

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 142 – 148

**ACTION OF POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE HYDROCHLORIDE  
AND ITS COMPLEX WITH CETYLPIRIDINIUM BROMIDE  
TO PLANT PATHOGENS XANTHOMONAS CAMPESTRE  
AND CLAVIBACTER MICHIGANSIS**

**N. Bekturganova<sup>1</sup>, O. Yessimova<sup>2</sup>, K. Musabekov<sup>2</sup>,  
M. Kerimkulova<sup>2</sup>, G. Isenova<sup>3</sup>, S. Kumargalieva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry of Kazakh National Technical University after  
K. Satpaev, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>3</sup>Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine, Kazakhstan.

E-mail: bektur\_n@mail.ru; esimova\_61@mail.ru

**Key words:** polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (metacide), surface tension, foaming, adsorption, complex.

**Abstract.** An integrated approach to solving the problem always has a better chance of getting a positive result. In particular, the investigations of colloid-chemical properties (foaming capacity, surface tension) of chemical

substances used in agriculture as a fungicide and bactericide substances is of great importance. In the present work examined foaming capacity, surface tension polyhexamethyleneguanidine hydrochloride PHMG (metacide), cetylpyridinium bromide and complex metacide/cetrimonium bromide. Found that compared with the individual components complex PHMG/ cetylpyridinium bromide displays a significant decrease of surface tension and good foaming capability. These data allowed the use as antibacterial agents in the preparations (in vitro) for crops. Analysis of the results showed bactericidal activity of the complex PHMG/ cetylpyridinium bromide on the plant pathogens *Xanthomonas campestre* and *Clavibacter michigansis* effectiveness of individual agents. Reduction of being infected plants compared with the standard was  $0.13 \pm 0.05$  mm. The results suggest the possibility of using complex polyhexamethyleneguanidine hydrochloride cetrimonium bromide in agriculture as an antibacterial agent.

УДК 544.77+632.9

## ДЕЙСТВИЕ МЕТАЦИДА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДОМ НА ВОЗБУДИТЕЛЕЙ БОЛЕЗНЕЙ РАСТЕНИЙ *XANTHOMONAS CAMPESTRE* И *CLAVIBACTER MICHIGANSIS*

Н. Е. Бектурганова<sup>1</sup>, О. А. Есимова<sup>2</sup>, К. Б. Мусабеков<sup>2</sup>,  
М. Ж. Керимкулова<sup>2</sup>, Г. Д. Исенова<sup>3</sup>, С. Ш. Кумаргалиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup> ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (метацид), поверхностное натяжение, пенообразователь, адсорбция, комплекс.

**Аннотация.** В представленной работе изучены пенообразующая способность, поверхностное натяжение полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (метацид) (МЦ), цетилпиридиний бромида (ЦПБ) и комплекса МЦ/ЦПБ. Установлено, что по сравнению с отдельными компонентами комплекс МЦ/ЦПБ проявляет значительное снижение поверхностного натяжения и хорошую пенообразующую способность. Эти данные позволили применить реагенты в качестве бактерицидных препаратов (в лабораторных условиях) для сельскохозяйственных культур. Анализ полученных результатов показало, бактерицидное действие комплекса МЦ/ЦПБ на возбудителей болезней растений *Xanthomonas campestre* и *Clavibacter michigansis* эффективнее отдельных реагентов. Снижение заражаемости растений по сравнению с эталоном составило  $0.13 \pm 0.05$  мм.

**Введение.** В настоящее время исследования в области разработки бактерицидных, фунгицидных, пенообразующих свойств ПАВ имеет как практическое, так и теоретическое значение. Теоретическая важность проблемы заключается в разработке пенообразующих веществ на основе поверхностно-активных веществ и комплексов ПАВ/полимер, обладающих высокой дезинфицирующей эффективностью и устойчивостью. Практическая необходимость решения проблемы заключается в разработке новых препаратов против разного рода возбудителей болезней растений, зачастую не хватающих в сельском хозяйстве [1-3].

