

УДК 57.021:631.174

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕРБИЦИДОВ — ИНГИБИТОРОВ АЦЕТИЛ-КоА-КАРБОКСИЛАЗЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИХ В КОМПОЗИЦИИ С НОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИНИТРОАНИЛИНОВ

С.П. ОЖЕРЕДОВ,¹ А.И. ЕМЕЦ,¹ В.Н. БРИЦУН,² М.О. ЛОЗИНСКИЙ,²
В.В. ШВАРТАУ,³ Я.Б. БЛЮМ¹

¹Государственное учреждение «Институт пищевой биотехнологии и геномики
Национальной академии наук Украины»
04123 Киев, ул. Осиповского, 2а

²Институт органической химии Национальной академии наук Украины
02660 Киев, ул. Мурманская, 5

³Институт физиологии растений и генетики Национальной академии наук Украины
03022 Киев, ул. Васильковская, 31/17

Исследовано применение новых производных динитроанилинов в качестве модификаторов активности гербицидов, ингибирующих синтез ацетил-КоА-карбоксилазы. Приведены эффективные композиции с гербицидами фуроре-супер, фюзилад-форте, аксиал.

Ключевые слова: гербициды, динитроанилины, граминициды, синергические композиции.

Применение гербицидных препаратов для контроля сорняков — важный аспект интегрированной системы защиты растений. При этом одной из наиболее сложных проблем является уничтожение злаковых сорняков в посевах зерновых колосовых культур. Для этого применяется ряд гербицидных препаратов, оказывающих ингибирующее действие на ацетил-КоА-карбоксилазу (АКК). К данной группе, согласно классификации ЕНРАС (European Herbicide Resistance Action Committee), относятся три класса соединений: производные арилоксифеноксипропионовой кислоты (дихлофопметил, флуазифоп-*p*-бутил и др.), циклогександиона (клетодим, сетоксидим и пр.) и фенилпиразолин (пиноксаден) [15]. Из них в посевах озимой пшеницы широко применяются препараты на основе феноксапропа (пума-супер, пума-экспресс) [11, 12] и пиноксадена (аксиал) [10, 13].

В современных технологиях граминициды обычно интегрированы с различными по механизму действия пестицидами и элементами питания, что может существенно изменять эффективность контроля злаковых сорняков. Кроме того, современные гербицидные препараты наряду с действующим веществом содержат в своем составе модификаторы активности, такие как поверхностно-активные вещества (ПАВ), антидоты либо синергисты. Использование модификаторов активности дает возможность повысить эффективность пестицидов — селективность и спектр их действия, а также снизить токсическую нагрузку на окружающую среду.

шую среду путем уменьшения доз [1, 9]. Модификаторами гербицидной активности, в частности, являются производные динитроанилина [8], которые, кроме того, сами проявляют гербицидные свойства и применяются в качестве почвенного гербицида [2, 4, 5].

Динитроанилины обладают антимиотической активностью и специфически связываются с основным белком митотического веретена — тубулином, блокируя тем самым митоз [5]. Соединения динитроанилинового ряда в составе композиций увеличивают эффективность после-всходовых гербицидов, не снижая их селективность. Имеются данные относительно синергической активности композиций производных динитроанилина с граминицидами класса арилоксифеноксипропионовой кислоты [7], известны синергические композиции диметенамида и динитроанилинов [19], зарегистрированы также патенты на применение веществ динитроанилинового ряда с другими гербицидами для получения синергических композиций [14, 17, 18, 20, 21].

Ранее в Институте органической химии НАН Украины были синтезированы новые соединения динитроанилинового ряда, нами проведен их скрининг на цитотоксическую и антимиотическую активность [6]. В результате отобрана группа веществ, которые можно рассматривать в качестве потенциальных гербицидов или использовать для усиления гербицидной активности соединений других классов.

Целью данной работы была проверка возможности применения отобранных производных динитроанилина в качестве компонентов синергических композиций на основе гербицидов — ингибиторов АКК.

