

А.І. Чуєнко¹, М.Я. Вортман², В.В. Шевченко²

¹Інститут мікробіології і вірусології НАН України імені Д.К.Заболотного, вул. Академіка
Заболотного, 154, Київ, ДСП Д 03680, Україна, тел.: +38 (044) 526 11 89,
e-mail: helmhammer@ Rambler.ru

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160,
Україна, тел.: +38 (044) 559 13 94, e-mail: vmar_1962@i.ua

ФУНГІЦИДНА АКТИВНІСТЬ ГУАНІДИНВІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ, ПЕРСПЕКТИВНИХ ДО ЗАСТОСУВАННЯ В ГУМОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Мета. Дослідження фунгіцидної активності нових перспективних до застосування в гумовій промисловості речовин, що мали робочі назви І1 та М1 щодо мікроміцетів-деструкторів гумотехнічних матеріалів (ГТМ). **Методи.** Визначення фунгіцидної активності проводили за допомогою методу дифузії в агар за діаметром зон затримки росту мікроскопічних грибів. **Результати.** Показано, що речовина І1 мала активність лише щодо 5 ізолятів на відміну від М1, яка викликала значне пригнічення росту всіх мікроскопічних грибів, використаних в даній роботі. Досліджена фунгіцидна активність різних концентрацій М1 (0,5; 1,0; 3,0 та 5,0%). Встановлено, що в концентрації 3,0% речовина М1 мала високу фунгіцидну активність щодо всіх досліджених ізолятів (зони затримки росту $27,8 \pm 0,8$ – $87,8 \pm 3,2$ мм), та помірну – щодо *A. flavus* F-41432 (зона затримки росту $21,1 \pm 0,4$ мм). Відмічено посилення інтенсивності утворення пігментів у ізолятів *A. alternata* F-41431, *A. flavus* F-41432, *A. ustus* F-41437, *C. cladosporioides* F-41436, *C. sphaerospermatum* F-41404 та *F. roae* F-41416 під впливом досліджених сполук, що могло бути пов'язано з активацією одного з компонентів їх захисних систем. **Висновки.** Показано перспективність застосування речовини М1 у концентрації 3,0% для захисту гумотехнічних матеріалів від пошкоджень мікроскопічними грибами.

Ключові слова: грибовістійкість, гумотехнічні матеріали, мікроскопічні гриби, фунгіциди, полігуанідини.

Пошкодження гумотехнічних матеріалів (ГТМ) мікроскопічними грибами часто відбувається при їх зберіганні, експлуатації в умовах підвищеної відносної вологості повітря (90% і вище) та введенні до їх складу технологічно необхідних компонентів (пластифікаторів, прискорювачів та активаторів вулканізації, антипіренів, барвників та ін.), які мають низьку грибовістійкість [15].

Одним із засобів захисту гуми та виробів на її основі є введення до її складу фунгіцидів. Захист ГТМ фунгіцидами – відносно складна задача,



так як такі речовини можуть бути токсичними для людини та забруднювати навколишнє середовище. Деякі фунгіциди, зокрема сполуки міді, у поєднанні з компонентами гумової суміші досить часто втрачають свої властивості, або погіршують фізико-механічні властивості гуми [3].

Останнім часом увагу вітчизняних та зарубіжних дослідників [5, 9, 12] привертає застосування як фунгіцидів похідних гуанідину, зокрема їх олігомерів, що містять різні хімічні групи. Відмічено позитивний вплив похідних гуанідину на фізико-механічні властивості гумотехнічних матеріалів, а також зниження часу їх вулканізації [1]. Такі речовини мають широкий спектр дії, відносно низьку собівартість, безпечні для здоров'я людини. Механізм їх фунгіцидної дії пов'язаний з руйнацією біополімерів, які входять до складу клітинної мембрани, що призводить до порушення її функцій [10].

Слід звернути увагу, що для ефективного вибору засобу захисту ГТМ від грибного ураження необхідно враховувати особливості видового складу мікроскопічних грибів, що викликали їх пошкодження.

Метою даної роботи було дослідження фунгіцидної активності нових перспективних до застосування в гумовій промисловості речовин, щодо мікроміцетів-деструкторів ГТМ.