В связи с этим, целью представленной работы явилось предварительное изучение коллоидно-химических свойств (поверхностное натяжение и способность пенообразования) комплекса на основе метацида и ЦПБ на возбудители сельскохозяйственных растений (яблоко, огурец, картофель, томаты) *Xanthomonas campestris* и *Clavibacter michigansis*.

### Объекты и методы исследования

В качестве основного реагента использовали синтетический полиэлектролит – метацид с  $M_n=177.5$ . Использование метацида в качестве бактерицидного компонента в композиции обусловлена его гуанидиновой группой. Кроме того, благодаря полимерной природе метацид усиливает вязкость между каналами образующихся пен, что придает пене значительный стабилизирующий эффект. Были исследованы концентрации метацида в интервале  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Результатами

экспериментов было установлено, что только при концентрациях  $1 \cdot 10^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л наблюдается слабая пенообразующая способность полимера. Поэтому для дальнейших экспериментов использовали эти концентрации полиэлектролита.

Для усиления процесса пенообразования путем смешения ПАВ и МЦ получали композиции ПАВ/МЦ. Мольные соотношения концентрации компонентов комплекса составили  $n = 1 \cdot 10^{-5} \div 10^{-1}$  ( $n = C_{\text{ПАВ}}/C_{\text{МЦ}}$ ). В качестве ПАВ использовали катионное поверхностно-активное вещество (ЦПБ) с  $M_r = 396$ .

Определение антибактериальной активности проводили методом диффузии в мясопептонный агар (МПА). Поверхность агара засеивали сплошным газоном определенного тест - организма. В качестве тест - культуры были выбраны: бактерии двух видов. *Xanthomonas campestris* - грам-отрицательные бактерий, аэробные, палочкообразные с длиной 1.0-1.5 и шириной 0.6-0.7 мкм. *Clavibacter michiganensis* – грамположительные, аэробные. Возбудитель рака клетки растений. Длина палочек может составлять 0.6-0.8 или 0.7-1.0 мкм. Колонии бактерии круговые. При заражении вначале бесцветны, далее проявляются в светло-желтых оттенках, далее кремового и желтого оттенков [4].

### Обсуждение результатов

**I. Изучение пенообразующей способности и поверхностного натяжения водных растворов регентов.** Пена с точки зрения термодинамики неустойчивая система [5]. Хорошо известно, что стабильность пенообразующих композиций осуществляется за счет образования липкой, сохраняющей стабильность пены адсорбционного слоя полиэлектролита [6, 7]. В связи с этим стабильность пены можно охарактеризовать течением жидкости в каналах пены. В представленной работе изучена кинетика синерезиса пен, полученных из водных растворов ЦПБ и МЦ (рисунок 1).

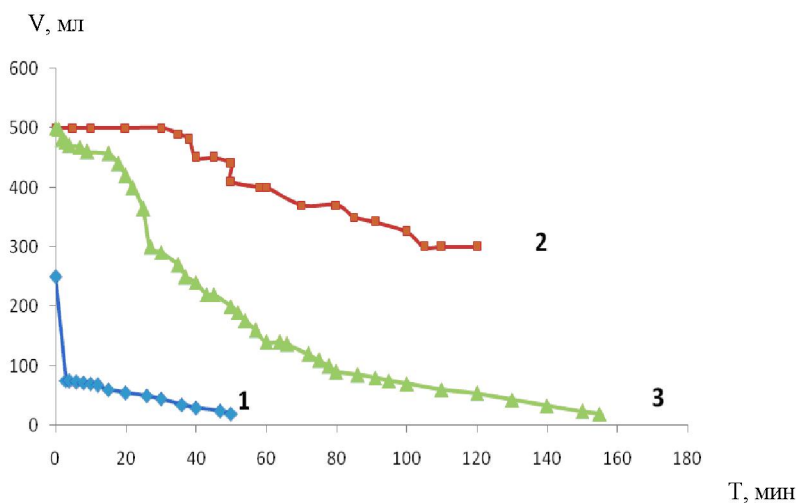


Рисунок 1 – Кинетические кривые синерезиса пен, полученных из водных растворов: 1 – МЦ; 2 – ЦПБ; 3 – ЦПБ/МЦ.  $C_{\text{ПАВ}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Анализ кривых рисунка 1 показывает, что комплекс МЦ/ЦПБ более пенообразующий и стабильный по сравнению с отдельными компонентами. Вероятно, это связано природой метацида, способного удерживать жидкость в каналах пены. В то время как пены, образованные ПАВом получаются более сухие. Стабильность пен, образованных комплексом МЦ/ЦПБ можно также объяснить образованием гидрофобных связей между реагентами, которое приводит к формированию поверхностно-активных ассоциатов.