Методика

В экспериментах использованы коммерческие гербициды фулоре-супер (Bayer Crop Science) (действующее вещество (д.в.) — феноксапроп-*p*-этил), фюзилад-форте (Syngenta) (д.в. — флуазифоп-*p*-бутил) и аксиал (Syngenta) (д.в. — пиноксаден). Рабочие концентрации граминицидов в опыте следующие: феноксапроп-*p*-этил — $4,5 \cdot 10^{-5}$ М, флуазифоп-*p*-бутил — $9 \cdot 10^{-6}$ М, пиноксаден — $1,9 \cdot 10^{-5}$ М. Для получения синергических композиций этих гербицидов взяты ранее синтезированные нами производные динитроанилина — N-(2,4-динитрофенил)-*орто*-аминобензойная кислота (Br-14), N,N-диэтил-2,6-динитро-4-(трифторметил)анилин (Br-15) и N-(2,6-динитро-4-трифторметилфенил)пропанол (Br-47). Для оценки гербицидной активности этих производных динитроанилина в качестве стандарта использовали трифлуралин (N,N-дипропил-2,6-динитро-4-(трифторметил)анилин). Вещества динитроанилинового ряда растворяли в диметилсульфоксиде (ДМСО) и применяли в концентрации $2,5 \cdot 10^{-4}$ М. Растения в контроле обрабатывали 0,5 %-м раствором ДМСО.

Объектами тестирования служили растения ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.) сорта Сейм в фазе 1—3 листьев и редьки масличной (*Raphanus sativus* L. var. *oleiformis* Pers.) сорта Радуга в фазе 1—3 настоящих листьев. Растения выращивали по 10—15 шт. в пластиковых емкостях, содержащих 0,5 кг грунта. Обработку растений гербицидами и их композициями проводили путем погружения их надземной части в раствор с заданной концентрацией на 1 мин при 23 °С. Действие гербицидов и их композиций оценивали по количеству поврежденных и погибших растений на 7- и 10-е сутки после обработки. Опыт выполняли в

четырёхкратной повторности. Результаты экспериментов обработаны статистически согласно стандартной методике [3].

Результаты и обсуждение

Полученные результаты подтвердили, что обработка растений ячменя и редьки тестируемыми веществами динитроанилинового ряда концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$ М не вызывала их повреждения и гибели (таблица). Между растениями, обработанными динитроанилинами и выращенными в контрольном варианте, существенных различий не наблюдали.

В случае применения граминицидов эффект зависел от используемого препарата. Так, обработка растений ячменя аксиалом не оказывала существенного влияния, отмечалось лишь незначительное угнетение их роста относительно контрольных показателей. Данный результат соответствует заявленной производителем спецификации гербицидного препарата аксиал, который рекомендуется для посевов пшеницы и ячменя в качестве повсходового гербицида [10]. После обработки аксиалом растений редьки отмечали некоторые неспецифические эффекты, которые выражались в нарушении морфологии (деформации) листьев и их хлорозной окраске. На 7- и 10-е сутки после обработки редьки этим гербицидом количество поврежденных растений составляло соответственно 22,7 и 31,8 %. Тем не менее при применении данного препарата в указанной концентрации и в исследуемые сроки гибель растений не зафиксирована.

При обработке растений ячменя фуроре-супер отмечалось выраженное гербицидное действие: угнетение роста, прогрессивное увядание и частичный некроз листьев. Количество растений ячменя с повреждениями на 7-е сутки после обработки этим гербицидом составляло 100 %, на 10-е сутки отмечалась гибель 18,2 % растений. На растения редьки обработка препаратом фуроре-супер не оказывала существенного влияния.

Подобные эффекты наблюдались также при применении препарата фюзилад-форте. Обработка растений ячменя данным гербицидом сопровождалась угнетением их роста по сравнению с контролем, а также появлением хлороза листьев и признаков некроза. Количество поврежденных растений на 7-е сутки после обработки препаратом составляло 100 %, на 10-е сутки зафиксирована гибель 50 % растений. Следует также отметить, что через 2 недели после обработки фюзиладом-форте гибель растений ячменя достигала 100 %. В то же время этот препарат не оказывал существенного влияния на морфологические характеристики растений редьки. Полученные результаты соответствуют спецификации данных гербицидов, заявленной производителем.