Матеріали та методи

Об'єктами дослідження були мікроскопічні гриби, виділені нами з гумотехнічних матеріалів та їх компонентів [14]: *Alternaria alternata* (Fr.: Fr.) Keissl. F-41431, *Aspergillus flavus* Link: Fr. F-41432, *A. fumigatus* Fresen. F-41489, *A. niger* van Tieghem F-41456, *A. sydowii* (Bainier et Sartory) Thom et al. F-41420, *A. ustus* (Bainier) Thom et Church F-41437, *Cladosporium cladosporioides* (Fresen.) de Vries F-41436, *C. sphaerospermum* Penz. F-41404, *Fusarium poae* (Peck) Wollenw. F-41416, *Mucor racemosus* Fresen. F-41411, *Penicillium chrysogenum* Thom F-41427, *Stachybotrys chartarum* (Ehrenb.) S. Hughes F-41410 та *Trichoderma viride* Pers.: Fr. F-41409.

Речовинами, фунгіцидна активність яких досліджувалася в даній роботі, були олігомерні похідні гуанідину гідрохлориду, що мали робочі назви: J1 та M1 (рис. 1).

Для визначення фунгіцидної активності даних сполук, готували їх водні розчини, що містили об'ємні частки діючих речовин, відповідні таким, що використовуються під час процесу вулканізації гуми. Для J1 вона становила 3%, а для M1 — 0,5; 1,0; 3,0; та 5,0%, відповідно. Як еталон фунгіцидної активності використовували 3%-ий водний розчин формальдегіду.

Мікроскопічні гриби вирощували та готували суспензію їх конідій згідно ГОСТ 9.048-89 [4].

Фунгіцидну активність визначали методом дифузії в агар [8]. За діаметром зони затримки росту тест-культур оцінювали їх чутливість щодо



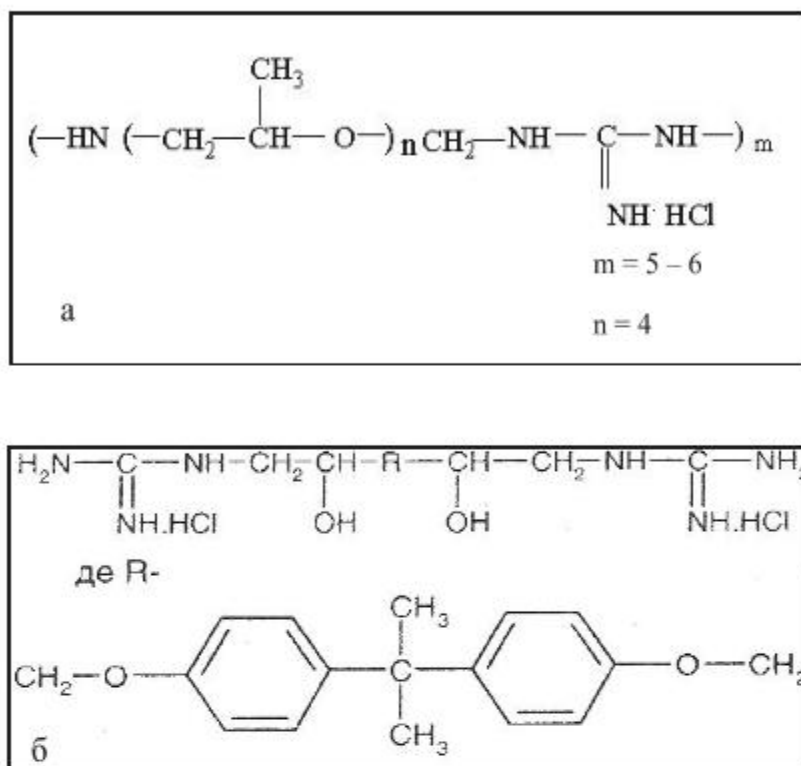


Рис. 1. Структурні формули досліджених сполук: а). J1; б). M1

Fig. 1. Structural formulae of investigated compounds: а). J1; б). M1

досліджених сполук: > 25 мм – висока; ≤ 25 мм – середня; < 15 мм – низька; 0 мм – відсутня [6]. Досліди проводили в трикратній повторності, результати експерименту оброблено методами математичної статистики з використанням комп'ютерної програми Microsoft Excel 2010, різницю між середніми величинами вважали достовірною за $P < 0,05$ [2].

