**Итоговые результаты выполнения проекта**

Традиционное повсеместное применение продуктов химического синтеза, получаемых из невозобновляемых природных ресурсов, приводит к чрезмерному и прогрессирующему возрастанию количества неутилизируемых отходов. Это вступает в противоречие с мероприятиями, направленными на защиту окружающей среды и создает глобальную экологическую проблему. Выходом из этой ситуации может стать более широкое применение средств и методов биотехнологии, обеспечивающих, с одной стороны, защиту полезной биоты и повышение продуктивности в сельском хозяйстве, с другой – снижающих токсический прессинг на отдельные экосистемы и биосферу в целом. Это представляет собой актуальную научную проблему, ориентированную на снижение риска от неконтролируемого распространения и аккумуляции в биосфере химических продуктов техносферы в результате получения фундаментального обоснования для конструирования и применения в сельском хозяйстве препаратов нового поколения.

Решение этой задачи легло в основу проекта, подготовленного коллективом сотрудников Института биофизики СО РАН и представленного на конкурс Российского научного фонда в 2014 году в номинации поддержки существующих лабораторий. В результате реализации программы работ по гранту РНФ «Фундаментальные основы конструирования сельскохозяйственных препаратов нового поколения» (№14-26-00039) были развернуты исследования, результатом которых стало получение научной основы для нового направления экологической и с/х биотехнологии, включая научно обоснованные и разработанные технологии конструирования долговременных препаратов нового поколения, сконструированное и исследованное семейство препаратов фунгицидного и гербицидного действия, а также азотных удобрений, депонированных в разрушаемую полимерную основу.

Полученные результаты выполнения научной программы проекта включают:

- исследованные условия взаимодействия химических препаратов с полимерами класса полигидроксиалканоаты (ПГА) в различных фазовых состояниях, на этой основе – отработанные методы депонирования препаратов, предназначенных для подавления возбудителей болезней растений и сорняков, а также удобрений, в полимерные матриксы различной формы;

- серию сконструированных экспериментальных образцов долговременных форм препаратов, полученных с использованием различных методов; результаты исследования структуры и физико-механических свойств;

- исследованную кинетику оттока действующих веществ из полимерного матрикса в лабораторных почвенных микроэкосистемах в зависимости от геометрии разработанной формы и степени нагруженности препаратом во взаимосвязи с химическим составом почвы и спецификой почвенных микробиоценозов;

- положительный результат оценки эффективности применения разработанных долговременных форм препаратов в лабораторных условиях в охарактеризованных почвенных экосистемах с высшими растениями, зараженными фитопатогенами и сорными растениями.

На первом этапе на основе выполненного анализа современной литературы и предварительных исследований выбраны препараты, удовлетворяющие сформулированным критериям отбора по эффективности действия и масштабам применения, пригодные для грунтового применения, совместимые с полимерной основой в различных фазовых состояниях, устойчивые в растворах неполярных растворителей и пригодные для спектрофотометрических методов анализа (хромато-масс-спектрометрия, ВЭЖХ, ИК-спектроскопия), – гербициды (Магнум Супер и Зенкор Ультра), фунгицид – Виал Траст ВСК (тебуконазол); в качестве азотного удобрения были взяты гранулированные карбамид и аммиачная селитра. Далее были сформированы двухфазовые системы «полимер/действующие вещества препаратов» в виде растворов, эмульсий, порошков; которые были исследованы в привлечением ВЭЖХ, ДCК, X-Ray, ИК-спектроскопия.

Из охарактеризованных систем «полимер/действующие вещества» в виде порошков, растворов и эмульсий сконструированы долговременные формы отобранных препаратов в виде микрочастиц, микрогранул, пленок и 3D форм, нагруженных препаратами в различной степени, включающие:

- формы гербицидов (метрибузин, 2,4-дихлофеноксиуксусная кислота, трибенурон-метил) при различной нагрузке полимерной основы действующим веществом в виде пленок из раствора полимера-3-гидрокисмасляной кислоты [П(3ГБ)], в виде гранул из раствора полимера; в виде 3D форм из смеси порошков полимера и МЕТ; микрочастицы, нагруженные МЕТ, полученные микроэмульсионным методом;

- формы фунгицида тебуконазола при различной нагрузке основы действующим веществом в виде пленок, микрогранул, 3D прессованных форм;

- серия форм пролонгированного азотного удобрения с использованием карбамида и аммиачной селитры в виде пленок, 3D-форм; в виде гранул карбамида с полимерным покрытием по типу «ядро/оболочка», а также прессованных 3D-форм с многослойным полимерным покрытием.

