

Invenția se referă la agricultură, în particular la un compus cer posedă activitate fungitoxică pentru ciuperca *Fusarium solani* (Mart.) App. et. Wr.

Se cunosc preparate utilizare pentru combaterea ciupercilor *Fusarium*, ce reprezintă substanțe sintetice [1]. Dezavantajul acestora constă în aceea că nu sunt specifice pentru anumite specii de Fusariu, au un preț de cost mare și se descompun ușor sub acțiunea patogenilor sau condițiilor de mediu.

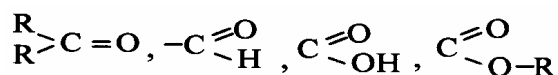
Mai sunt cunoscute taninuri cu activitate antimicrobiană [2]. Dezavantajul acestor compuși constă în slaba solubilizarea în apă și în aceea că în spectrul de ciuperci, asupra căruia compușii dați manifestă activitate fungitoxică, nu intră ciupercile *Fusarium*.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în lărgirea spectrului de substanțe biologice active din clasa taninurilor, cu efect fungitoxic pentru ciuperca *Fusarium solani*.

Problema se soluționează prin aceea că se propune aplicarea enotaninei modificate hidrosolubile (în continuare Enoxil). Rezultatul invenției constă în depistarea unui tanin hidrosolubil cu activitate fungitoxică pronunțată pentru unii patogeni cu impact negativ asupra culturilor agricole.

Procedeele de obținere a enotaninurilor modificate chimic, utilizate în invenție, include tratarea enotaninurilor cu peroxid de hidrogen în raportul masic respectiv de 1...(3...6), timp de 7...15 min, la temperatura de 70...100°C, după care soluția se evaporă la temperatura de 40...65°C până la o masă constantă.

Ca rezultat, peroxidul de hidrogen rupe lanțul polimeri al enotaninurilor formând compuși noi care conțin grupe funcționale carboxilice, peroxidice, alcoolice, fenolice, aldehydice, cetonice, esterice. Prin acest procedeu se obțin compuși organici solubili în apă cu gust astringent. Soluția apoasă de 2% de enotaninuri solubile în apă are pH=2,1...2,4. Prezența grupărilor polare acide, peroxidice, alcoolice, fenolice, aldehydice, cetonice, esterice în enotaninurile solubile în apă modificate a fost demonstrată, de asemenea, și prin spectroscopia IR. Astfel, în urma procesului de oxidare, conform benzilor de absorbție  $\nu(\text{CH})$  ale grupelor  $\text{CH}_3$  – și  $\text{CH}_2$  – din componența preparatului inițial (neoxidat) practic dispar, oxidându-se în grupele:



etc. Aceasta se confirmă prin lărgirea considerabilă a benzii de absorbție  $\nu(\text{C}=\text{O})$  cu maximumul de absorbție  $\sim 1744 \text{ cm}^{-1}$ , având și 3...4 umere ( $1650...1750 \text{ cm}^{-1}$ ), fapt ce indică formarea aldehydelor, cetonelor, acizilor carboxilici și/sau esterilor.

Odată ce această bandă de absorbție în spectrul – IR, având și umere, se lărgeste în intervalul de la 1750 până la 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Aceasta ce explică, probabil, prin faptul că în zona respectivă se manifestă peroxizi alchilici :  $\nu(\text{C-O-O-}) \sim 1795$  și  $\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$ ) și/sau peroxizi aromatici :  $\nu(\text{C-O-O-}) \sim 1755$  și  $\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$ ). În favoarea acestei presupunerii indică apariția benzilor de absorbție (O - O) :  $\nu(\text{O - O}) \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ , precum și referitoare la grupa peroxidică la  $\sim 660$  și  $470 \text{ cm}^{-1}$ , cât și dispariția benzilor de absorbție  $\nu(\text{CH})$  ale grupelor  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  etc. Spectrele IR măsurate pentru enotaninurile modificate mai indică benzi la valori de  $3425 \text{ cm}^{-1}$  care corespund grupelor OH parțial asociate. De asemenea, se manifestă și benzi la valori de  $1196 \text{ cm}^{-1}$ , care corespund grupelor OH aromatice.

#### Exemplu de realizare a invenției

Procedeele de obținere a enotaninurilor modificate chimic, utilizate în invenție, include tratarea enotaninurilor cu peroxid de hidrogen în raportul masic respectiv de 1...(3...6), timp de 7...15 min, la temperatura de 70...100°C, după care soluția se evaporă la temperatura de 40...65°C până la o masă constantă.

Acțiunea fungitoxică a enoxilului a fost cercetată prin cultivarea ciupercii *S. solani*, izolată din plantă bolnavă de grâu pe mediu must-agar ce conținea Enoxilul în concentrațiile  $10^{-6}...10^{-1}\%$ . Ca martor a servit mediul must-agar, nesuplimentat cu Enoxil, iar ca cea mai apropiată soluție enotaninul solubil în alcool. Efectul analogului proxim și Enoxilului asupra creșterii ciupercii *F. solani* a fost stabilit după diametrul coloniilor (mm) ciupercii la a 3, 5, 7, 10-a zi de cultivare în cutii Petri, la temperatura de 20...22°C. Experimentul a fost efectuat în 10 repetiții. Rezultatele au fost prelucrate statistic în pachetul de soft STATISTICA. Veridicitatea deosebirelor dintre variante a fost supusă testului t. Rezultatele obținute sunt incluse în tab. 1 și 2. După cum se vede din datele prezentate, analogul proxim și enoxilul nu manifestat acțiune reprimantă de diferită intensitate asupra creșterii liniare a ciupercii *F. solani*, fenomen determinat în mare parte de concentrația substanței. Astfel, pentru analogul proxim cea mai eficientă concentrație s-a dovedit a fi  $10^{-3}\%$ , în cazul căreia în a 3, 5, 7, 10-a zi de creștere a ciupercii diametrul coloniilor *S. solani* a constituit, respectiv, 79,6; 79,6; 86,9 și 83,9% din martor.

