

УДК [632.3+632.952]:66-965.61:661.16

DOI: 10.15372/KhUR20180304

Нанопестициды на основе супрамолекулярных комплексов тебуконазола для обработки семян злаковых культур

Е. С. МЕТЕЛЕВА¹, В. И. ЕВСЕЕНКО¹, О. И. ТЕПЛЯКОВА², С. С. ХАЛИКОВ³, Н. Э. ПОЛЯКОВ⁴, И. Е. АПАНАСЕНКО⁴,
А. В. ДУШКИН¹, Н. Г. ВЛАСЕНКО²

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: dushkin@solid.nsk.su

²Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН,
р. п. Краснообск (Россия)

³Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва (Россия)

⁴Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

(Поступила 20.04.18)

Аннотация

Для создания инновационных комплексных протравителей семян использован механохимический метод получения межмолекулярных супрамолекулярных комплексов тебуконазола (ТБК). С применением полисахарида арабиногалактана, глицирризиновой кислоты и ее динатриевой соли, а также сухого экстракта корня солодки в качестве веществ, формирующих супрамолекулярные системы, в структуру которых входят молекулы ТБК, получены препараты протравителей семян с улучшенными экологическими и биологическими свойствами. В лабораторных и полевых условиях показана высокая эффективность полученных композиций в отношении патогенной микрофлоры при обработке семян яровой пшеницы и ячменя, в подавлении развития обыкновенной корневой гнили, а также отсутствие ретардантного эффекта и положительное влияние на продуктивность этих культур. Кроме того, композиции позволяют вдвое снизить норму расхода ТБК.

Ключевые слова: тебуконазол, механохимия, полисахариды, сапонины, комплексы включения, супрамолекулярные системы, фунгицидные композиции, биологическая эффективность, продуктивность

ВВЕДЕНИЕ

Основу современного ассортимента средств химической защиты растений в зернопроизводстве РФ составляют азолсодержащие системные фунгициды – тебуконазол (ТБК), трифеноконазол, диникоконазол, ципроконазол, дифеноконазол и др. [1]. Их препаративные формы постоянно совершенствуются [2, 3]. Указанные производные триазола могут влиять на биохимические и физиологические функ-

ции растений, оказывая как ретардантный, так и стимулирующий эффекты [4]. Так, тебуконазолсодержащие препараты способны увеличивать содержание абсцизовой кислоты в растениях пшеницы, повышая их адаптацию к низким температурам, что особенно актуально для сибирского региона [5]. С другой стороны, ретардантный эффект триазолов, усиливающийся при неблагоприятных условиях роста и развития растений, может приводить к снижению полевой всхожести хлебных зла-

ков на 25–30 % [6]. В этой связи усилия исследователей направлены на нейтрализацию токсического эффекта фунгицидов для злаковых растений и одновременно на усиление их биологической эффективности против возбудителей болезней. Важную, если не определяющую, роль в развитии этих направлений должны играть нанотехнологические принципы создания новых рецептур.

Ранее было установлено [7], что фитосанитарный эффект тиабендазол-тебуконазоловых препаратов в борьбе с возбудителями обыкновенной корневой гнили можно повысить с помощью биогенных наночастиц гидроксида железа, улучшающих их фунгицидные свойства. Усиливают эффект обработки семян фунгицидом биогенные наночастицы ферригидрида, допированные алюминием и кобальтом, и снижают – наночастицы чистого ферригидрида [8]. Внесение наночастиц гидроксида железа статистически значимо уменьшает ингибирующий эффект фунгицида в отношении проростков, что проявляется в увеличении всхожести семян, сухой массы проростков, длины надземной части, корневой системы и общей длины проростков. Максимальный анти-токсический эффект наночастиц проявляется в отношении корневой системы проростков [9].

В этом плане перспективной и актуальной представляется разработка полифункциональных протравителей семян на основе супрамолекулярных систем, носителей молекул протравителей, – межмолекулярных образований типа “гость–хозяин”, где структурообразующими веществами выступают высокомолекулярные природные соединения или их самоассоциаты. Учитывая термолабильность использованных компонентов, отсутствие удобных растворителей, одновременно растворяющих все вещества (компоненты композиций), а также недостаточную химическую стабильность компонентов в традиционных жидкофазных технологических процессах, целесообразно применение твердофазной механохимической технологии получения твердых дисперсных систем (ТД) компонентов. При растворении они образуют искомые супрамолекулярные системы, обеспечивающие повышенную растворимость, абсорбцию действующих веществ и общее повышение их биологической активности [10]. Процесс механохимической обработки сме-

си твердых веществ чаще всего проводится в шаровых мельницах и при необходимости может быть многократно масштабирован [11, 12].

К числу перспективных “вспомогательных” веществ, по нашему мнению, относятся растительные полисахариды [13]. Помимо формирования межмолекулярных комплексов, они обладают полезными функциями удерживания влаги и ускорения запуска физиолого-биохимических процессов, способствующих началу роста зародыша семени, а в комплексе с биопрепаратами – повышению всхожести и устойчивости ростков к фитопатогенам [14]. Другие перспективные вспомогательные вещества, по нашему мнению, – глицирризиновая кислота и ее соли [15], содержащиеся в значительных количествах (до 24 %) в корнях солодки уральской, широко произрастающей в восточной части РФ [16, 17]. Корни и корневища солодки содержат следы эфирного масла, витамины, белки, горькие (до 4 %) и смолистые (3–4 %) вещества, липиды (около 4 %), полисахариды (4–6 % пектиновых веществ и крахмал), моносахариды и дисахариды (всего до 20 %), а также более значимые с фармакологической точки зрения флавоноиды (3–4 %) и тритерпеновые сапонины – глицирризиновую кислоту (около 20 %). Наряду с полисахаридом арабиногалактаном, запасы этих растительных веществ в РФ практически не ограничены.

Фактически, направление по созданию супрамолекулярных систем, содержащих молекулы биологически активных фунгицидных веществ, близко к научному направлению по конструированию так называемых систем доставки лекарственных молекул, широко используемых в фармацевтической химии и известных как DrugDeliverySystems. Часть коллектива авторов настоящей работы на протяжении ряда лет проводит исследования в этом направлении. Достигнутые результаты позволяют многократно уменьшить действующие дозы лекарственных препаратов при сохранении эффективности их действия, а также снизить их токсические воздействия [18, 19]. Физиологический механизм таких эффектов заключается в увеличении водорастворимости, мембранной абсорбции и улучшении фармакокинетических характеристик [20].

Аналогичный подход мы применили для создания нанофунгицидных препаратов на основе супрамолекулярных систем, формируемых растительными органическими веществами (природным сапонином) глицирризином и полисахаридом арабиногалактаном и включающих молекулы ТБК как действующего вещества [21, 22].

Цель настоящей работы – углубленные физико-химические и биофизические исследования современными структурными и спектральными методами межмолекулярных взаимодействий веществ, входящих в композиции, в твердых фазах и водных растворах, способности к мембранной проницаемости ТБК на искусственных мембранах, а также проведение биофизических экспериментов по оценке проникновения действующего вещества во внутренний объем зерна и последующая корреляция с результатами биологических исследований действия композиций на злаковых культурах. На начальном этапе работ было важно понять механизмы изменения биологического действия создаваемых композиций; в первой части исследований мы использовали чистые промышленно выпускаемые вещества с высокой стоимостью и в дозировках, зачастую отличающихся от применяемых в сельском хозяйстве, чтобы исключить неоднозначности в интерпретации экспериментальных данных и обосновать критерии создания композиций с улучшенными характеристиками. На заключительном этапе экспериментов мы использовали дешевое вспомогательное вещество – сухой экстракт корней солодки (ЭС), производящийся в Сибирском регионе и содержащий в качестве основных компонентов поли- и моносахариды и глицирризиновую кислоту. Помимо дешевизны и доступности, ЭС также обладает ценными свойствами стимулятора ростовых процессов растений [23], а его компоненты демонстрируют противовирусную активность [16, 17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические исследования

В состав разрабатываемых протравителей входили: тебуконазол (ТБК) (Shenzhen

Sunrising Industry Co., Ltd. КНР), содержание основного вещества >98.0 %; глицирризиновая кислота (ГК) (Shaanxi Pioneer Biotech Co., Ltd, КНР), >98.14 %; динатриевая соль ГК ($\text{Na}_2\text{ГК}$) (Shaanx Pioneer Biotech Co., Ltd, КНР), >91.14 %; арабиногалактан (АГ) с молекулярной массой ~15 кДа, выделенный из древесины лиственниц *Larix sibirica* Ledeb. и *Larix gmelinii* Rupr. (ОАО “Аметис”, Россия), >97 %; сухой экстракт корня солодки уральской *Glycyrrhiza uralense* Fisch. (ООО “Вистерра”, Россия), массовая доля ГК 20–25 %.