Для применения композиционных ПАВ в сельском хозяйстве необходимо исследование свойств каждого компонента в отдельности и в самой композиции на межфазных границах. В связи с этим было изучено поверхностное натяжение МЦ, ЦПБ и комплекса МЦ/ЦПБ. На рисунке 2 представлены результаты исследования изотерм поверхностного натяжения МЦ, ЦПБ и композиции МЦ/ЦПБ.

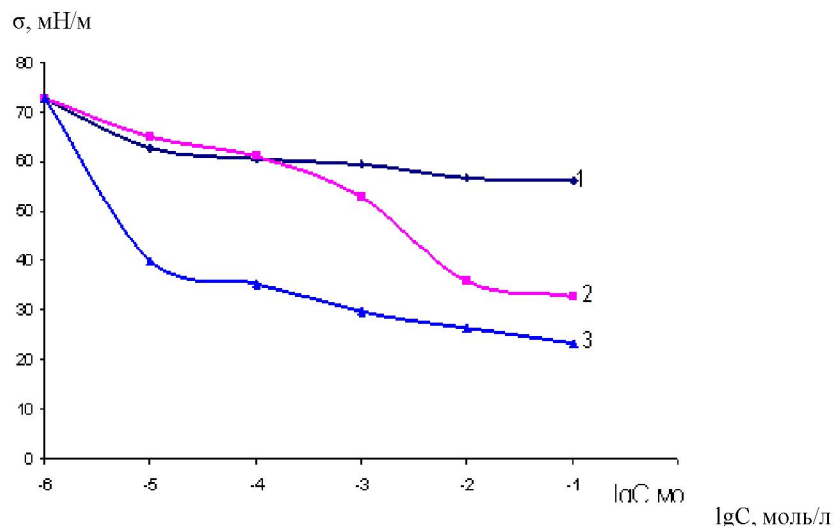


Рисунок 2 – Изотермы поверхностного натяжения:  
1 – метацид (моль/л); 2 – ЦПБ; 3 – МЦ/ЦПБ

Из рисунка 2 видно, что наибольшее понижение поверхностного натяжения наблюдается у композиции МЦ/ЦПБ. Это позволяет говорить о преимуществе пенообразования у комплекса МЦ/ЦПБ. Такое поведение системы вероятно объясняется тем, что поверхностно-активное вещество адсорбируясь своими гидрофобными цепями на полиэлектролите, образует мицеллярный агрегат. Это в свою очередь, приводит снижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [8].

В ходе исследования представляло интерес также выявление возможности пролонгирования действия поликомплекса. С этой целью семена пшеницы выдерживались в течение 40 минут в 0,1%-ном растворе поликомплекса, после чего хранились в обычных условиях. После хранения сравнивали энергию прорастания опытных и не обработанных (контроль) семян. Как видно, из данных рисунка, энергия прорастания значительно выше у обработанных поликомплексом семян по сравнению с контрольным вариантом.

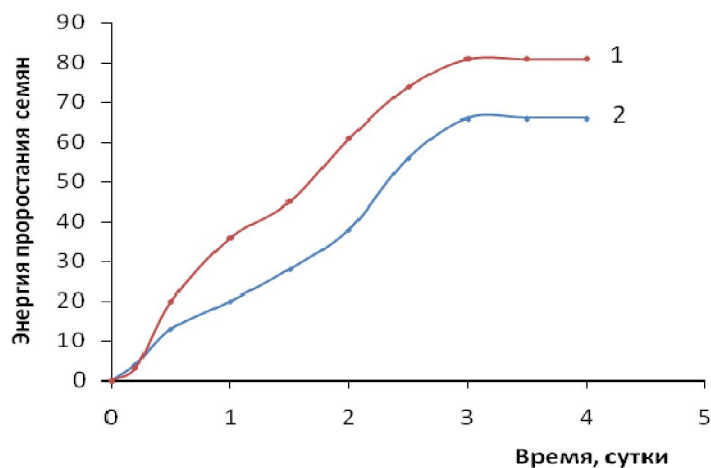


Рисунок 3 – Пролонгирующее действие метацида на прорастание семян пшеницы:  
1 – метацид; 2 – контрольная проба

