

КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРБИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

О.Д. Петровская

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Современное сельское хозяйство невозможно без применения средств защиты культурных растений (пестицидов). Гербициды составляют одну из самых больших групп пестицидов, используемых для защиты культурных растений от сорняков [1]. Большинство применяемых гербицидов не достигают намеченной цели, основная масса этих веществ аккумулируется в биологических объектах, загрязняет почвы, водоемы, вызывает гибель полезных организмов. Использование пестицидов для обработки сельскохозяйственных культур приводит к включению пестицидов в пищевые цепи, что определяет высокую опасность этих поллютантов для экосистем. Пестициды обладают репродуктивной токсичностью, тератогенной активностью, являются эндокринными дисрапторами, снижают активность гуморального иммунитета, обладают эпигенетической активностью [2].

В последние годы все больше внимания уделяется разработки препаратов с контролируемым выходом активного вещества за счет депонирования их в биоразрушаемые материалы [3]. Важнейшим компонентом создания таких препаратов является наличие соответствующих материалов со следующими свойствами: экологическая совместимость с окружающей средой, т. е. разлагаемость; безопасность для живой и неживой природы; длительное (недели и месяцы) присутствие в естественной среде и контролируемая деградация с последующим образованием нетоксичных продуктов; химическая совместимость с пестицидами и удобрениями; и обрабатываемость доступными методами, совместимыми с технологиями производства пестицидов и удобрений. Материалами, широко изучаемыми в качестве матриц для депонирования агрохимикатов, являются синтетические не разлагаемые полимеры или биоразлагаемые матрицы и покрытия. В естественной среде полимерные матрицы преобразуются почвенной микрофлорой в безвредные продукты для живой и неживой природы.

Полигидроксикапроаты (ПГА) – биоразлагаемые полимеры микробиологического происхождения являются перспективными материалами для создания таких систем. Эти полимеры широко применимы в медицине, фармакологии, а также и в сельском хозяйстве, однако исследования по применению ПГА в сельском хозяйстве находятся еще на раннем этапе [4]. Свойства ПГА, такие как долгосрочная биоразлагаемость и возможность получения из них полимерных изделий в различных физических состояниях (порошки, растворы, расплавы) открывают им перспективу построения долгосрочных форм препаратов на их основе.

Цель работы – конструирование и исследование эффективности экспериментальных форм препаратов гербицидного действия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы полимера П(3ГБ-со-3ГВ) были синтезированы с использованием штамма *Cupriavidus seutrophus* B10646 по авторской технологии [5].

Используемые пестициды: метрибузин [4-амино-6-трет-бутил-3-метилтио – 1,2,4 – триазин-5(4Н) – ОН] (далее МЕТ) является системным избирательным гербицидом из группы 1,2,4 – триазинов. Механизм действия основан на ингибировании реакции Хилла (фотолиза воды) и фотосинтетического переноса электронов между первичным и вторичным акцепторами электронов фотосистемы II. Трибенурон-метил [метилэтер 2-[6-метил-4-метокси – 1,3,5 – триазин-2-ил(метил) карбонилсульфамид] бензойной кислоты] (далее ТРИБ) представляет собой системный селективный гербицид из группы сульфонилмочевин. Механизм действия основан на ингибировании фермента ацетолактатсинтазы, вовлеченного в биосинтез разветвленных незаменимых аминокислот, что приводит к нарушению синтеза белка и нуклеиновых кислот.

В качестве наполнителя полимера использовали березовые опилки, полученные измельчением древесины березы на деревообрабатывающем станке МД 250–85 («СтанкоПремьер», Россия).

Для получения форм гербицидов в виде гранул использовали сырую пасту полимера, увлажненную этанолом, смешанную с березовыми опилками и гербицидом с применением гранулятора Fimar (Италия). Соотношение компонентов в формах было следующим: П(3ГБ)/опилки / гербицид как 50/40/10 (вес.%).

Деградиация гранулированных форм исследовали в почвенных микроэкосистемах. Для этого в контейнер с почвой помещали исследуемые формы в центр на глубину не более 1 см по три штуки в мешочке из органзы. Инкубировали в термостате при температуре 30 °С и при комнатной температуре (21-23 °С) и 50 %. После инкубационного периода, гранулы изымали из почвы, очищали, и высушивали. Деградиацию форм оценивали каждые две недели в течение 4-х месяцев весовым методом.

Для анализа почвенных проб использовали общепринятые микробиологические методы. Общую численность органотрофных бактерий определяли на мясопептонном агаре, численность микромицетов – на агаре Сабуро.