Совместную механохимическую обработку ТБК и вспомогательных веществ в массовых соотношениях ТБК/вспомогательное вещество, равных 1 : 5, 1 : 10 и 1 : 20, проводили в условиях, описанных нами ранее [14]. Продолжительность обработки составляла 12 ч, пробы отбирали через каждые 2 ч.

Полученные композиции анализировали методом ВЭЖХ на содержание действующего вещества (ТБК) и его растворимость в воде из полученных композиций, а также методами гель-проникающей хроматографии, динамической спектроскопии ^1H ЯМР (^1H ЯМР-спектры в растворах D_2O регистрировались на спектрометре ЯМР AVHD-500X Bruker BioSpin AG), гранулометрического, рентгенофазового и термического анализа по методикам, описанным в [21]. Оптимальное время механохимической обработки установлено по критериям максимальной водорастворимости ТБК при условии, что его содержание в полученной композиции оставалось практически неизменным (не менее 98 мас. % от начального).

Также определялась степень абсорбции ТБК во внутренний объем обработанного зерна и скорость его трансмембранного переноса на модельных мембранах.

Концентрацию ТБК в растворе определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1200 с колонкой Zorbax Eclipse XDB-C18, размер 4.6×50 мм; температура колонки 30 °С; диодно-матричный детектор. В качестве элюента применяли систему “ацетонитрил – вода” (1 : 1), скорость потока 1 мл/мин, объем пробы 5 мкл, детектирование на длине волны 220 нм. Концентрации ТБК определяли относительно его специально приготовленного раствора в этаноле.

Для определения содержания ТБК полученные композиции растворяли в этаноле, растворы анализировали.

Исследования фазовой растворимости проводили по методу, описанному Higuchi and Connors (Higuchi and Connors, 1965). Навески механически обработанных композиций с наибольшей растворимостью ТБК помещали в плоскодонную колбу, добавляли 10 мл дистиллированной воды и перемешивали при температуре 30 °С в течение 1 ч. После достижения равновесия суспензии центрифугировали ($12\,000\text{ мин}^{-1}$) в течение 10 мин, затем полученные супернатанты пропускали через бумажный фильтр. Концентрацию ТБК в фильтрате определяли с помощью ВЭЖХ по общей методике, описанной в [22]. Диаграмму фазовой растворимости строили с использованием общей молярной концентрации комплексообразователей (ось X) и общей молярной концентрации ТБК (ось Y).

Измерение трансмембранной проницаемости на искусственных мембранах производилось методом РАМРА, который используется для предсказания проницаемости биологически активных веществ через клеточные мембраны [24]. Для проведения анализов использовались специальные 12-позиционные ячейки Transwell с поликарбонатной мембраной диаметром 12 мм, размерами пор 0.4 мкм и площадью 1.12 см^2 (Corning Inc., арт. 3401) по методике [25]. В донорную ячейку помещали исследуемый образец – навеску исследуемого материала (в пересчете на ТБК 0.002 г) – в 0.5 мл дистиллированной воды, в “акцепторную” ячейку помещали 1.5 мл воды. Сборку из указанных ячеек инкубировали в орбитальном шейкере при 37 °С. Через определенные интервалы времени отбирали по 1 мл раствора из акцепторной ячейки, замещая его равным количеством воды. Концентрация ТБК в отобранных растворах измерялась методом ВЭЖХ по ранее указанной методике.

Определение проникновения ТБК во внутренний объем зерна. Воздушно-сухое зерно пшеницы (сорт Омская 36) обрабатывалось 5 см^3 водной суспензии полученных композиций, а также ТБК в расчете 0.03 г действующего вещества (ТБК) на 100 г зерна. Суспензию смешивали с зерном в течение 1 ч в ба-

рабате валковой мельницы ВМ-1 (скорость привода 342 об/мин), без загрузки мелющих тел. Обработанное зерно проращивалось в течение 3 сут на увлажненной фильтровальной бумаге при 25 °С, вместе с ростками высушивалось до постоянной массы в вакуумном шкафу при 60 °С. Далее несколькими порциями этанола смывали ТБК, не проникший в объем зерна (зерно вместе с ростками) и оставшийся на его поверхности, до исчезновения пика ТБК в хроматограммах ВЭЖХ. Затем зерно сушилось в течение 24 ч в вакуумном шкафу при 60 °С и измельчалось в мельнице ударного типа (кофемолке). К навеске полученного порошка добавляли известное количество этанола, смесь перемешивали в течение 20 мин и пропускали через бумажный фильтр. Концентрацию ТБК в полученном растворе определяли методом ВЭЖХ и производили расчет массы ТБК, содержащегося в 100 г сухого зерна. Влажность исходного зерна, определенная по потере массы при высушивании до постоянной массы (60 °С в вакууме), составляла 9 мас. %.

Биологические испытания

Для оценки эффективности действия протравителей проведены лабораторные и полевые эксперименты. Биоиспытания композиции ТБК с АГ осуществляли на пшенице сорта Новосибирская 29; композиций ТБК с ГК и $\text{Na}_2\text{ГК}$ – на пшенице сорта Омская 36 и яровом ячмене Ача; композиций ТБК и ЭС – на пшенице сорта Омская 36. Для определения уровня оздоровления посевного материала композициями семена помещали на увлажненную фильтровальную бумагу [26]. Лабораторные опыты включали три варианта, в каждом из которых был контрольный опыт (без обработки фунгицидом). В первом варианте семена обрабатывали ТБК/АГ 1/5 с нормой расхода 0.3 кг/т семян. Во втором варианте семена обработаны композицией ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 1/5 в норме 0.3 и 0.1 кг/т (ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.3 и ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.1 соответственно), а также композицией ТБК/ГК 1/5 в норме 0.3 и 0.1 кг/т (ТБК/ГК 0.3 и ТБК/ГК 0.1 соответственно), расход ТБК 0.017 кг/т. Третий ва-

риант помимо контрольного опыта включал обработку ТБК/ЭС 1/10, 0.5 кг/т.

В качестве химического эталона использовали фунгицид-протравитель фирмы Bayer Раксил, КС (ТБК, 60 г/л) с нормой расхода 0.5 л/т семян.

Обработку препаратами проводили за 24 ч до закладки опыта. Растворы готовили из расчета расхода воды, применяемого в производственных условиях (10 л/т).

Первый полевой опыт закладывали по следующей схеме: 1) контроль (без обработки семян фунгицидом); 2) эталон (перед посевом семена обработаны препаратом Раксил в норме 0.5 л/т); 3) обработка композицией ТБК/АГ/ПАВ в норме 0.3 кг/т. Схема второго опыта включала: 1) контроль (без обработки семян фунгицидом); 2) эталон (перед посевом семена обработаны препаратом Раксил, в норме 0.5 л/т); 3, 4) обработку семян перед посевом композицией ТБК/Na₂ГК 1/5 в норме 0.3 и 0.1 кг/т ((ТБК/Na₂ГК 0.3 и ТБК/Na₂ГК 0.1 соответственно). В третьем опыте были следующие варианты: 1) контроль; 2) эталон (перед посевом семена обработаны препаратом Раксил, в норме 0.5 л/т); 3) обработка семян перед посевом ТБК/ЭС 1/10, в норме 0.5 кг/т.

Опыт размещали по паровому предшественнику. Повторность опыта четырехкратная. Площадь делянки – 20–25 м², размещение – систематическое. Протравливание проводилось с увлажнением 10 л/т семян. Уборка урожая – прямым комбайнированием. Урожайность приводилась к стандартной влажности и чистоте согласно ГОСТ 1386.5–93 и ГОСТ 1386–81. Учет густоты стояния, продуктивной кустистости растений, отбор снопов для анализа структуры продуктивности проводили непосредственно перед уборкой культур [27]. Развитие и распространенность обыкновенной корневой гнили учитывали согласно методике [28], наличие росторегулирующих эффектов – в фазах 3-го и 5-го листьев.