**II. Изучение бактерицидных свойств композиции.** Поскольку конечной целью работы было изучение получения бактерицидных препаратов для обеззараживания сельскохозяйственных культур возникла необходимость изучения бактерицидного действия МЦ, ЦПБ и комплекса МЦ/ЦПБ. Оптимально благоприятная температура для распространения инфекций растений является 25–30 °С при относительной влажности воздуха более 90%. Кроме того, большой объем осадков в период вегетации усиливает эффект заражения. Такие условия благоприятны и для

возбудителя болезней сельскохозяйственных культур *Xanthomonas campestris* и *Clavibacter michiganensis*.

Оба возбудителя неприемлемы для получения здорового, качественного сельскохозяйственного продукта. В связи с этим было изучено бактерицидное действие исследованных МЦ, ЦПБ и их композиций на семена огурцов, яблок, томатов, картофеля. Результаты исследований представлены на таблицах 1–3.

Таблица 1 – Влияние реагентов на возбудитель болезней растений *Xanthomonas campestris*

Образец	Анализ пробы, воспроизведение, мм			Среднее значение	Стандартные отклонения	Эффективность препаратов против <i>Xanthomonas campestris</i>
	I-повторение	II-повторение	III-повторение			
Контроль	–	–	–			
Ридомил (гранула)	0.3	0.4	0.5	0.35	0.07	0.35±0.07
Метацид (0.1н)	0.4	0.4	0.4	0.6	0.1	0.6±0.1
ЦПБ (0.1н)	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2±0.1
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/1 объема)	0.5	0.5	0.5	0.4	0.1	0.4±0.1
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/3 объема)	0.2	0.3	0.2	0.23	0.05	0.23±0.05

Таблица 2 – Влияние реагентов на возбудитель болезней растений *Clavibacter michiganensis*

Образец	Анализ пробы, воспроизведение, мм			Среднее значение	Стандартные отклонения	Эффективность препаратов против <i>Clavibacter michiganensis</i>
	I-повторение	II-повторение	III-повторение			
Контроль	–	–	–			
Ридомил (гранула)	0.5	0.4	0.4	0.43	0.05	0.43±0.05
Метацид (0.1н)	0.5	0.5	0.4	0.63	0.11	0.63±0.11
ЦПБ (0.1н)	–	–	–	–	–	–
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/1 объема)	0.3	0.5	0.4	0.4	0.1	0.4±0.1
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/3 объема)	0.5	0.5	0.4	0.46	0.05	0.46±0.05

Таблица 3 – Результаты лабораторных анализов действия препаратов на рост возбудителей растений (средний диаметр зоны роста бактерий 15 мм)

Образец	Норма потери, г/мл, мл/см <sup>2</sup>	Зона ослабления роста бактерий мм	
		<i>Xanthomonas campestris</i>	<i>Clavibacter michiganensis</i>
Контроль	–	–	–
Ридомил (гранула)	0.01	0.35±0.07	0.33±0.05
Метацид (0.1н) + ЦПБ (0.1н), (1/1 объема)	0.5	0.4±0.1	0.4±0.1
Метацид (0.1н) + ЦПБ (0.1н), (1/3 объема)	0.5	0.4±0.1	0.46±0.1

Как показывают результаты обработки зараженных *Xanthomonas campestris*, *Clavibacter michiganensis* сельскохозяйственных культур ранее исследованными реагентами комплекс МЦ/ЦПБ дают положительные результаты. Эффективность комплекса по сравнению с эталоном составляет 0.13±0.05 мм.

