. Пакет прикладных программ СНЕДЕКОР / О.Д. Сорокин // Применение математических методов и ЭВМ в почвоведении, агрохимии и земледелии: Тез. докл. 3-ей науч. конф. Российского об-ва почвоведов. – Барнаул, 1992. – С. 97.
10. Список пестицидов и агрохимикатов разрешенных к применению на территории Российской Федерации. – М., 2014. – 692 с.
11. Тютюрев С.Л. Обработка семян фунгицидами и другими средствами оптимизации жизни растений. – СПб, 2006. – 248 с.
12. Халиков С.С., Халиков М.С. Модификация свойств сельскохозяйственных препаратов путем их механоактивации с полимерами. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25, № 8. – С. 20–26.
13. Frank J., Leach S.S., Webb R.E. Evaluation of potato clone reaction to *Rhizoctonia solani* // Plant dis. reporter. – 1976. – V. 60. – № 11. – P. 910–912.