Производные динитроанилина в композиции с граминицидами усиливали гербицидную активность последних, не изменяя их селективности. Так, при использовании аксиала в композициях с динитроанилинами на яровом ячмене гербицидная активность композиции существенно не отличалась от действия отдельных ее компонентов. В то же время обработка редьки данными композициями приводила к значительному увеличению количества поврежденных растений. Так на 7-е сутки после обработки их количество составляло от 57,1 до 80 % в зависимости от структуры включенного в композицию динитроанилина. Максимальный эффект наблюдали при использовании аксиала в композиции с произ-

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕРБИЦИДОВ

Состояние тест-объекта после обработки коммерческими гербицидами, производными динитроанилина и их композициями

Соединение	Яровой ячмень						Релька маслячная					
	ПвР, %			ПгР, %			ПвР, %			ПгР, %		
	7 сут	10 сут	10 сут	7 сут	10 сут	7 сут	10 сут	10 сут	7 сут	10 сут	10 сут	
Контроль	0*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Аксал	0	0	0	0	0	22,7 ± 13,9	31,8 ± 15,4		0	0	0	
Фуроре-супер	100**	100	0	0	18,2 ± 12,8	0	0	0	0	0	0	
Фюзилад-форге	100	100	0	0	50,0 ± 16,6	0	0	0	0	0	0	
Трефлан	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Вг-14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Вг-15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Вг-47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Аксал+трефлан	0	0	0	0	0	57,1 ± 16,4	57,1 ± 16,4		0	0	0	
Аксал+Вг-14	0	0	0	0	0	76,2 ± 14,3	77,0 ± 14,1		0	0	0	
Аксал+Вг-15	0	0	0	0	0	77,7 ± 13,8	78,0 ± 13,9		0	0	0	
Аксал+Вг-47	0	0	0	0	0	80,0 ± 13,3	80,0 ± 13,4		0	0	0	
Фуроре-супер+трефлан	100	100	0	0	50,0 ± 16,6	0	0	0	0	0	0	
Фуроре-супер+Вг-14	100	100	9,0 ± 9,0	0	45,5 ± 16,5	0	0	0	0	0	0	
Фуроре-супер+Вг-15	86,3 ± 11,4	100	4,5 ± 5,0	0	54,5 ± 16,5	0	0	0	0	0	0	
Фуроре-супер+Вг-47	100	100	0	0	63,6 ± 15,9	0	0	0	0	0	0	
Фюзилад-форге+трефлан	95,0 ± 7,2	100	0	0	80,0 ± 13,3	0	0	0	0	0	0	
Фюзилад-форге+Вг-14	100	100	0	0	87,0 ± 11,1	0	0	0	0	0	0	

Окончание таблицы

Соединение	Яровой ячмень			Редька масличная		
	Пвр, %			Пгр, %		
	7 сут	10 сут	10 сут	7 сут	10 сут	10 сут
Фюзилад-форте+Вг-15	100	100	92,0 ± 9,0	0	0	0
Фюзилад-форте+Вг-47	86,4 ± 11,4	100	91,0 ± 9,5	0	0	0

П р и м е ч а н и е. Пвр — количество поврежденных растений; Пгр — количество погибших растений. *Поврежденные/погибшие растения отсутствуют.
**Повреждены/погибли все тестовые растения.

водным динитроанилина Вг-47. Именно в этом варианте количество растений с морфологическими нарушениями достигало 80 %, но гибели растений не отмечали. Данный эффект не является типичным для граминицидов, однако это не свидетельствует об изменении или утрате селективности действия пиноксадена в композиции с производными динитроанилина, на что указывает его активность относительно редьки в позитивном контроле. Кроме того, пендиметалин — еще один представитель класса динитроанилинов, в значительной степени заменивший трефлан в качестве эффективного средства защиты посевов ячменя и пшеницы от однодольных сорняков — рекомендуется компанией-производителем для использования в композиции именно с аксиалом [16]. Гербицидное действие пиноксадена на растения редьки может быть связано с сайт-неспецифическим действием данного вещества и нуждается в дополнительных исследованиях.