Результати та їх обговорення

Наші випробування показали, що діаметр зон затримки росту штамів *A. niger* F-41456, *C. cladosporioides* F-41436, *C. sphaerospermum* F-41404, *F. poae* F-41416 та *T. viride* F-41409 під впливом речовини J1 становив відповідно $5,0 \pm 0,2$; $23,3 \pm 0,6$; $31,1 \pm 1,0$; $5,5 \pm 0,7$ та $44,4 \pm 1,5$ мм. Речовина M1 на відміну від J1 більше пригнічувала ріст всіх штамів грибів, що були досліджені нами (табл. 1).

Речовина J1 виявилась неактивною по відношенню до 8 штамів грибів, мала низьку фунгіцидну дію щодо *A. niger* F-41456 та *F. poae* F-41416, середню – щодо *C. cladosporioides* F-41436 та високу щодо *C. sphaerospermum* F-41404 та *T. viride* F-41409.

На відміну від J1 речовина M1 проявляла високу активність щодо всіх досліджених ізолятів, окрім *A. flavus* F-41432, що характеризувався

помірною чутливістю. Найбільше пригнічення росту спостерігали у ізолятів *C. cladosporioides* F-41436, *C. sphaerospermum* F-41404, *S. chartarum* F-41410 та *T. viride* F-41409, що становило $87,8\pm 3,2$; $62,2\pm 2,0$; $60,0\pm 1,4$ та $73,33\pm 1,6$ мм, відповідно.

Таблиця 1

Фунгіцидна активність 3%-их водних розчинів досліджених сполук

Table 1

Fungicidal activity of 3% water solutions of investigated compounds

Штам	Діаметр зони затримки росту, мм		
	М1	Л1	Еталон (формальдегід)
<i>A. alternata</i> F-41431	55,5±2,0	0,0	90,0±0,3
<i>A. flavus</i> F-41432	21,1±0,4	0,0	90,0±0,5
<i>A. fumigatus</i> F-41489	36,7±0,7	0,0	90,0±0,2
<i>A. niger</i> F-41456	46,7±1,0	5,0±0,2	90,0±0,1
<i>A. sydowii</i> F-41420	44,4±2,0	0,0	90,0±0,5
<i>A. ustus</i> F-41437	31,1±1,5	0,0	85,0±2,0
<i>C. cladosporioides</i> F-41436	87,8±3,2	23,3±0,6	90,0±0,2
<i>C. sphaerospermum</i> F-41404	62,2±2,0	31,1±1,0	69,3±3,2
<i>F. poae</i> F-41416	36,7±1,2	5,5±0,7	21,6±1,2
<i>M. racemosus</i> F-41411	27,8±0,8	0,0	90,0±0,2
<i>P. chrysogenum</i> F-41427	30,0±0,6	0,0	90,0±0,1
<i>S. chartarum</i> F-41410	60,0±1,4	0,0	90,0±0,2
<i>T. viride</i> F-41409	73,33±1,6	44,4±1,5	90,0±0,4

Розчин формальдегіду у концентрації 3% повністю пригнічував ріст всіх досліджених грибів за винятком *A. ustus* F-41437, *C. sphaerospermum* F-41404 та *F. poae* F-41416. На нашу думку, це може бути пов'язано з адаптивними властивостями досліджених ізолятів, зокрема здатністю до посиленого утворення пігментів [13].

Сильний фунгіцидний ефект речовини М1, ймовірно, пов'язаний з наявністю у її складі дифенілпропанової групи. Відомо, що в молекулах органічних речовин під впливом наявних в них різних за своєю природою атомів або атомних груп відбувається перерозподіл електронної густини хімічних зв'язків (позитивний або негативний індукційний ефект). Наявність дифенілпропанової групи в молекулі М1 спричиняє негативний індукційний ефект — замісник зменшує електронну густину на тому атомі



вуглецю, з яким він зв'язаний. При цьому замісник набуває часткового негативного заряду (δ^-), а атом вуглецю — часткового позитивного заряду (δ^+) [7]. За даними літератури, величина (δ^+) може бути одним з факторів, що підсилює взаємодію фунгіцидних речовин з клітинною стінкою грибів [11].

До складу сполуки J1 входить оксиізопропіленова група, що проявляє позитивний індукційний ефект. При цьому такий замісник набуває часткового позитивного заряду (δ^+), а атом вуглецю — часткового негативного заряду (δ^-) [7], що в свою чергу може знижувати ефективність фунгіциду внаслідок зменшення його взаємодії з грибним міцелієм.