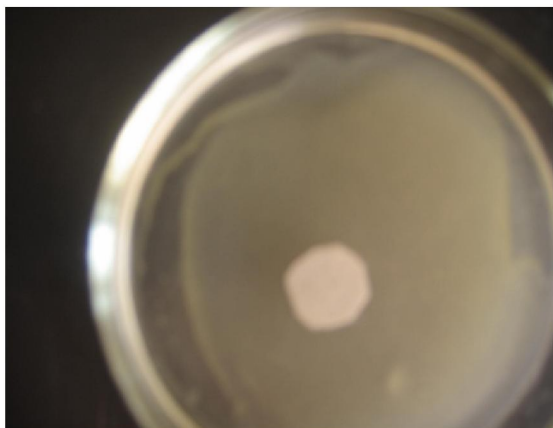


Фото 1а – Рост бактерий *Xanthomonas campestris* без обработки

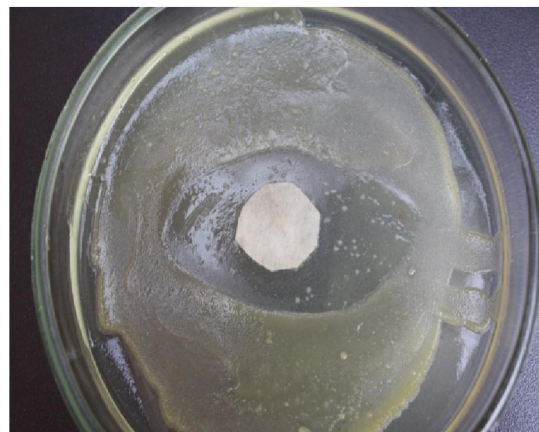


Фото 1б – Действие композиции МС/СРВ на рост бактерий *Xanthomonas campestris* после обработки



Фото 2а – Рост бактерий *Clavibacter michiganensis* без обработки

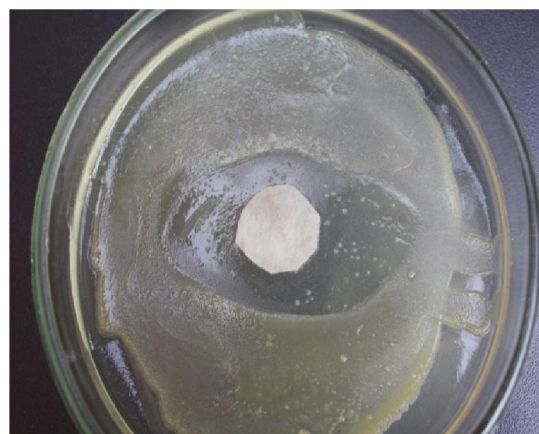


Фото 2б – Действие композиции МС/СРВ на рост *Clavibacter michiganensis*

Таким образом на основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

- пенообразующая способность комплекса МС/СРВ больше способности МС и СРВ. Такое поведение системы вероятно объясняется природой метацида, способного удерживать жидкость в каналах пены. А также формированием поверхностно-активных ассоциатов за счет гидрофобных связей комплекса;

- комплекс МС/СРВ понижает поверхностное натяжение до 22 мН/м, тогда как МС до 59 мН/м, СРВ до 36 мН/м соответственно;

- действие комплекса МС/СРВ при  $C=0.1n$  (для обоих реагентов) при 1/1 и 1/3 объема показало снижение заражаемости на  $0,13 \pm 0,05$  мм по сравнению с этанолом.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Серикова Л.В. Влияние гуминовых кислот на активность пероксидазы // Химический журнал Казахстана. – 2009. – №1. – С. 10-12.

[2] Патент №2400039. Способ стимуляции роста и развития масличных культур. Опубл. 20.01.2010.

[3] Патент РФ №2329647. Стимулятор роста и развития овощных культур и способ стимуляции роста и развития овощных культур. Опубл. 27.07.2008.

[4] Комарова Г.Н., Сорокина А.В. Влияние регулятора роста и развития растений гуминовой природы Гумостим на овес // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – №5. – С. 27-29.

[5] Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Н. С. Егорова. – М.: Изд-во Московского университета, 1983. – 215 с.