Гербицидную активность исследуемых форм изучали в почвенных микроэкосистемах пшеницы сорта «Новосибирская 15» (*Triticum aestivum*), засоренными Горчицей полевой (*Sinapis arvensis*). Почву помещали в пластиковые контейнеры объемом 700 см³ и засевали семенами зерновых культур и сорных растений из расчета их всхожести. Одновременно в почву вносили гранулы с депонированным гербицидом. В качестве положительного контроля в почву вносили раствор свободных гербицидов в концентрации, рекомендованной для полевого применения. Растения выращивали в климатической камере (Фитотрон-ЛиА-2 (Россия). В ходе эксперимента регистрировали количество и высоту стебля сорняков и зерновых культур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента были сконструированы экспериментальные формы в виде гранул (рисунок 1) содержащие П(ЗГБ)/березовые опилки/ гербицид (метрибузин или трибенурон-метил) в соотношении 50/40/10 %. Масса гранул составляла 5–6 мг.



Рисунок 1 – Фото экспериментальных форм гранул. Результаты деградации экспериментальных форм представлены на рисунке 2. Исследование биоразрушения экспериментальных форм в течении длительного эксперимента (4 месяца), показало их медленную деградиацию и длительное функционирование в почве. Остаточная масса гранул составила около 75 % от изначального веса и не зависела от режима инкубации и вида депонированного гербицида.

Исследовано влияние депонированных препаратов на почвенные микроорганизмы (рисунок 3). Показано подавление органотрофных бактерий разработанными препаратами в первые 2 месяца при внесении экспериментальных форм с МЕТ более чем на 50 % независимо от режима инкубации, однако данный эффект не сохранился, и к концу эксперимента численность бактерий была на уровне контроля. Изменения численности микромицетов при обработки экспериментальными формами с МЕТ были незначительны. Внесение форм с ТРИБ практически не подавляло численность микроорганизмов в обоих вариантах эксперимента.

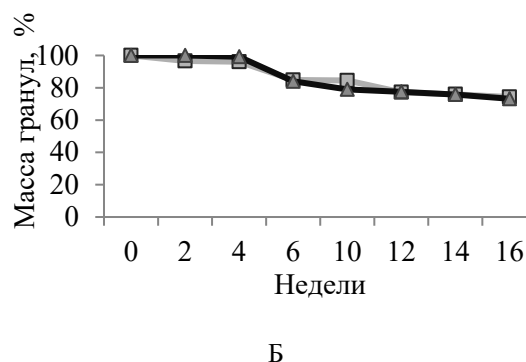
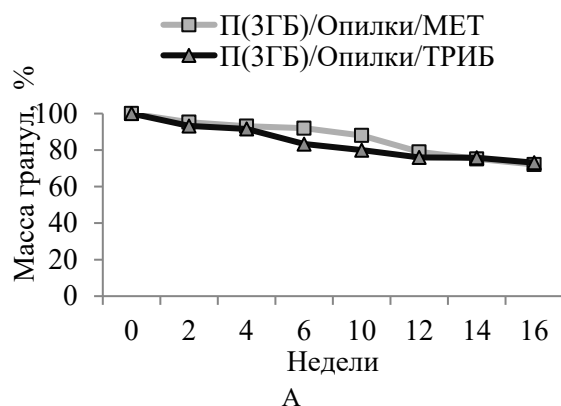


Рисунок 2 – Динамика изменения массы гранул П(ЗГБ)/Опилки/МЕТ и П(ЗГБ)/Опилки/ТРИБ в зависимости от условий инкубации: А- инкубирование при комнатной температуре; Б- инкубирование в термостате при 29 °С

