

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИН СУКЦИНАТУ

Натяжний Я.М., Лапінський А.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
пр. Берестейський, 37, 03056, м. Київ
tnrtazht@xtf.kpi.ua, natyazhny.yaroslav@iit.kpi.ua

Наведено базову характеристику складових полігексаметиленгуанідин сукцината та обґрунтовано доцільність використання даної водорозчинної полімерної сполуки у аграрному секторі. Співставлення параметрів розчинності і констант дисоціації полігексаметиленгуанідину (57 г/100 см^3 ; $pK_a = -13,6$) та бурштинової кислоти ($6,8 \text{ г/100 см}^3$; $pK_a = 4,21$) надали змогу значно простіше прогнозувати синтез речовини, використовуючи один із методів, а саме: напряду, або у водному середовищі.

Розглянуто вплив гуанідинового полімеру на прісноводну флору, взаємодію з ґрунтом та рослинами. Результатом даного аналізу є твердження про негативний вплив зазначеної речовини на дане середовище, хоча коефіцієнт переносу полімеру, із води у рослинність, складають 0,1 %. Проте він піддається руйнуванню певним спектром бактерій, зводячи до мінімуму вплив на навколишнє середовище, що зумовлює його високий ступінь екологічності. Прикладом є сапротрофи або мікроміцети, котрі можуть застосовувати його в якості джерела азоту.

Наведено пояснення феномену низького значення токсичності для людини та поєднання значної бактерицидної дії полімерних похідних гуанідину. Воно полягає у відсутності кислих ліпідів та наявності цвітер-іонів у зовнішньому моношарі, що призводить до утворення позитивного значення заряду, котрий унеможливорює адсорбцію полікатиона на поверхню клітин. Також розглянуто механізм бактерицидної дії.

Виділені два основні напрямки застосування полігексаметиленгуанідин сукцината, а саме: здійснювати нанесення на листя або попередньо обробляти насіння. Дані підходи були сформовані відповідно до властивостей полімерної похідної гуанідину як потенційно ефективного азотного добрива (амідна форма азоту), значно пришвидшує проростання насіння, є плівкоутворювачем. *Ключові слова:* полігексаметиленгуанідин сукцинат, гуанідиновий полімер, бурштинова кислота, токсичність, фітотоксичність, полімер, мономер, константа дисоціації, підживлення, розчинність, знезаражуючий ефект, плівкоутворювач, біодеградація, азотне добриво, бактерицидна дія, фунгіцидна дія, моношар, кислі ліпіди, цвітер-іони, водне середовище, коефіцієнт переносу.

Ecological aspects of the application of polyhexamethylene guanidine succinate. Natyazhnyi Ya., Lapinskyi A.

The detailed characterization of the components of polyhexamethyleneguanidine succinate is given, and the expediency of using this substance in the agricultural sector is substantiated. The comparison of solubility parameters and dissociation constants of polyhexamethylene guanidine (57 g/100 cm^3 ; $pK_a = -13,6$) and succinic acid ($6,8 \text{ g/100 cm}^3$; $pK_a = 4,21$) facilitated a simpler synthesis of the substance using one of the methods, namely, direct synthesis or in an aqueous environment.

The influence of guanidine polymer on freshwater flora, interaction with soil, and plants is considered. The result of this analysis asserts a negative impact of the specified substance on the environment, although the transfer coefficient of the polymer from water to vegetation is only 0,1%. However, it undergoes degradation by a certain spectrum of bacteria, minimizing its impact on the environment, which determines its high degree of ecological safety. An example is saprotrophs or micromycetes, which can utilize it as a nitrogen source.

An explanation of the phenomenon of low toxicity for humans and the combination of significant bactericidal action of polymeric guanidine derivatives is provided. It lies in the absence of acidic lipids and the presence of quaternary ions in the outer monolayer, leading to a positive charge, which prevents the adsorption of polycation on the cell surface. The mechanism of bactericidal action is also considered.