[6] Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Изд-во «Лань», 2010. – 416 с.

[7] Кругляков П.М., Ровин Ю.Г., Дерягин Б.В., Пена и пенные пленки. – Химия, 1990. – 432 с.

[8] Мұсабеков Қ.Б., Оспанова Ж.Б., Мұхамедиева Ә.С., Айдарова С.Б., Ахметова Ш.С., Қусаинова Ж.Ж. Бактерицидтік және жансыздандырғыш қасиеттері бар композициялық көбіктер // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2007. – №1(45).

[9] Ekerova D., Kolatarov T., Esipova N.E., Yankov R., Zorin Z.M. Foam and wetting films from aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions electrostatic stability // Coll. J. – 2001. – Vol. 63, №1. – P. 50-56.

#### REFERENCES

[1] Serikova L. Influence of humic acid on the activity of peroxidase. Chemical Journal of Kazakhstan, 2009, №1, p. 10-12.

[2] Patent №2400039. A method of promoting the growth and development of oilseeds. Publ. 20.01.2010.

[3] RF patent №2329647. Stimulator growth and development of vegetable crops and a method for stimulating the growth and development of vegetable crops. Publ. 27.07.2008.

[4] Komarova G.N., Sorokin A.V. Influence of control plant growth and development humic nature Gumostim on oats. Advances in science and technology agriculture, 2012, №5, p. 27-29.

[5] Guide to practical training in microbiology. Under ed. N. S. Egorov. M.: Publishing House of the Moscow University, 1983, 215 p.

[6] Fridrihsberg D.A. Colloid chemistry course. Publishing house "Lan", 2010, 416 p.

[7] Kruglyakov P.M., Raven Y.G., Deriagin B.V. Foam and foam film. Chemistry, 1990, 432 p.

[8] Musabekov K.B., Ospanova J.B., Muhamadiev A.S., Aidarova S.B., Akhmetov S.S., Kusainova Zh. Zh. Composite foam with antibacterial and analgesic properties. Almaty Herald treasury. Chemical series, 2007, №1 (45), p. 1214-128.

[9] Ekerova D., Kolatarov T., Esipova N.E., Yankov R., Zorin Z.M. Foam and wetting films from aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions electrostatic stability. Coll. J., 2001, Vol. 63, №1. P. 50-56.

#### МЕТАЦИД ЖӘНЕ ОНЫҢ ЦЕТИЛПИРИДИЙ БРОМИДІМЕН КОМПЛЕКСІНІҢ ӨСІМДІК АУРУЛАРЫН ҚОЗДЫРҒАШТАРЫНА *XANTHOMONAS CAMPESTRE* AND *CLAVIBACTER MICHIGANSIS* ӘСЕРІ

Н. Е. Бектұрғанова<sup>1</sup>, О. А. Есимова<sup>2</sup>, К. Б. Мұсабеков<sup>2</sup>,  
М. Ж. Керімқұлова<sup>2</sup>, Г. Д. Исенова<sup>3</sup>, С. Ш. Құмарғалиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

<sup>3</sup>«Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты» ЖШС, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** полигексаметиленгуанидин гидрохлориді (метацид), беттік керілу, көбіктүзгіш, адсорбция, комплекс.

**Аннотация.** Ұсынылған жұмыста метацидтің (МЦ), цетипиридиний бромидының (ЦПБ) және МЦ/ЦПБ комплексінің беттік керілуі, көбіктүзу қабілеті зерттелген. МЦ/ЦПБ-ның беттік керілуі белгілі дәрежеде төмендеп, көбіктүзу мүмкіндігі артады. Бұл мәліметтер ауылшаруашылық дақылдарына бактерицидті препарат ретінде қолдануға мүмкіндік беретінін көрсетеді. Алынған сараптамалардың нәтижесі МЦ/ЦПБ комплексінің *Xanthomonas campestris* және *Clavibacter michiganensis* өсімдіктерінің қоздырғыштарына тиімді. Өсімдіктердің эталонмен салыстырғандағы зақымдануының мөлшері  $0.13 \pm 0.05$  мм.

Поступила 03.06.2015г.