Математическую обработку данных полевых и лабораторных экспериментов осуществляли с помощью пакета прикладных программ “СНЕДЕКОФ” [29] и Statistica 6.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обоснование оптимальных условий получения композиций протравителей

По совокупности характеристик максимального повышения растворимости и стабильности ТБК выбраны наилучшие составы и условия их получения для дальнейших физико-химических и биологических исследований:

1. ТБК/АГ, массовые соотношения 1/10, время мехобработки 6 ч, увеличение водорастворимости ТБК – 3 раза;
2. ТБК/Na₂ГК 1/5, 6 ч, 2.9 раза;
3. ТБК/ГК 1/5, 4 ч, 34 раза;
4. ТБК/ЭС 1/10, 24 ч, 15.2 раза.

Физико-химические исследования

Твердые фазы композиций протравителей. На всех рентгенограммах РФА смесей ТБК и вспомогательных веществ наблюдаются характерные рефлексы кристаллической фазы ТБК. Их интенсивность уменьшается в результате механохимической обработки, однако заметно наличие остаточной кристаллической фазы. В термограммах ДСК смесей ТБК и вспомогательных веществ также наблюдаются характерные эндотермические пики плавления кристаллической фазы ТБК, площади которых уменьшаются после механохимической обработки в 3–10 раз, однако фиксируется и остаточная кристаллическая фаза. Термограммы и рентгенограммы вспомогательных веществ не указывают на выраженные тепловые эффекты фазовых переходов, свидетельствуя об их аморфном состоянии и отсутствии кристаллической структуры.

Согласно данным СЭМ, при механохимической обработке кристаллические частицы ТБК и арабиногалактана (ГК и Na₂ГК) разрушаются, формируются полидисперсные порошки, в основном состоящие из частиц неправильной формы (размером 5–20 мкм) и их агрегатов.

Растворы композиций протравителей. Данные гранулометрического состава суспензий ТБК и его композиций приведены на рис. 1. Видно, что субстанция ТБК (см. рис. 1, а) представляет собой полидисперсный порошок с размерами частиц 1–262 мкм. Распределение

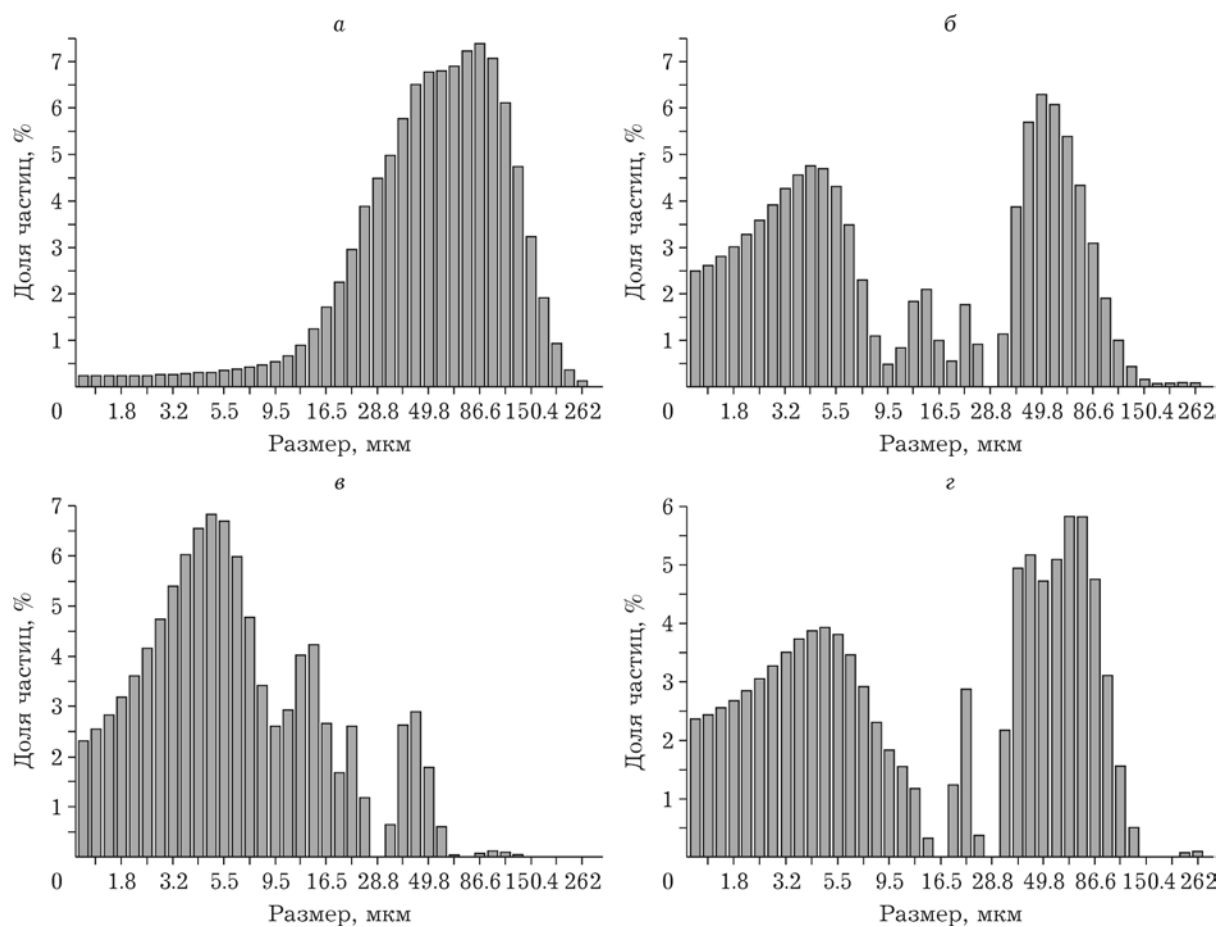


Рис. 1. Гранулометрический состав: а – суспензии субстанции ТБК, б – осадка дисперсии ТБК/АГ 1/10, м/о, 6 ч, в – суспензии композиции ТБК/ГК 1/5, м/о, 4 ч, г – осадка дисперсии ТБК/Na₂ГК 1/5, м/о, 6 ч.

по размерам носит мономодальный характер с максимумом в области 60 мкм, при этом 80 % массы образца приходится на интервал размеров частиц 20–135 мкм.

В результате механохимической обработки (м/о) с вспомогательными веществами распределение по размерам принимает явно бимодальный характер с приблизительными максимумами 3–5 и 50–60 мкм. Наиболее вероятно, что крупная фракция представляет собой исходные неизмельченные частицы ТБК. По-видимому, именно они являются “остатками” кристаллической фазы ТБК, проявляющейся в рентгенограммах РФА и на термограммах ДСК. Происхождение мелкой фракции требует обсуждения, поскольку при простом механическом измельчении твердых частиц в данных условиях гранулометрическая “картина” должна выглядеть иначе: постепенное увеличение доли мелких фракций и сдвиг

максимума распределения в сторону малых размеров. Такое явление имеет место при механической обработке субстанции ТБК без комплексобразующих добавок [30]. Наблюдаемая нами картина свидетельствует о другом механизме возникновения мелких фракций. По нашему мнению, микронные и субмикронные частицы образуются в результате цикла образования водной суспензии: твердая композиция > пересыщенный водный раствор > выпадение осадка. При этом пересыщенный раствор образуется за счет растворения ТБК в виде сформированных в твердых фазах межмолекулярных комплексов при механохимическом воздействии и растворении его аморфной фазы. Отметим, что массовая доля этих мелких фракций составляет 50–70 %, что близко к нашей оценке потери степени кристалличности по данным рентгеноструктурного и термического анализа. Также стоит отметить, что