Tabelul 1

Date comparative ale influenței enotaninului nemodificat și enoxilului asupra creșterii ciupercii *S. solani* in vitro (a 3-a și a 5-a zi de creștere)

Varianta, concentrația (%)	Diametrul coloniilor în a 3-a zi de creștere			Diametrul coloniilor în a 5-a zi de creștere		
	$x \pm m_x$ , mm	V, %	% față de martor	$x \pm m_x$ , mm	V, %	% față de martor
Enotatin, $10^{-6}$	22,7 $\pm$ 0,6*	6,0	92,7	34,5 $\pm$ 0,6*	4,0	87,8
Enotatin, $10^{-5}$	24,0 $\pm$ 0,4	3,7	98,0	35,3 $\pm$ 0,5*	3,4	89,8
Enotatin, $10^{-4}$	20,2 $\pm$ 0,9*	10,6	82,4	33,2 $\pm$ 0,7*	5,5	84,5
Enotatin, $10^{-3}$	19,5 $\pm$ 0,6*	7,1	79,6	31,3 $\pm$ 0,8*	6,6	79,6

Enotatin, $10^{-2}$	22,5±0,4	15,0	91,8	33,7±1,7*	12,7	85,8
Enotatin, $10^{-1}$	22,5±1,4	4,7	91,8	35,2±1,4*	9,6	89,6
Enoxil, $10^{-6}$	33,3±1,0	7,5	95,1	36,0±1,0*	7,0	91,6
Enoxil, $10^{-5}$	21,2±0,7*	8,6	86,5	33,5±1,4*	10,1	85,2
Enoxil, $10^{-4}$	22,3±0,8*	8,3	91,0	37,0±0,9*	5,9	94,1
Enoxil, $10^{-3}$	23,7±0,5	5,1	96,7	36,7±1,0*	6,8	93,4
Enoxil, $10^{-2}$	23,0±0,7	7,3	93,9	35,8±0,5*	3,7	91,1
Enoxil, $10^{-1}$	13,5±0,8*	14,6	55,1	25,0±1,5*	14,7	63,6
Martor (must-agar)	24,5±0,9	8,9	100,0	39,3±1,0	6,4	100,0

\* - suport statistic pentru testul t la nivelul  $p < 0,05$

Tabelul 2

Date comparative ale influenței enotatinului nemodificat și enoxilului asupra creșterii ciupercii *S. solani* in vitro (a 7-a și a 10-a zi de creștere)

Varianta, concentrația (%)	Diametrul coloniilor în a 7-a zi de creștere			Diametrul coloniilor în a 10-a zi de creștere		
	$x \pm m_x$ , mm	V, %	% față de martor	$x \pm m_x$ , mm	V, %	% față de martor
Enotatin, $10^{-6}$	44,7±0,6*	3,1	88,9	61,3±1,4*	5,4	83,6
Enotatin, $10^{-5}$	48,2±0,4	4,4	95,8	64,7±0,6*	2,3	88,3
Enotatin, $10^{-4}$	45,8±1,4*	7,4	91,1	65,3±1,4*	5,3	89,1
Enotatin, $10^{-3}$	43,7±1,5*	8,3	86,9	61,5±2,2*	8,7	83,9
Enotatin, $10^{-2}$	45,8±1,6*	8,8	91,0	61,8±1,7*	6,6	84,3
Enotatin, $10^{-1}$	46,7±1,4*	7,4	92,8	61,3±2,8*	11,1	85,0
Enoxil, $10^{-6}$	45,5±1,4*	7,7	90,5	63,5±1,2*	4,8	86,6
Enoxil, $10^{-5}$	42,7±1,0*	2,5	84,9	58,5±1,0*	4,3	79,8
Enoxil, $10^{-4}$	48,2±0,9	2,0	95,8	69,8±2,1*	9,4	95,2
Enoxil, $10^{-3}$	48,2±0,2	0,3	95,8	68,2±0,6*	2,3	93,0
Enoxil, $10^{-2}$	45,7±0,3*	0,7	90,8	67,0±1,1*	2,6	91,4
Enoxil, $10^{-1}$	30,3±1,3*	4,2	60,2	36,5±2,2*	8,5	49,8
Martor (must-agar)	50,3±1,3	2,6	100,0	73,3±1,1	3,7	100,0

\* - suport statistic pentru testul t la nivelul  $p < 0,05$

Pentru Enoxil, cea mai eficientă concentrație s-a dovedit a fi  $10^{-1}\%$ , în cazul căreia, în a 3, 5, 7, 10-a zi de creștere a ciupercii diametrul coloniilor *F. solani* a constituit, respectiv, 55,1; 63,6; 60,2 și 49,8% din martor.

Deci, în cea mai activă concentrație ( $10^{-3}\%$ ) analogul proxim a diminuat creșterea coloniilor cu 13,1...20,4%, iar Enoxilul în cea mai eficientă concentrație ( $10^{-1}\%$ ) – cu 36,4...50,2% în raport cu martorul. Aceasta denotă faptul că în protecția grâului de *F. solani* este mai indicată utilizarea Enoxilului  $10^{-1}\%$ .