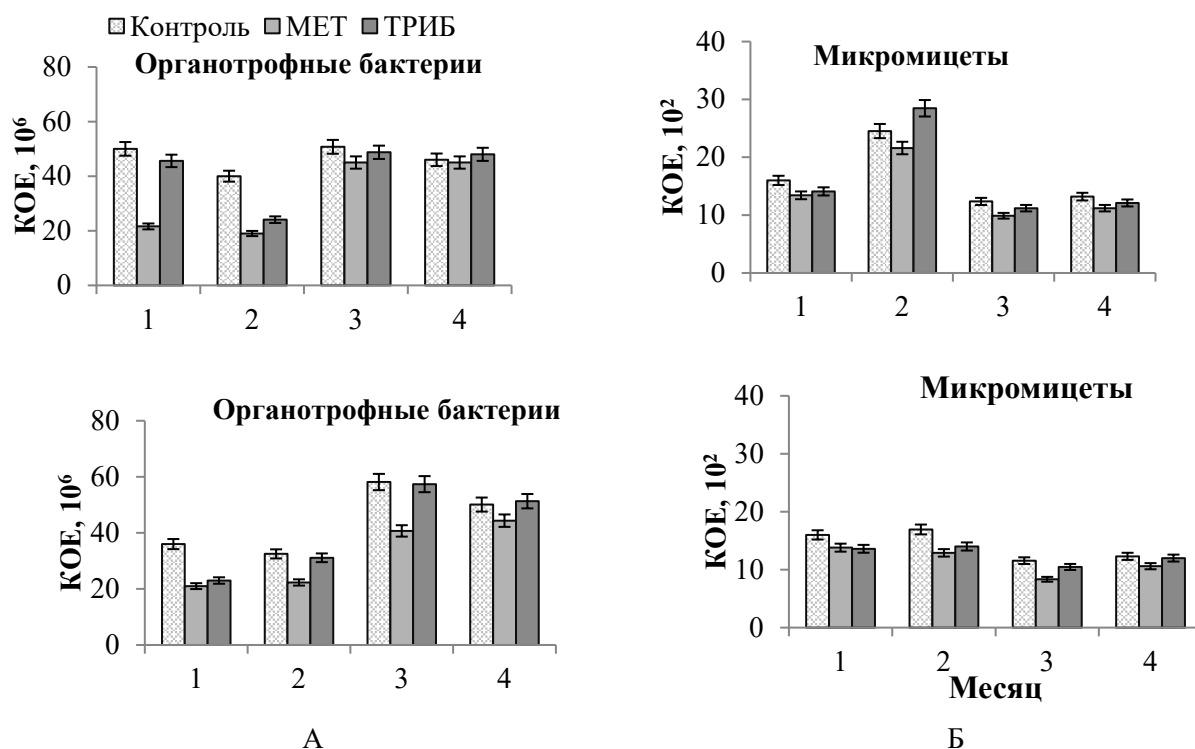


Рисунок 3 – Динамика численности органотрофных бактерий и микромицетов при внесении гранул П(ЗГБ)/Опилки/МЕТ(или ТРИБ) в зависимости от условий инкубации: А- инкубирование при комнатной температуре; Б- инкубирование в термостате при 29 °C

Исследована гербицидная активность свободного и депонированного гербицида трибенурон-метила [(П(ЗГБ-со-ЗГВ)/березовые опилки/ТРИБ)] в лабораторных посевах пшеницы сорта «Новосибирская 15», засоренных сорным растением Горчица полевая.

Общее количество Горчицы полевой в посевах яровой пшеницы без обработки гербицидными препаратами составляла около 2000 на м². Внесение гербицидных препаратов в обоих вариантах эксперимента снизило количество сорняков (рисунок 4А). Гербицидный эффект обеих форм ТРИБ зафиксирован уже на 7 сутки. Массовая гибель сорняков отмечена 14 сутки, при этом более значительно – под действием депонированной формы ТРИБ. Эти различия гербицидной активности форм далее проявлялись более наглядно. На 28 сутки при внесении экспериментальных форм ТРИБ количество сорняков в лабораторных посевах снизилось до 20 %. Под действием свободного ТРИБ эффект был менее значительным, остаточное количество сорняков было на уровне 40 %.