Відомо, що макромолекули гуанідинових полімерів адсорбуються на негативно зарядженій поверхні клітини, блокуючи тим самим процеси дихання та живлення (транспорту метаболітів через клітинну стінку та цитоплазматичну мембрану). Вони дифундують через клітинну стінку, спричиняючи незворотні пошкодження всередині клітини та інактивацію ряду ферментів [10].

Одночасно з вивченням фунгіцидної активності спостерігали посилення пігментації у штамів *A. alternata* F-41431, *A. flavus* F-41432, *A. ustus* F-41437, *C. cladosporioides* F-41436, *C. sphaerospermum* F-41404 та *F. poae* F-41416, що може бути пов'язано з їх реакцією на несприятливі умови довкілля (а саме дію фунгіциду) шляхом посилення синтезу пігментів, як одного з компонентів захисної системи мікроміцетів. Останнє узгоджується зі спостереженнями Сухаревича зі співавт. [13], що наполягали на обережному використанні фунгіцидів у промисловості, так як при розвитку грибів-деструкторів на матеріалі, попередньо обробленому фунгіцидом, ефект їх пошкодження значно посилюється.

Наступним етапом досліджень був підбір оптимальної діючої концентрації речовини M1 для подальшого застосування в гумовій промисловості (табл. 2).

Найефективнішою виявилася 3%-ва концентрація речовини M1. Менші її концентрації — 0,5 та 1% мали нижчу фунгіцидну активність, а підвищення її до 5% призводило до зростання інгібування лише трьох штамів — *A. sydowii* F-41420, *A. ustus* F-41437, *S. chartarum* F-41410. На штами *A. alternata* F-41431, *A. flavus* F-41432, *F. poae* F-41416 та *P. chrysogenum* F-41427 підвищення концентрації M1 з 3 до 5% не впливало. У інших шести штамів (*A. fumigatus* F-41489, *A. niger* F-41456, *C. cladosporioides* F-41436, *C. sphaerospermum* F-41404, *M. racemosus* F-41411 та *T. viride* F-41409) при збільшенні концентрації M1 фунгіцидна активність знижувалася. На нашу думку таке явище пояснюється зниженням розчинності фунгіциду M1 у воді з підвищенням його концентрації та як наслідок — послабленням дифузії його в агар і, відповідно, зменшенням його потрапляння до конідій мікроскопічних грибів, що проростали. Окрім того введення даної речовини до складу гумової суміші у концентрації вище 3% є технологічно не вигідним.



Таблиця 2

Фунгіцидна активність різних концентрацій речовини М1*

Table 2

Fungicidal activity of different concentrations of substance M1*

Штам	Концентрація М1, %			
	0,5	1,0	3,0	5,0
<i>A. alternata</i> F-41431	24,4±1,0	40,0±1,5	55,5±2,0	55,5±2,0
<i>A. flavus</i> F-41432	11,1±0,4	21,1±0,4	21,1±0,4	21,1±0,4
<i>A. fumigatus</i> F-41489	11,1±0,4	31,1±1,5	36,7±0,7	28,9±1,5
<i>A. niger</i> F-41456	11,1±0,4	26,7±1,2	46,7±1,0	18,9±0,5
<i>A. sydowii</i> F-41420	28,9±1,5	40,0±2,8	44,4±2,0	62,2±2,4
<i>A. ustus</i> F-41437	20,0±1,0	31,1±1,5	31,1±1,5	43,3±1,8
<i>C. cladosporioides</i> F-41436	33,3±0,4	51,1±2,5	87,8±3,2	58,9±2,7
<i>C. sphaerospermum</i> F-41404	33,3±0,4	70,0±2,8	62,2±2,0	53,3±2,5
<i>F. poae</i> F-41416	25,6±0,8	36,7±0,5	36,7±1,2	36,7±2,1
<i>M. racemosus</i> F-41411	11,1±0,4	38,9±0,6	27,8±0,8	25,6±0,3
<i>P.chrysogenum</i> F-41427	11,1±0,4	28,9±1,7	30,0±0,6	30,0±0,8
<i>S. chartarum</i> F-41410	50,0±2,4	54,4±2,2	60,0±1,4	67,8±1,9
<i>T. viride</i> F-41409	31,1±1,1	73,3±2,6	73,33±1,6	50,0±0,7

*Примітки: діаметр зони затримки росту мікроскопічних грибів, мм

*Notes: diameter of zone of inhibition of fungal growth, mm

Таким чином, речовина М1 у концентрації 3% проявляла максимальний фунгіцидний ефект до всіх досліджених нами грибів (окрім *A. flavus* F-41432) та може бути використана як засіб захисту гумотехнічних матеріалів від грибного ураження.