Композиции производных динитроанилина на основе фулоре-супер не оказывали существенного влияния на растения редьки (см. таблицу). При обработке растений ячменя этими же композициями наблюдали выраженный гербицидный эффект. По сравнению с контрольным вариантом обработанные растения отставали в росте, проявлялся хлороз листьев, а также их увядание с последующей гибелью всего растения. Количество поврежденных растений на 7-е сутки после обработки составляло 100 %, количество погибших растений на 10-е сутки достигало 45,5—63,6 % в зависимости от вида динитроанилина, использованного в композиции. Данные результаты указывают на усиление гербицидного действия композиций по отношению к эффективности отдельных компонентов, что может быть следствием их синергизма. Наиболее эффективной оказалась композиция фулоре-супер с производным динитроанилина Вг-47.

Гербицидная активность фюзилад-форте в составе композиций с производными динитроанилина также изменялась. Так, количество поврежденных растений ячменя на 7-е сутки после их обработки соответствующими композициями составляло 86,4—100 % в зависимости от структуры динитроанилина, на 10-е сутки — погибало большинство

растений, что сопровождалось полным отмиранием надземной части. Количество погибших растений достигало 80—92 % в зависимости от варианта композиции. Наиболее эффективными были композиции, в состав которых входили производные динитроанилина Вг-15 или Вг-47. Ранее было установлено, что обработка посевов флуазифопом в сочетании с трифлуралином обеспечивает эффективный контроль однодольных сорняков [14]. В то же время обработка композициями фюзилад-форте с динитроанилинами растений редьки существенно не влияла на их рост и морфологию.

Таким образом, применение динитроанилиновых производных Вг-14, Вг-15, Вг-47 в качестве компонентов гербицидных композиций, включающих также коммерческие препараты фулоре-супер, фюзилад-форте и аксиал, повышает гербицидную активность граминцидов, не оказывая влияния на селективность их действия. Наиболее эффективными оказались композиции аксиала, фулоре-супер и фюзилад-форте с производным динитроанилина Вг-47 и композиция фюзилад-форте с производным динитроанилина Вг-15.

1. Баздырев Г.И., Решетникова Н.Г. Эффективность гербицидов в сочетании с ПАВ в посевах яровой пшеницы // *АгроXXI*. — 2008. — № 4—6. — С. 47—49.
2. Брицун В.М., Емец А.И., Лозинський М.О., Блюм Я.Б. 2,6-Динітроаніліни: синтез, гербіцидні та антипротозойні властивості // *Ukr. Bioorg. Acta*. — 2009. — 7, № 1. — С. 16—27.
3. Лакін Г.Ф. Биометрия. — М.: Высш. шк., 1990. — 352 с.
4. Мордерер Є.Ю., Мережинський Ю.Г. Гербіциди. Механізми дії та практика застосування. — К.: Логос, 2009. — Т. 1. — 379 с.
5. Ныпорко А.Ю., Емец А.И., Брицун В.Н. и др. Структурно-биологическая характеристика взаимодействия тубулина с динитроанилинами // *Цитология и генетика*. — 2009. — 43, № 4. — С. 56—70.
6. Ожередов С.П., Емец А.И., Брицун В.Н. и др. Скрининг новых синтезированных 2,6-динитроанилинов на фитотоксичность и антимицотическую активность // Там же. — № 5. — С. 3—14.
7. Швартай В.В. Гербіциди. Основи регуляції фітотоксичності та фізико-хімічні і біологічні властивості. — К.: Логос, 2009. — Т. 2. — 1046 с.
8. Швартай В.В. Регуляція активності гербіцидів за допомогою хімічних сполук. — К.: Логос, 2004. — 223 с.
9. Яблонская Е.К., Плотников В.К. Влияние гербицида 2,4-Д и антидота Фуrolан на ростовые и синтетические процессы в проростках озимой пшеницы // *Электрон. науч. журн. Кубан. аграр. ун-та*. — 2006. — 8, № 24. — С. 7.
10. Axial® [Электронный ресурс] // Syngenta Crop Protection: сайт. — URL: <http://www.syngentacropprotection.com> (дата обращения 22.04.2010).
11. Bilalis D., Efthimiadis P., Karagiannis G. The phytotoxicity of various graminicides in durum wheat in Greece // *J. Agr. Crop. Sci.* — 2001. — 187. — P. 121—126.
12. Fenoxarop-p-ethyl [Электронный ресурс] // Bayer Crop Science Global: сайт. — URL: <http://www.bayercropscience.com> (дата обращения 22.04.2010).
13. Hofer U., Muehlebach M., Hole S., Zoschke A. Pinoxaden — for broad spectrum grass weed management in cereal crops // *J. Plant Dis. Prot.* — 2006. — 20. — P. 989—995.
14. Kurtz M.E. Control of *Sorghum halepense* (L.) Pers. in cotton with postemergence herbicides and trifluralin // *Weed Res.* — 2006. — 26, N 2. — P. 83—88.
15. Mode of Action Classification Poster 2010 [Электронный ресурс] // Eur. Herbicide Resistance Action Committee (EHRAC): сайт. — URL: <http://www.ehrac.org> (дата обращения 22.04.2010).
16. Tackling grass weeds in winter barley [Электронный ресурс] // Syngenta Crop Protection: сайт. — URL: <http://www.syngenta-crop.co.uk> (дата обращения 12.05.2010).
17. Int. Publication № WO/2006/061562. Herbicidal composition / D.J. North. — Publ. 15.06.2006.
18. US Patent 2009/0131258 A1. Herbicide compositions for upland farming and control method / S. Kumata, B. Natsume. — Publ. 21.05.2009.
19. US Patent № 5928996. Synergistic herbicidal compositions of dimethenamid and dinitroaniline herbicides / J.M. Fenderson, W.B. O'Neal, T. Quaghebeur et al. — Publ. 27.07.1999.