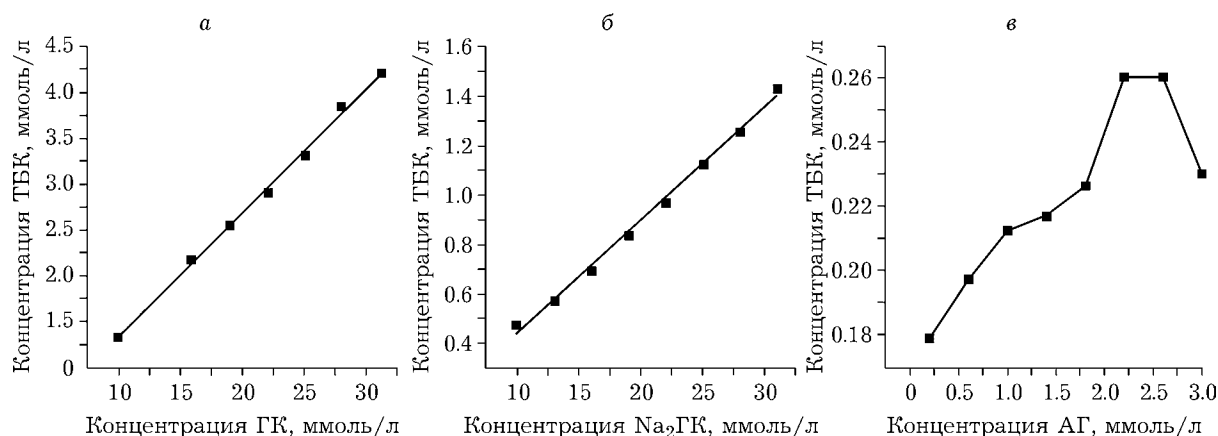


Рис. 2. Фазовые диаграммы растворимости комплексов ТБК/ГК 1/5 (а), ТБК/Na₂ГК 1/5 (б) и ТБК/АГ 1/10 (в) в водных растворах при 30 °С.

мелкодисперсная фракция способствует увеличению биологической активности веществ благодаря ускоренному растворению и повышенной растворимости, а это говорит о преимуществе используемого нами метода.

Для определения стехиометрии и термодинамических параметров механохимически полученных комплексов при температуре 30 °С исследованы фазовые диаграммы. В случае ГК и ее соли они представляют собой диаграммы АL-типа (рис. 2), предполагающего формирование комплекса с молекулярным соотношением ТБК/мицелла Na₂ГК (ГК) = 1/1: ТБК + мицелла ГК ↔ [ТБК/мицелла ГК]

Таким образом, в исследуемых растворах мицеллы Na₂ГК (ГК) представляют собой как бы единую молекулу с фиксированной структурой. Учитывая очень узкое молекулярно-массовое распределение мицелл в исследуемом диапазоне концентраций, это предположение может быть обоснованным. Константа равновесия (K_c) этой системы рассчитана по формуле

$$K_c = \text{Slope}/S_0(1 - \text{Slope}) \quad (1)$$

химический потенциал образования ΔG определяли как

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2)$$

Учитывая очень низкую растворимость ТБК в воде (0.097 ммоль/л), вместо расчетных значений S_0 , полученных из диаграмм растворимостей по методу наименьших квадратов и имеющих значимые величины ошибок, мы приняли физико-химически обоснованную

и экспериментально определенную равновесную растворимость ТБК, равную 0.097 ммоль/л. В табл. 1 приведены полученные термодинамические параметры: константа стабильности супрамолекулярных комплексов (K_c) и химический потенциал их образования (ΔG). В случае АГ полученные фазовые диаграммы имеют более сложный вид, вероятно, в связи с изменением стехиометрии комплексообразования при разных концентрациях раствора, поэтому рассчитать термодинамические параметры K_c и ΔG невозможно.

Образование межмолекулярных комплексов ТБК с молекулами вспомогательных веществ подтверждено также методом динамической ¹H ЯМР-спектроскопии. Известно, что времена спин-спиновой T_2 релаксации очень чувствительны к межмолекулярному взаимодействию и к диффузионной подвижности молекул [31]. Это обусловлено изменением времени вращательной переориентации молекул в комплексе или в случае попадания молекул ТБК в мицеллы ГК за счет замедления диффузии. Типичные значения T_2 для молекул

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические параметры комплексообразования

Комплекс	K_c , моль/л	ΔG , кДж/моль
ТБК/ГК 1/5	1611±38	-18.60±0.06
ТБК/Na ₂ ГК 1/5	492±14	-15.62±0.07

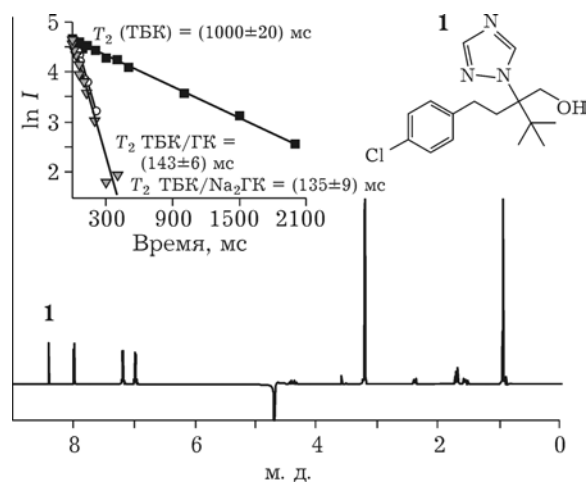


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр ТБК в 20 % растворе метанола в воде. Цифрой 1 помечены протоны, для которых измерялись времена релаксации T_2 ; на врезке приведены кинетики спада сигнала эха и времена релаксации ^1H -протонов ТБК в растворе D_2O для чистого ТБК и его комплексов (1 : 10) с АГ и динатриевой солью ГК.

в растворе 0.5–5 с, а в комплексе с АГ или ГК 0.05–0.2 с [32]. В общем случае в эксперименте может наблюдаться би- или моноэкспоненциальная кинетика спада сигнала эха в зависимости от скорости “обмена” между комплексом и раствором. В работе измерены времена релаксации ароматических протонов ТБК и его композиций (ТБК/АГ 1/10, ТБК/

ГК 1/10, ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 1/10), полученных механохимическим способом, в водном растворе при концентрации ТБК, равной 1 ммоль/л. На рис. 3 приведены кинетики спада сигнала ЯМР и рассчитанные по ним времена релаксации протонов ТБК в свободном виде и в комплексе с АГ и солью ГК. Время релаксации ТБК в растворе ГК еще более короткое, менее 10 мс, что указывает на полное включение ТБК в мицеллы. Все измеренные кинетики описываются моноэкспоненциальной зависимостью, что означает наличие “быстрого” обмена молекулами “гостя” между комплексом и раствором. Как видно из рис. 3, кинетики спада сигнала эха протонов ТБК существенно укорачиваются в растворах исследуемых композиций по сравнению с чистым водным раствором ТБК, а это подтверждает образование межмолекулярных комплексов в случае композиций с АГ или включение молекул ТБК в мицеллы, образованные ГК или ее натриевой солью.

Дополнительно методом ЯМР проанализирован водный раствор экстракта солодки. На рис. 4 приведен ^1H ЯМР-спектр 1 % водного раствора сухого экстракта после центрифугирования и удаления нерастворившегося осадка. Сравнение его со спектром раствора чистой ГК позволило определить содержание ГК в экстракте – 25 %.

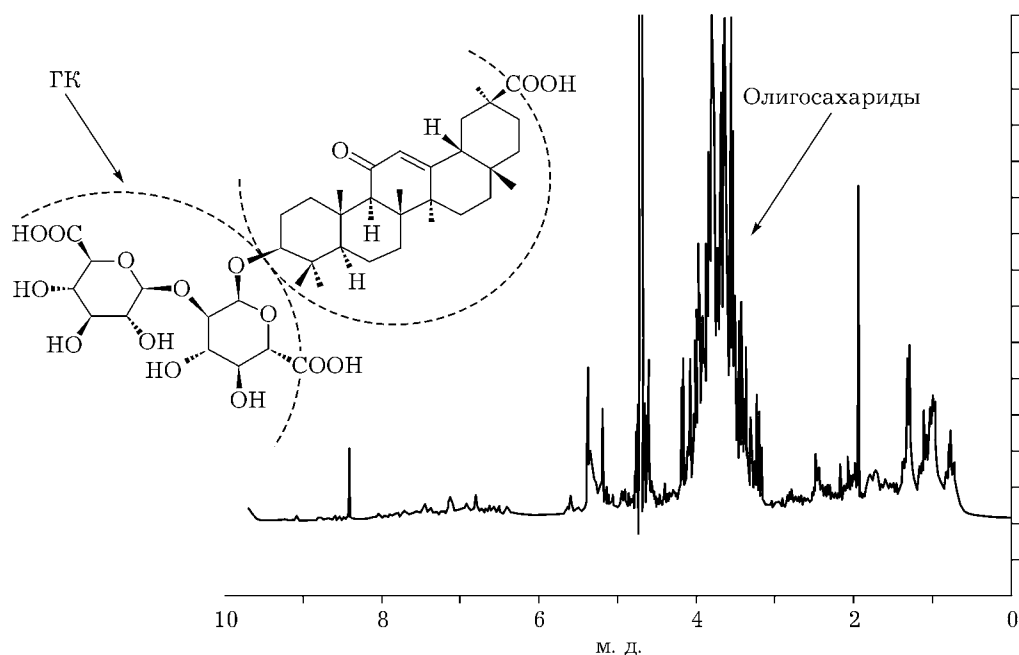


Рис. 4. ^1H ЯМР-спектр 1 % водного раствора экстракта солодки.