UDC 615.28:582.28

A.I. Chuienko¹, M.Y. Vortman², V.V. Shevchenko²

¹Zabolotny Institute of Microbiology and Virology NASU, 154, Acad. Zabolotny str., Kyiv, CSP D 03680, Ukraine, tel.: +38 (044) 526 11 89, e-mail: helmhammer@rambler.ru

²The Institute of Macromolecular Chemistry of the NASU, 48, Kharkivske avenu, Kyiv, 02160, Ukraine, tel.: +38 (044) 559 13 94, e-mail: vmar_1962@i.ua

FUNGICIDAL ACTIVITY OF GUANIDINE-CONTAINING OLIGOMERS, PERSPECTIVE FOR USING IN RUBBER MANUFACTURING

Summary

The **aim** of the work was to research fungicidal activity of the new substances, perspective for the using in rubber industry, and has work names J1 and M1, for the microscopic fungi that are destructors of rubber. **Methods.** Definition of fungicidal activity was explored by the method of diffusion to agar for the diameter of zones of growth inhibition of microscopic fungi. **Results.** It has been shown that substance J1 was active only for five strains, in difference of M1, which caused significant oppression of all investigated microscopic fungi. It had been studied fungicidal activity of different concentrations of M1 (0.5; 1.0; 3.0 and 5.0 %). It was concluded that in concentration 3.0% substance M1 had high fungicidal activity for all explored strains (zones of growth inhibition 27.8 ± 0.8 – 87.8 ± 3.2 mm) and middle – for *A. flavus* F-41432 (zones of growth inhibition 21.1 ± 0.4 mm). It was marked increasing of intensity of the formation of pigments at strains *A. alternata* F-41431, *A. flavus* F-41432, *A. ustus* F-41437, *C. cladosporioides* F-41436, *C. sphaerospermum* F-41404 and *F. poae* F-41416 under influence of investigated substances that may be linked with activation of some components of their adaptive systems. **Conclusions.** The results of the study showed the perspectivity of using of substance M1 in concentration 3.0% for the protection of rubber technical materials from the deterioration caused by microscopic fungi.

Key words: resistance to fungal action, rubber technical materials, microscopic fungi, fungicides, polyguanidine.



УДК 615.28:582.28

А.І. Чуєнко¹, М.Я. Вортман², В.В. Шевченко²

¹Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины имени Д.К. Заболотного,
ул. Академика Заболотного, 154, Киев ГСП Д 03680, Украина,
тел.: +38 (044) 526 11 89, e-mail: helmhammer@gambler.ru

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48,
Киев, 02160, Украина, тел.: +38 (044) 559 13 94,
e-mail: vmar_1962@i.ua

ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Реферат

Цель. Исследование фунгицидной активности новых перспективных к использованию в резиновой промышленности веществ, имеющих рабочие названия J1 и M1, относительно микромицетов-деструкторов резинотехнических материалов. **Методы.** Определение фунгицидной активности проводили при помощи метода диффузии в агар по диаметру зон задержки роста микроскопических грибов. **Результаты.** Показано, что вещество J1 проявило активность лишь по отношению к 5 изолятам, в отличие от M1, которое вызывало значительное угнетение роста всех микроскопических грибов, использованных в данной работе. Была исследована фунгицидная активность разных концентраций M1 (0,5; 1,0; 3,0 и 5,0%). Установлено, что в концентрации 3,0% вещество M1 имело высокую фунгицидную активность по отношению ко всем исследованным изолятам (зоны задержки роста $27,8 \pm 0,8$ – $87,8 \pm 3,2$ мм), и умеренную – к *A. flavus* F-41432 (зона задержки роста $21,1 \pm 0,4$ мм). Отмечено усиление интенсивности образования пигментов у изолятов *A. alternata* F-41431, *A. flavus* F-41432, *A. ustus* F-41437, *C. cladosporioides* F-41436, *C. sphaerospermum* F-41404 та *F. roae* F-41416 под влиянием исследованных соединений, что могло быть связано с активацией одного из компонентов их защитных систем. **Выводы.** Показана перспективность использования вещества M1 в концентрации 3,0% для защиты резинотехнических материалов от повреждений микроскопическими грибами.