Результаты исследования исходных субстанций (полимера и препаратов) и разработанных форм методами ИК-спектроскопии, ДСК и X-Ray, ВЭЖХ показали, что наполнение полимерной основы препаратами выраженно не влияет на физико-химические характеристики полимеров и, следовательно, эксплуатационные свойства, а также и то, что в процессе получения форм и смешения компонентов не происходит их химического связывания, и полученные системы представляют собой физические смеси.

Для оценки разработанных долговременных препаратов сконструированы и охарактеризованы лабораторные почвенные микроэкосистемы с агропреобразованными почвами разных типов (полевой и огородной) с учетом химического состава и структуры почвенных микробиоценозов. Выявлены доминирующие микробные виды, в том числе первичные деструкторы ПГА различного химического состава. Исследована зависимость выхода препаратов фунгицидного и гербицидного действия, а также азотного удобрения из форм в почву в зависимости от геометрии форм, типа депонированного препарата и степени нагрузки формы с учетом активности разрушения полимерной основы. Установлено, что экспериментальные формы препаратов, депонированные в разрушаемые полимеры класса ПГА, позволяют обеспечить постепенный, без резких выбросов, выход действующих веществ в почву и, следовательно, долговременное действие препаратов.

Для возможности влияния на разрушаемость ПГА, а также повышения доступности этих полимеров получены композиты полимеров с полиэтиленгликолем, поликапролактоном, березовыми опилками. Установлено выраженное влияние состава композитной основы на динамику выхода препаратов из форм и показано, что варьируя составом основы формы, а также формируя дополнительное полимерное покрытие на формах азотного удобрения, можно регулировать выход действующих веществ в достаточно широких пределах. Эти исследования обеспечили разработку методов и приемов для конструирования пионерного семейства долговременных форм препаратов с использованием разрушаемых полигидроксиалканоатов (ПГА) в качестве основы. Исследовано влияние различных факторов (геометрии формы, степени нагрузки, химического состава полимерной основы, типа почвы и ее микробной составляющей) на разрушаемость форм в почве и кинетику выхода действующих веществ; выявлены основные факторы, позволяющие регламентировать эти процессы. Показана состоятельность разработанных форм для долговременной доставки препаратов гербицидного и фунгицидного действия и азотного удобрения.

Заключительным этапом стало исследование эффективности действия разработанных экспериментальных долговременных форм препаратов, депонированных в разрушаемую полимерную основу в лабораторных экосистемах с культивируемыми растениями:

- модельными сорными и культурными видами, включающими модельные сорные растения (многолетний злак полевица побегоносная (*Agrostis stolonifera*), щетинник лисий хвост (*Setaria macrocheata*), марь белая (*Chenopodium album*), донник (Melilótus), щирица запрокинутая (*Amaránthus retrofléxus*);

- культурными растениями: салат листовой (*Latuca sativa*), редис (*Raphanus sativus*), пшеница (*Triticum aestivum*);

- почвенными микроэкосистемами, зараженными фитопатогенами F. moniliforme и *F. solani* - возбудителями корневой гнили растений;

- культурой *Triticum aestivum*, зараженной *Fusarium moniliforme* и сорными растениями.

Выполненными исследованиями установлено, что разработанные пролонгированные формы гербицидного и фунгицидного действия, эффективны по отношению к сорнякам и фитопатогенам, и их действие по силе сопоставимо или превосходит эффект при применении свободных форм препаратов. Разработанные формы азотного удобрения существенно сокращают потери азота за счет его постепенного выхода из форм.

Полученные положительные результаты свидетельствуют о правильности выбранной стратегии конструирования долговременных форм сельскохозяйственных препаратов с применением в качестве разрушаемой полимерной основы природных полиэфиров полигидроксиалканоатов и позволяют далее планировать исследования в полевых условиях.

Решение комплекса сформулированных задач обеспечило получение новых знаний о потенциале разрушаемых ПГА применительно к новому направлению их применения – конструированию долговременных форм сельскохозяйственных препаратов. В целом, получена научная основа, необходимая для становления актуального направления – конструирования экологически безопасных и адресных форм удобрений и препаратов для защиты культурных растений от вредителей и возбудителей болезней с адресным и контролируемым выходом активного начала. Развитие этого направления будет способствовать снижению риска аккумуляции и неконтролируемого распространения в окружающей среде ксенобиотиков и замене тупиковых синтетических пластиков разрушаемыми материалами, вписывающимися в биосферные круговоротные циклы.