Помимо сигналов ГК основные составляющие спектра ЯМР экстракта солодки – полисахариды и олигосахариды (сигналы в диапазоне 3.2–4.2 м. д.). Измерение времени релаксации T_2 протонов ГК в растворе экстракта (45 мс) указывает, что ГК находится в агрегированном (мицеллярном) состоянии.

Далее было изучено образование комплексов ТБК с ГК из экстракта корня солодки при растворении механоактивированной смеси ТБК и порошка экстракта в воде в соотношении 1 : 5 и 1 : 10. Образование ассоциатов доказано по уменьшению времени спин-спиновой релаксации протонов ТБК. Полученные значения характерны для молекул, включенных в мицеллы ГК, и совпадают со временем релаксации самой молекулы ГК в мицелле.

Для исследования структуры водных растворов композиций применен метод гель-фильтрационной хроматографии по методике, описанной в экспериментальной части. Во всех случаях в хроматограммах водных растворов композиций ТБК с ГК, $\text{Na}_2\text{ГК}$ наблюдались пики высокомолекулярных образований (мицелл) массой 60–100 кДа (при этом ММ ГК составляет 837 Да).

Пики низкомолекулярного соединения (ТБК) не обнаружены, что, наряду с данными об увеличении растворимости ТБК, свидетельствует о включении молекул ТБК в мицеллы. Такой физико-химический механизм повышения водорастворимости продемонстрирован нами ранее на примере лекарственных веществ [12]. В случае композиций, содержащих АГ, в гель-хроматограммах имеется един-

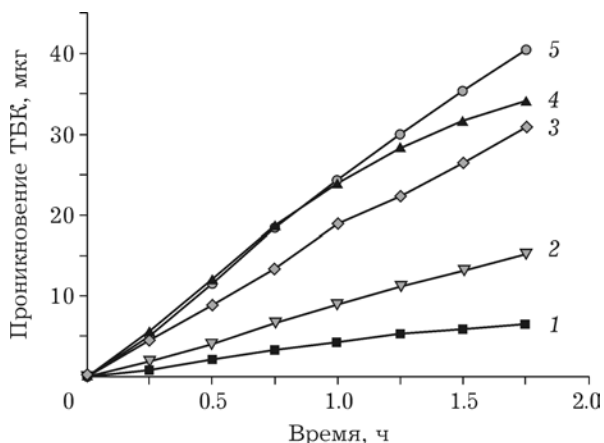


Рис. 5. Динамика переноса ТБК из его композиций через искусственную мембрану – пористый поликарбонат/гексадекан. 1 – исходный ТБК, 2 – ТБК/ГК 1/5, м/о, 3 – ТБК/ЭС 1/10, м/о, 4 – ТБК/Na₂ГК 1/5, м/о, 5 – ТБК/АГ 1/10, м/о.

ственный пик с расчетной молекулярной массой 14.5–15.0 кДа, соответствующий его макромолекуле. Этот факт указывает на отсутствие механодеструкции этого полисахарида и, вероятно, свидетельствует о связывании молекул ТБК с макромолекулами АГ в межмолекулярный комплекс.

На рис. 5 приведены результаты измерений трансмембранного переноса по методу РАМРА. Видно, что скорость диффузии/переноса молекул ТБК существенно возрастает в случае его композиций с АГ, $\text{Na}_2\text{ГК}$ и ГК, ЭС по сравнению с исходной субстанцией ТБК. При этом перенос из композиций ТБК с АГ и $\text{Na}_2\text{ГК}$ выше, чем из композиции ТБК/ГК, что находится в обратном соотношении с увели-

ТАБЛИЦА 2

Абсорбция молекул ТБК с поверхности пророщенного (3 сут) зерна в его внутренний объем

Композиция	Обработано ТБК, мг/100 г зерна (расчет)	Контроль* ТБК, мг/100 г зерна	Смыв ТБК, мг/100 г зерна	На бумаге ТБК, мг/100 г зерна	В зерне ТБК, мг/100 г зерна	Сумма обнаруженного ТБК, мг/100 г зерна
ТБК	32	31	18	5	5	28
ТБК/Na ₂ ГК 1/5	31	31	15	4	10	29
ТБК/ГК 1/5	30	30	17	3	11	31
ТБК/АГ 1/10	31	29	21	2	9	32
Раксил	30	28	14	2	13	29

* Смыв с обработанного непророщенного зерна.

чением растворимости из указанных композиций. Такое противоречие, по-видимому, обусловлено спецификой взаимодействия “избытка” не нейтрализованной ГК (вспомогательного вещества) с материалом искусственной мембраны.

В табл. 2 приведены результаты исследований переноса абсорбции ТБК с поверхности зерна в его внутренний объем после обработки суспензиями ТБК и полученных композиций, а также препаратом Раксил, взятых в равных дозах по ТБК.

Достоверность измерений подтверждается кумулятивными данными обнаруженного общего количества ТБК и его фактическим совпадением (в пределах точности эксперимента) с внесенным при обработке зерна (см. табл. 2). При этом проникновение ТБК в объем зерна из немодифицированной суспензии субстанции ТБК достоверно практически вдвое ниже, чем из полученных композиций протравителей и эталонного препарата Раксил. Эти препараты демонстрируют приблизительно равную эффективность абсорбции, что доказывает правильность разрабатываемого подхода к созданию инновационных протравителей на основе супрамолекулярных “носителей” биологически активных молекул, в нашем случае – ТБК.

Биологические испытания

Изучение эффективности тебуконазолсодержащих композиций на естественно инфицированном семенном материале показало их активность против возбудителей обыкновенной корневой гнили яровой мягкой пшеницы, и в первую очередь, против основного возбудителя – *Bipolaris sorokiniana* Shoem. В лабораторных опытах при зараженности семян яровой пшеницы сорта Новосибирская 29 *B. sorokiniana* на уровне 20.9 % композиция ТБК/АГ подавляла развитие патогена на 100 %, как и Раксил. Биологическая эффективность композиции против грибов рода *Fusarium* составила 94.9 %, коммерческого протравителя – 79.8 %. Развитие *Alternaria* spp. оба препарата также подавили на 100 %.

В ходе наблюдений за динамикой всхожести семян выявлен положительный эффект применения препарата ТБК/АГ на самых ранних этапах роста: через 3 сут в этом варианте зафиксировано максимальное (16.3 %) число всходов, превышающее контроль (11.3 %) и вариант с Раксилем (6.2 %) в 1.4 и 2.6 раза соответственно. По завершении эксперимента в вариантах ТБК/АГ и Раксил сформировалось сопоставимое и значимое (95 %) количество растений, чем в контроле (90 %).



Рис. 6. Ответная реакция растений пшеницы на обработку семян: а – контроль; б – Раксил КС, 0,5 л/т; в – ТБК/АГ/ПАВ, 1/5/1, 0,3 кг/т (лабораторный эксперимент, метод рулонов, 2014 г.).