Ключевые слова: грибостойкость, резинотехнические материалы, микроскопические грибы, фунгициды, полигуанидины.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Аверко-Антонович Ю.О. Технология резиновых изделий / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Омельченко, Н.А. Охотина, Ю.Р. Эбич. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.



2. Антомонов М.Ю. Математическая обработка и анализ медико-биологических данных / М.Ю. Антомонов. — К.: ФМД, 2006. — 558 с.

3. Говорова О.А. Рецептуростроение и свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков / О.А. Говорова // Обзор инф., сер. Производство РТИ и АТИ. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989, вып. 4. — 60 с.

4. ГОСТ 9.048 — 89. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. Действующий от 1989 — 26 — 06. М.: Из-во стандартов, 1989. — 22 с.

5. Демченко Н.С. Вплив четвертинних солей піридинію та триазолазепінію на розвиток корозійного мікробного угруповання ґрунту: автореф. дис. канд. біол. наук: спец 03.00.07 «Мікробіологія» / Н.С. Демченко. Київ, 2012. — 20 с.

6. Дослідження впливу біоцидних препаратів на старіння реставраційних паперів: Методичні рекомендації / Держкомархів України. УНДІАСД; Інститут мікробіології і вірусології ім. Заболотного НАН України; ВАТ «Український науково-дослідний інститут паперу». Уклад.: О.П. Володіна, Н.М. Жданова, Л.М. Канарьова, П.М. Сидорченко. — К., 2005. — 35 с.

7. Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов. — Львів: Центр Європи, 2009. — 868 с.

8. Методы экспериментальной микологии. / И.А. Дудка, С.П. Вассер, И.А. Элланская и др. [ред. В.И. Билай]. — К.: Наук. думка, 1982. — 550 с.

9. Ольховик В.К. Синтез и фунгицидная активность четвертичных аммониевых солей на основе замещенных бифенилов / В.К. Ольховик, Д.А. Василевский, Ю.В. Матвиенко, В.Г. Петушок, Р.А. Желдакова, В.В. Лысак // Научно-практическая конференция «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения»: Тез. докл. — Киев: Издатель В.С. Мартынюк, 2009. — С. 137.

10. Опарин П.С. Прошлое настоящее и будущее четвертичных аммонийных соединений / П.С. Опарин, Н.А. Тюрнева, С.И. Шептунов и др. / Дезинфектология на современном этапе: ВС НЦ СО РАМН — Иркутск, 2003. — С. 53–61.

11. Светлов Д.А. Биоцидные препараты на основе производных полигексаметиленгуанидина / Д.А. Светлов, В.Т. Ерофеев, Е.А. Морозов и др. // Вторая Международная. научно-техническая. конференция «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве»: Сб. статей. — Саранск: Изд-во — 2006. — С. 270–273.

12. Стельмах С.А. Водорастворимые полимеры и гидрогели на основе гуанидинов: автореф. дисс. канд. хим. наук: спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» / С.А. Стельмах. — Иркутск, 2012. — 20 с.

13. Сухаревич В.И. Рост микромицетов и синтез пигментов на средах, содержащих фунгициды и ингибиторы пигментообразования / В.И. Су-



харевич, И.Л. Кузикова, И.Г. Медведева, Ю.А. Гріднева // Микология и фитопатология. — 2000. — Т.34, вып.3. — С. 43–47.

14. *Чуєнко А.І.* Видовий склад грибів, виділених з уражених гумових шин та їх компонентів / А.І. Чуєнко, Л.Т. Наконечна, Н.М. Жданова // Мікробіологічний журнал. — 2010. — Т. 72, № 2. — С. 21–29.

15. *Чуєнко А.І.* Ураження суцільнолитих гумових шин мікроскопічними грибами / А.І. Чуєнко, А.Г. Суббота, С.В. Олішевська, В.А. Заславський, Н.М. Жданова // Мікробіологічний журнал. — 2010. — Т. 72, № 3. — С. 36–42.

Стаття надійшла до редакції 04.04.2013 р.