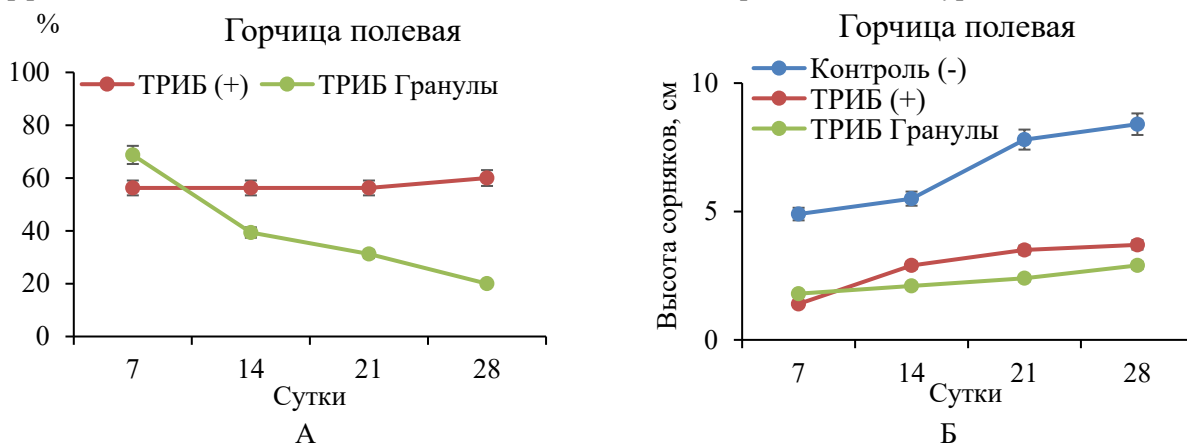


Рисунок 4 – Динамика гибели сорных растений (А) и высота Горчицы полевой (Б) (*Sinapis arvensis*) при действии свободной (контроль +) и депонированной формы трибенурон-метила в виде гранул

Таблица 1 – Влияние различных форм пестицидов на высоту стебля и плотность посевов яровой пшеницы сорта «Новосибирская 15»

Сутки	Яровая пшеница сорт "Новосибирская 15"					
	Контроль (–)		ТРИБ (+)		ТРИБ Гранулы	
	Количество, шт./м ²	Высота, см	Количество, шт./м ²	Высота, см	Количество, шт./м ²	Высота, см
7	1234	17,3	1111	16,3	1234	15,7
14	1234	29,0	1111	27,9	1234	26,1
21	1234	34,7	1111	37,3	1234	31,6

Рисунок 4Б иллюстрирует замедление роста сорняков под действием двух форм ТРИБ. Высота интактных растений возрастала в ходе опыта и к концу наблюдения составила 9 см. Ингибирование роста сорных растений обеими формами ТРИБ негативно влияло на их высоту. Высота оставшихся сорных растений под действием свободного и депонированного гербицида составила, соответственно, 4 и 3 см. В целом, действие экспериментальных форм ТРИБ, как показывают результаты эксперимента, было эффективнее его свободной формы.

В таблице 1 представлены результаты оценки состояния посевов пшеницы под действием двух форм ТРИБ по сравнению с интактными растениями.

Наблюдения за состоянием посевов пшеницы в течение 21 суток (до периода массовой гибели сорняков) существенных различий не выявило. Общее количество растений (их плотность) и высота, в общем, были сопоставимыми. Выявленные отличия в показателях на уровне 10 % свидетельствуют об отсутствии достоверного и негативного влияния пестицидов на развитие пшеницы. В результате исследований были получены экспериментальные формы препаратов на основе П(ЗГБ) и древесных опилок с депонированными гербицидами метрибузином и трибенурон-метилом. Исследование разрушаемости депонированных препаратов в почвенных микросистемах показало, что экспериментальные формы медленно деградируют и длительно функционируют в почве, а также существенно не влияют на численность почвенных микроорганизмов. Внесение экспериментальных форм трибенурон-метила в лабораторные посевы позволило снизить количество сорняков до 20 %, а также замедлить их рост. Таким образом предварительные результаты показали возможность применения экспериментальных форм в длительных лабораторных и полевых экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

- Wang Y., Qian C., Yan X., Liu H. Preparation and characterization of controlled-release poly (melamine-formaldehyde) microcapsules filled with 2, 4-D isooctyl ester // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2017. V. 66. № 18. С. 963–969.
- Roy A., Singh S.K., Bajpai J., Bajpai A.K. Controlled pesticide release from biodegradable polymers // Central European Journal of Chemistry. 2014. V. 12. Is. 4. P. 453–469.
- Shershneva A.M., Murueva A.V., Zhila N.O., Volova T.G. Antifungal activity of P3HB microparticles containing tebuconazole // Journal of Environmental Science and Health, Part B. 2019. P. 196–204.
- Lobo F., Aguirre C., Silva M., Grillo R., de Melo N., Oliveira L., Morais L., Campos V., Rosa A., Fraceto L. Poly(Hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalerate) Microspheres Loaded with Atrazine Herbicide: Screening of Conditions or Preparation, Physico-Chemical Characterization, and In Vitro Release Studies // Polym. Bull. 2011. V. 67. P. 479–495
- Киселев Е.Г., Демиденко А.В., Барановский С.В., Волова Т.Г. Масштабирование технологии синтеза биodeградируемых полигидроксиканоатов в условиях опытного производства // Журнал Сибирского Федерального Университета. Сер. 2. Биология. 2014. № 7. С. 134–147.