Для улучшения технологических параметров (смачиваемость, стабильность рабочей суспензии, адгезии суспензии препарата к поверхности зерна) в состав композиции ТБК/АГ включены плоды *Sapindus trifoliatus*, содержащие сапонины – природные ПАВ [30]. При обработке семян пшеницы ТБК/АГ/ПАВ формировались проростки с лучшими, чем в контроле, показателями роста (рис. 6), увеличилась длина корешков ((14.08±0.11) см против (9.58±0.84) в контроле и (13.95±0.16) см в варианте с Раксиллом) и воздушно-сухая биомасса ((10.57±0.63) против (8.53±1.71) и (9.75±0.62) г/растение в контроле и в варианте с Раксиллом соответственно). Высота ростка ((10.56±0.17) см) в варианте с обработкой ТБК/АГ/ПАВ не отличалась от таковой в варианте с Раксиллом ((10.57±0.14) см) и превышала контроль на 11 % ((9.51±0.80) см)). Ростки формировались более выровненные, чем в контроле. Это подтверждает и показатель биомассы одного ростка, сформировавшегося из обработанных ТБК/АГ/ПАВ зерновок, значение которого изменялось в значительно меньшей степени, чем из необработанных (9.39–11.30 против 5.26–15.65 мг).

Высокая эффективность протравливания семян ТБК/АГ/ПАВ в ограничении поражения растений пшеницы обыкновенной корневой гнилью подтверждена в полевых условиях. На первых этапах органогенеза препарат оказывал оздоравливающее действие на пер-

вичные корни, колеоптиле и влагалища прикорневых листьев. Его эффективность в подавлении развития и распространенности болезни достигала 74.1 и 71.1 % (первичные корни); 86.1 и 85.7 % (колеоптиле) и 100 % (влагалище прикорневых листьев). Эффективность препарата ТБК/АГ/ПАВ в ограничении развития и распространенности обыкновенной корневой гнили прослеживалась вплоть до фазы молочной спелости пшеницы. К этой фазе развития растения, выросшие из обработанных композицией семян, оказались более высокорослыми (на 4.2 %), имели большую (на 8.9 %) биомассу надземной части и сильнее (на 4.8 %) кустились (табл. 3). По всем показателям, характеризующим структуру колоса, опытный вариант достоверно отличался от контроля. Несколько в меньшей степени от применения препарата ТБК/АГ/ПАВ зависел процесс формирования колоса, длина и число колосков которого возросли на 3.2 и 3.8 % соответственно. Аналогичный рост (на 3.8 %) получен и по показателю “масса 1000 зерен”. Заметно лучший эффект от применения препарата ТБК/АГ/ПАВ в полевых условиях выявлен при анализе данных озерненности и зерновой продуктивности главного колоса. Число зерен и их масса увеличились на 7.8 и 10.8 % (контроль – 21.2 шт. и 0.789 г) соответственно. Сбор зерна в опытном варианте (1.62 т/га) превысил контроль и эталонный вариант.

ТАБЛИЦА 3

Влияние препарата ТБК/АГ/ПАВ 1/5/1 (ТБК – 14 %) на структуру продуктивности и урожайность яровой мягкой пшеницы Новосибирская 29

Вариант	Контроль	Раксил	ТБК/АГ/ПАВ 1/5/1 (ТБК – 14 %)	НСР ₀₅
Высота растений, см	61.9	63.5	64.6	0.50
Число стеблей/растение, шт.	1.19	1.21	1.25	0.01
Длина колоса, см	6.98	7.02	7.21	0.08
Число колосков в главном колосе, шт.	12.7	12.9	13.2	0.13
Число зерен в главном колосе, шт.	21.2	21.1	23.0	0.66
Масса зерна с главного колоса, г	0.79	0.78	0.89	0.01
Масса 1000 зерен, г	38.5	38.2	40.0	1.16
Урожайность, т/га	1.53	1.55	1.62	0.07

Примечание. ПАВ (плоды *Sapindus trifoliatus*) добавляли для лучшей адгезии суспензий протравителей к поверхности зерна. В последующих экспериментах добавление ПАВ не требовалось, так как производные глицирризи-на обладают амфифильными свойствами и сами выступают в качестве ПАВ.

В лабораторных опытах обнаружено, что композиции ТБК с ГК и $\text{Na}_2\text{ГК}$ так же достаточно активны против возбудителей обыкновенной корневой гнили яровой мягкой пшеницы, обеспечивая 100 % эффективность. Уровень ингибирования фузариозной инфекции на семенах пшеницы определяли состав и норма расхода композиций: ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.3 подавлял возбудителя полностью, а ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.1 – на 70 % (зараженность семян в контроле 6.4 %). При обработке ТБК/ГК обе дозировки обеспечивали 100 % эффективность. На зерновках ячменя ТБК/ГК в обеих нормах расхода не подавлял рост грибов *Fusarium* spp. Зависимость фитосанитарного действия от состава и нормы расхода композиций прослеживалась и в отношении грибов *Alternaria* spp. Их развитие на семенах пшеницы успешнее контролировали комплексы ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.1 (биологическая эффективность 71.1 %) и ТБК/ГК (биологическая эффективность 71.8 и 74.4 % при нормах расхода 0.1 и 0.3 кг/т соответственно). На ячмене протравливание семян ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ в нормах 0.3 и 0.1 кг/т подавляло *Alternaria* spp. на 50.9 и 29.4 % соответственно. В случае протравливания зерновок ячменя ТБК/ГК биологическая эффективность не зависела от нормы расхода: *Alternaria* spp. контролировалась на 45.1 и 50.9 % при дозах 0.3 и 0.1 кг/т соответственно.

Лабораторная всхожесть семян пшеницы была максимальной (94.8 %, эталон – 68.9 %) при обработке семян ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.3. При использо-

вании ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.1 она составила 84.8 %, ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.3 – 83.3 %, ТБК/ГК 0.1 – 90.6 % (рис. 7).

Из зерновок пшеницы, обработанных композициями, формировались растения с более коротким главным корнем, но большей биомассой корней. Положительная тенденция прослеживалась во всех вариантах применения композиций. Максимальная масса корней одного растения получена при обработке семян пшеницы ТБК/ГК 0.3 (на 26.7 % выше, чем в контроле). По сравнению с эталоном, где высота ростка пшеницы достигала 14.0 см, комплекс ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ способствовал ее увеличению на 20–22 %. Биомасса ростков пшеницы была на уровне чистого контроля и превосходила таковую для эталона (15.0 мг) в 1.2 раза. Аналогичный эффект при применении комплекса ТБК/ГК наблюдали только в норме 0.1 кг/т. Ростки ячменя, сформировавшиеся из зерновок, обработанных ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.1, были на 27 % выше. О преимуществе применения комплекса ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ на ячмене свидетельствует показатель биомассы ростков, который с 17.4 мг в эталоне возрастал на 7.4 и 16 % соответственно при нормах 0.3 и 0.1 кг/т.

Эффективность протравливания семян пшеницы композицией ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 0.3 по развитию и распространенности обыкновенной корневой гнили составила 83.2 и 73.9 % соответственно и превысила эталон (76.6 и 67.9 % соответственно); в контроле индекс развития болезни равен 32.1 %, распространенность болезни – 83.3 %. С уменьшением нормы расхо-



Рис. 7. Эффективность обработки семян яровой мягкой пшеницы композицией ТБК/ $\text{Na}_2\text{ГК}$ 1/5, лабораторный опыт, метод рулонов, 2016 г.

да ТБК/Na₂ГК эффективность протравливания снижалась до 76.6 и 49.9 % соответственно. К фазе трубкования фитосанитарный эффект в варианте ТБК/Na₂ГК 0.3 ослабевал в 2.7 раза, но по-прежнему лучше контролировал развитие обыкновенной корневой гнили в посевах пшеницы. Биологическая эффективность ТБК/Na₂ГК в фазе трех листьев ячменя в обеих нормах расхода (49.6 и 51.1 % соответственно) превышала таковую для эталона (37.9 %). Действие протравливания прослеживалось и в период кущения–трубкования. Более высокий фунгицидный эффект на ячмене наблюдался при более высокой норме расхода.