20. *US Patent № 6534444 B1*. Herbicidal mixtures having a synergistic effect / B. Sievernich, M. Landes, E. Kibler et al. — Publ. 18.03.2003.
21. *US Patent № 5552367*. Synergistic herbicidal compositions comprising 4-benzoylisoxazole and dinitroaniline herbicides / A. Gamblin, R.H. Hewett. — Publ. 03.09.96.

Получено 11.06.2010

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ГЕРБІЦИДІВ — ІНГІБІТОРІВ
АЦЕТИЛ-КоА-КАРБОКСИЛАЗИ ЗА ВИКОРИСТАННЯ ЇХ У КОМПОЗИЦІЇ
З НОВИМИ ПОХІДНИМИ ДИНІТРОАНІЛІНІВ

С.П. Ожередов,¹ А.І. Ємець,¹ В.М. Брицун,² М.О. Лозинський,² В.В. Швартау,³ Я.Б. Блум¹

¹Державна установа «Інститут харчової біотехнології та геноміки Національної академії наук України», Київ

²Інститут органічної хімії Національної академії наук України, Київ

³Інститут фізіології рослин і генетики Національної академії наук України, Київ

Досліджено застосування нових похідних динітроанілінів як модифікаторів активності гербіцидів, що інгібують синтез ацетил-КоА-карбоксилази. Наведено ефективні композиції з гербіцидами фуроре-супер, фюзилад-форте, аксіал.

INCREASING OF EFFICIENCY OF HERBICIDES — ACETYL-CoA-CARBOXYLASE
INHIBITORS IN COMPOSITIONS WITH NEW DERIVATES OF DINITROANILINES

S.P. Ozheredov,¹ A.I. Yemets,¹ V.M. Brytsun,² M.O. Lozynskii,² V.V. Schwartau,³ Ya.B. Blume¹

¹Institute of Food Biotechnology and Genomics, National Academy of Sciences of Ukraine
2a Osipovskogo St., Kyiv, 04123, Ukraine

²Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
5 Murmanska St., Kyiv, 02660, Ukraine

³Institute of Plant Physiology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine
31/17 Vasylykivska St., Kyiv, 03022, Ukraine

The possibility of application of the new dinitroaniline compounds as the modifiers of herbicide activity, realized via inhibition of acetyl-CoA carboxylase synthesis, was analyzed. The most effective compositions based on commercial herbicides Furore super, Fusilade forte, Axial with new modifiers were selected.

Key words: herbicides, dinitroanilines, graminicides, synergistic composition.