При применении ТБК/Na₂ГК в нормах 0.3 и 0.1 кг/т также показано, что в полевых условиях в фазе трех листьев высота растений пшеницы (24.6 и 26.2 см соответственно) достоверно превышала чистый контроль (23.0 см) и Раксил (21.7 см, НСР_{0.5} = 0.17). В фазе пяти листьев достоверные различия отмечены в варианте ТБК/Na₂ГК 0.1 (38.9 см) с контро-

лем (37.9 см), а также ТБК/Na₂ГК 0.1 и 0.3 кг/т (38.1 см) с эталоном (35.8 см, НСР_{0.5} = 0.38). Высота контрольных растений ячменя в фазе трех листьев (21.8 см), а также обработанных Раксилем (21.2 см) относительно вариантов с применением композиций (22.5 и 23.5 см для доз 0.3 и 0.1 кг/т соответственно, НСР_{0.5} = 0.23) была достоверно ниже, что прослеживалось и в фазе пяти листьев (в контроле 34.2 см; в эталонном варианте 32.2 см, в вариантах с ТБК/Na₂ГК 38.2 и 37.3 см соответственно, НСР_{0.5} = 0.35).

Протравливание семенного материала повлияло на плотность посевов зерновых. К фазе восковой спелости пшеницы достоверно большая (на 14.2 %) густота стояния растений отмечена в варианте с протравливанием ТБК/Na₂ГК 0.1, но продуктивный стеблестой увеличивался на 30 % при обеих нормах расхода композиции. При посеве семян ячменя, обработанных композициями, оба показателя плотности посева достоверно возрастали: число растений/м² – на 13.4–

ТАБЛИЦА 4

Влияние обработки семян композицией ТБК/Na₂ГК 1/5 на структуру продуктивности и урожайность яровой мягкой пшеницы и ярового ячменя

Показатель продуктивности	Контроль	Раксил	ТБК/Na ₂ ГК 1/5		НСР _{0.5}
			0.3 кг/т	0.1 кг/т	
Яровая пшеница сорта Омская 36					
Высота растений, см	86.7	94.8	96.3	95.7	1.71
Число стеблей/растение, шт.	1.17	1.45	1.48	1.34	0.05
Длина колоса, см	8.14	8.76	8.79	8.50	0.14
Число колосков в главном колосе, шт.	13.11	13.54	13.68	13.26	0.34
Число зерен в главном колосе, шт.	26.9	28.5	28.9	27.5	0.67
Масса зерна с главного колоса, г	0.99	1.06	1.06	0.98	0.03
Масса зерна с одного растения, г	1.06	1.27	1.37	1.16	0.07
Масса 1000 зерен, г	33.7	34.4	34.8	34.9	0.04
Урожайность, т/га	2.45	2.61	2.65	2.59	0.53
Яровой ячмень сорта Ача					
Высота растений, см	53.8	60.0	60.8	62.2	1.02
Число стеблей/растение, шт.	1.34	1.58	1.72	1.43	0.08
Длина колоса, см	7.7	8.0	8.5	8.3	0.46
Число колосков в главном колосе, шт.	10.6	11.1	11.5	10.6	0.57
Число зерен в главном колосе, шт.	18.8	20.3	21.2	19.9	0.98
Масса зерна с главного колоса, г	0.95	1.02	1.09	1.01	0.07
Масса зерна с одного растения, г	1.21	1.47	1.61	1.29	0.10
Масса 1000 зерен, г	46.6	46.9	48.1	47.8	0.05
Урожайность, т/га	2.51	2.58	2.70	2.65	0.97

19.6 % (в варианте с Раксиллом – на 10.6 %); продуктивных стеблей – на 27.8–45.5 % (в варианте с Раксиллом – на 30 %).

К фазе молочной спелости зерна растения, выросшие из обработанных ТБК/Na₂ГК семян, оказались более (на 10.3–11.0 % – пшеница; на 13.0–15.6 % – ячмень) высокорослые, сильнее (в 1.1–1.3 раза) кустились, чем в контроле (табл. 4). Длина колоса пшеницы и ячменя достоверно увеличивалась во всех вариантах с протравливанием композицией. Повышенное число колосков в главном колосе у обеих культур получено при посеве семян, обработанных ТБК/Na₂ГК 0.3. Обе нормы расхода ТБК/Na₂ГК способствовали достоверному увеличению числа зерен в главном колосе пшеницы и ячменя. Масса зерна с одного растения пшеницы повышалась при протравливании семян обеими нормами расхода, ячменя – в варианте ТБК/Na₂ГК 0.3. Обе нормы расхода композиции повышали массу 1000 зерен на 1.1 и 1.2 г (пшеница) и 1.5 и 1.2 г (ячмень) соответственно. Сбор зерна пшеницы и ячменя в опытных вариантах достоверно превысил контроль на 0.2 и 0.14 т/га (ТБК/Na₂ГК в норме 0.3 и 0.1 кг/т) и на 0.19 и 0.14 т/га соответственно, применение Раксила увеличило показатель на 0.16 и 0.07 т/га соответственно.

Фитосанитарная экспертиза обработанного ТБК/ЭС 1/10 семенного материала пшеницы показала эффективность полученного комплекса для борьбы с гельминтоспориозно-фузариозной инфекцией. Фитопатогенные грибы *B. sorokiniana* и *Fusarium* spp. (зараженность в контроле 10 %) подавлялись им на 100 %. Он также сдерживал рост мицелия и замедлял конидиогенез грибов *Alternaria* spp. Энергия

прорастания семян при обработке разработанной композицией составляла 98 % (в контроле 92 %), в варианте с Раксиллом – 88 %, а лабораторная всхожесть – 100, 97.5 и 87.5 % соответственно. Проростки, сформировавшиеся из семян, обработанных ТБК/ЭС, имели более развитую корневую систему и увеличенную суммарную длину корней, равную (43.7±0.65) см (в контроле – (37.9±0.81), в варианте с Раксиллом – (41.0±0.99) см), с длиной главного корня (12.5±0.19) (в контроле (10.9±0.21), в варианте с Раксиллом – (11.3±0.31) см) и биомассой (7.75±0.48) мг (в контроле – (6.67±0.24), в варианте с Раксиллом – (7.00±0.41) мг).

Высокий фунгицидный эффект в полевых условиях был получен и при обработке семян ТБК/ЭС 1/10. Индекс развития корневой гнили на первичной корневой системе снижался в 2.9 раза по сравнению с контролем (индекс развития болезни 19.1 %) и в 1.7 раза – по сравнению с Раксиллом. Пораженность вторичной корневой системы при применении разработанной композиции снизилась на 73.3 % (в контроле индекс развития болезни 11.6 %, в варианте с Раксиллом 10.6 %). Обработка семян ТБК/ЭС 1/10 надежно защищала подземное междоузлие и прикорневую часть стебля: биологическая эффективность составила 87.5 и 68.3 % соответственно.

В фазе трех и пяти листьев высота растений, выросших из обработанных ТБК/ЭС 1/10 семян, на 10.9 и 3.6 % больше, чем в контроле ((22.1±0.27) и (22.1±0.27) см соответственно). При этом в фазе трех листьев накопление биомассы растениями в варианте с ТБК/ЭС 1/10 (83.7±4.06 мг) превысило контроль на 4.7 %, стандарт – на 15.9 %.

ТАБЛИЦА 5

Влияние обработки композицией ТБК/ЭС 1/10 на структуру продуктивности яровой мягкой пшеницы Омская 36

Показатель	Контроль	Раксил	ТБК/ЭС 1/10	НСР ₀₅
Высота растений, см	102.5	105.1	103.6	0.98
Число стеблей/растение, шт.	1.35	1.35	1.68	0.08
Длина колоса, см	8.48	8.81	8.79	0.13
Число колосков в главном колосе, шт.	15.08	14.45	14.6	0.36
Число зерен в главном колосе, шт.	28.58	29.30	30.8	1.05
Масса зерна главного колоса, г	1.30	1.33	1.40	0.05
Масса зерна с одного растения, г	1.65	1.69	2.08	0.04
Масса 1000 зерен, г	36.2	37.6	39.2	0.07
Урожайность, т/га	2.45	2.71	2.79	0.20

Полученные показатели густоты стояния растений (603 шт./м^2) в начале вегетации указывают на несколько меньшую эффективность комплекса ТБК с ЭС, чем фунгицида Раксил (630 шт./м^2 , в контроле 540 шт./м^2), но к концу вегетации плотность растений (499 шт./м^2) была выше, чем в контроле (на 16.8 %) и при обработке семян Раксилем (на 6.2 %). Относительно контрольного варианта (443 шт./м^2), при применении ТБК/ЭС 1/10 число продуктивных стеблей повысилось на 26.2 %, относительно эталона – на 3.8 %.

Анализ структуры продуктивности подтвердил положительное влияние обработки семян ТБК/ЭС 1/10 практически на все изучаемые показатели (табл. 5). Сбор зерна пшеницы в варианте ТБК/ЭС 1/10 не уступал стандарту, а относительно контроля возростал на 0.34 т/га.

Таким образом, комплексы ТБК с АГ, с натриевой солью ГК, с экстрактом корня солодки эффективны в оздоровлении зерновок мягкой яровой пшеницы и ярового ячменя от семенной инфекции; снижают развитие и распространение обыкновенной корневой гнили на первых этапах органогенеза зерновых культур; повышают всхожесть семян, накопление биомассы растениями, оказывают положительное влияние на структуру продуктивности зерновых и, в итоге, обеспечивают рост урожайности зерна.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и охарактеризованы физико-химическими методами твердые порошкообразные композиции ТБК и растительным сапонинном – глицирризином и его производными.

2. Исследованы параметры растворимости ТБК из полученных композиций, показано образование супрамолекулярных структур при их растворении в воде и включение в них молекул ТБК.

3. Произведена оценка транспорта ТБК из растворов полученных композиций через искусственные мембраны и семенные оболочки. По совокупности данных обоснован оптимальный состав и условия приготовления композиций.

4. Проведены испытания биологической эффективности против возбудителей корневой гнили при обработке семян яровой пшеницы и

ярового ячменя. Показана высокая эффективность биологического действия разработанных композиций. Этот результат коррелирует с данными физико-химических исследований повышения растворимости и трансмембранного переноса ТБК, чему способствует его включение в супрамолекулярные системы доставки.

5. Обнаружено ранее не наблюдавшееся оздоравливающее действие композиций/комплексов ТБК с глицирризиновой кислотой и ее натриевой солью – повышение всхожести семян, накопление биомассы растениями, увеличение продуктивного стеблестоя, зерновой продуктивности колоса, и в итоге – увеличение сбора зерна с 1 га посевов мягкой яровой пшеницы и ярового ячменя.

6. Показана фунгицидная активность ТБК в его композициях с ЭС, их оздоравливающее действие и ростовые свойства. Важно отметить перспективность практического применения ЭС в сельском хозяйстве ввиду низкой себестоимости, наличия производства в сибирском регионе и неограниченной сырьевой базы.

7. По комплексу полученных биологических данных разработанные композиции превосходят широко использующийся коммерческий препарат Раксил и позволяют снизить расход/дозы по ТБК примерно вдвое.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-05835).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абеленцев В. И. // Достижения науки и техники АПК. 2006. № 9. С. 44–48.
- 2 Петров Д. В., Валитов Р. Р., Сапожников Ю. Е., Семёнова Г. Е., Головина И. Г., Смолянец Р. И., Валитов Р. Б. // Башк. хим. журн. 2012. Т. 19, № 2. С. 21–24.
- 3 Каракотов С. // Междунар. сельскохозяйств. журн. 2015. № 1. С. 9–13.
- 4 Korsukova A. V., Borovik O. A., Grabelnych O. I., Voinikov V. K. // J. Stress Physiology & Biochemistry. 2015. Vol. 11, No. 4. P. 118–127.
- 5 Korsukova A. V., Gornostai T. G., Grabeinych O. I., Dorofeev N. V., Pobezhimova T. P., Sokolova N. A., Dudareva L. V., Voinikov V. K. // J. Stress Physiol. & Biochem. 2016. Vol. 12, No. 2. P. 72–79.
- 6 Абеленцев В. И. // Защита и карантин растений. 2007. № 3. С. 28–29.
- 7 Хижняк С. В., Мучкина Е. Я., Кучкин А. Г., Шевелев Д. И., Самойлова В. А. // Вестн. КрасГАУ. 2012. № 5. С. 422–423.
- 8 Хижняк С. В., Шевелев Д. И., Самойлова В. А. // Вестн. КрасГАУ. 2015. № 10. С. 179–182.
- 9 Ланкина Е. П., Шевелев Д. И., Хижняк С. В., Гуревич Ю. Л. // Вестн. КрасГАУ. 2011. № 11. С. 129–133.

- 10 Душкин А. В. // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 3. С. 251–274.
- 11 Dushkin A. V. Oxford: Woodhead Publ. Ltd., 2010. P. 249–273.
- 12 Dushkin A. V., Tolstikova T. G., Khvostov M. V., Tolstikov G. A. // *Complex World of Polysacchraids* / Ed. by Dr. D. N. Karunaratne. InTech, 2012. P. 573–602.
- 13 Душкин А. В., Метелева Е. С., Толстикова Т. Г., Хвостов М. В., Толстиков Г. А. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 6. С. 719–728.
- 14 Бурова Ю. А., Ибрагимова С. А., Ревин В. В. // *Вестн. Уральской мед. акад. науки.* 2011. № 4/1. С. 94.
- 15 Душкин А. В., Метелева Е. С., Толстикова Т. Г., Хвостов М. В., Долгих М. П., Толстиков Г. А. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 4. С. 517–525.
- 16 Толстиков Г. А., Балтина Л. А., Шульц Э. Э., Покровский А. Г. // *Биоорг. химия.* 1997. Т. 23, № 9. С. 691–709.
- 17 Абрамова Г. А., Палагина М. В. // *Вестн. ТГЭУ.* 2005. № 1. С. 77–87.
- 18 Zhang Q., Polyakov N. E., Chistyachenko Y. S., Khvostov M. V., Frolova T. S., Tolstikova T. G., Dushkin A. V., Su W. // *Drug Delivery.* 2018 Vol. 25, No. 1. P. 198–209.
- 19 Kong X. Zhu, Meteleva E. S., Chistyachenko Yu. S., Suntsova L. P., Polyakov N. E., Khovstov M. V., Baev D. S., Tolstikova T. G., Yu J., Dushkin A. V., Su W. // *Int. J. Pharm.* 2017. Vol. 534. P. 108–118.
- 20 Patel D. P., Dr. Bharat G. // *J. Current Pharm. Res.* 2012. Vol. 9, No. 1. P. 1–5.
- 21 Душкин А. В., Метелева Е. С., Хомиченко Н. Н., Власенко Н. Г., Теплякова О. И., Халиков С. С., Халиков М. С. // *Усп. совр. естествознания.* 2016. № 11(2). С. 296–300.
- 22 Пат. 2545797 РФ, 2017.
- 23 Востокова В. А., Сухенко Л. Т., Егоров М. А. // *Знание.* 2017. № 5–1 (45). С. 11–16.
- 24 Kansy M., Senner F., Gubernator K. // *J. Med. Chem.* 1998. Vol. 41. P. 1007–1010.
- 25 McCallum M. M., *High-Throughput Approaches for the Assessment of Factors Influencing Bioavailability of Small Molecules in Pre-clinical Drug Development: Dissertations & Theses: Gradworks,* 2013.
- 26 Perelly A., Gruhlke M., Slusarenko A. J. // *J. Plant Protection Res.* 2013. Vol. 53, No. 4. P. 317–323.
- 27 Bagi F. F., BodrožaSolarov M. I., Balaž F. F., Mastilović J. S., Stojšin V. B., Budakov D. B., Lazić S. D. // *Proc. Nat. Sci, Matica Srpska Novi Sad,* 2011. № 120, 119–126.
- 28 Тепляков Б. И. // *Защита и карантин растений.* 2004. № 7. С. 32–33.
- 29 Сорокин О. Д. *Прикладная статистика на компьютере. 2-е изд. Новосибирск: изд. ГУП РПО СО РАСХН,* 2012. 282 с.
- 30 Халиков С. С., Теплякова О. И., Власенко Н. Г., Халиков М. С., Евсеенко В. И., Душкин А. В. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 5. С. 591–599.
- 31 Emsley J. W., Freeney J., Sutcliffe L. H. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* Oxford: PergamonPress, 1965.
- 32 Душкин А. В., Метелева Е. С., Толстикова Т. Г., Толстиков Г. А., Поляков Н. Э., Медведева Е. Н., Неверова Н. А., Бабкин В. А. // *Изв. АН, сер. хим.* 2008. № 6. С. 1274–1282.