Two main directions of application of polyhexamethylene guanidine succinate are highlighted: application to leaves or seeds. These approaches were formed based on the properties of the polymeric derivative of guanidine – an effective nitrogen fertilizer that significantly accelerates seed germination and acts as a film-forming agent. *Key words:* polyhexamethylene guanidine succinate, guanidine polymer, succinic acid, toxicity, phytotoxicity, polymer, monomer, dissociation constant, fertilization, solubility, disinfectant effect, film-forming agent, biodegradation, nitrogen fertilizer, bactericidal action, fungicidal action, monolayer, acidic lipids, quaternary ions, aquatic environment, transfer coefficient.

Постановка проблеми. Сьогоднішня ситуація створює значний виклик для агропромислового сектору України, котрий повинен забезпечити високі показники стабільності та продуктивності в умовах війни та стрімкого росту попиту на продовольство. Зокрема, через воєнні дії та окупацію скоротилися площі аграрних угідь, частина оброблювальних ґрунтів є замінованою; спостерігається значний спад

доходів виробників зернових культур через вищезазначені фактори та завдяки зростанню вартості енергоносіїв, порушенню логістичних ланцюгів тощо [1].

Виникає потреба пошуку нових рішень та підходів, що нададуть можливість нівелювання вказаних проблем; окрім того, нікуди не зникають проблеми, пов'язані з достатнім живленням рослин, боротьбою зі шкідниками сільського господарства.

Актуальність дослідження. Одним із методів вирішення продовольчої кризи шляхом раціональної хімізації – використання агрохімікатів багатопільового призначення, здатних, наприклад, одночасно і жити рослини, і захищати їх. Такий підхід дозволяє економити як час так і, як наслідок, фінансові ресурси.

Саме тому розробка та введення полігексаметиленгуанідин (ПГМГ) сукцинату в агропромисловий комплекс може розглядатися як доцільною, оскільки ця синтетична речовина має комбіновані властивості, які сприяють і підвищенню врожайності, і забезпечують достатній рівень захисту культур під час росту.

Проте перед впровадженням в масове використання ПГМГ-сукцинату як синергетичної речовини необхідно розглянути всі аспекти впливу на зміну рівня екологічної безпеки, а саме: ґрунтову та водну системи, можливий вплив на людину тощо.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями. Результати праці спрямовані на обґрунтування екологічної безпеки полігексаметиленгуанідин сукцинату та доцільності його застосування в українському агрокомплексі з урахуванням чинного законодавства України (закони «Про охорону навколишнього середовища» та «Про дозвільну систему в галузі господарської діяльності»).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В сучасному масиві інформації можна вести мову щодо обмеженої обсяг уваги, яка присвячується полігексаметиленгуанідин сукцинату, в той час як протилежну ситуацію можна спостерігати у випадку гідрохлоридної солі даної речовини. Наприклад недостатня вивченість різних сольових форм полімеру призводить до невідповідності однотипних фізико-хімічних даних. За літературними джерелами температура пом'якшення, спалаху та втрати маси на повітрі становлять 150–160 °С, ~ 400 °С та > 300 °С відповідно [2]. Проте згідно з нашими експериментальними даними останнє значення знаходиться у діапазоні до 90 °С, що значно відрізняється від вищезазначеного [3].

Також на даний момент не існує простого методу отримання полімерних похідних гуанідину. Значного поширення набув спосіб, що включає дві стадії. Перший етап – отримання основи полігексаметиленгуанідину шляхом лужного дегідрохлорування гідрохлоридної похідної речовини. Другий етап передбачає нейтралізацію спиртового розчину органічної кислоти за допомогою водного розчину основи [4].

На нашу думку, доцільним і перспективним є отримання солі безпосередньо з полігексаметиленгуанідину та бурштинової кислоти. Такий підхід можна обґрунтувати завдяки співставленню констант дисоціації та розчинностей (ПГМГ – 57 г/100 см³ при 20 °С, $pK_a = -13,6$; бурштинова кислота – 6,8 г/100 см³ при 20 °С, $pK_a = 4,21$ та 5,72) [3].

Електролітні властивості на тлі достатньої розчинності у воді свідчать на користь «прямого синтезу» полігуанідин-сукцинату.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Зростаюча потреба у пошуку нових екологічно безпечних методів живлення та підживлення сільськогосподарських культур є необхідною складовою сучасності. Мета роботи – наведення розгорнутої характеристик ПГМГ сукцинату, визначення його екологічного впливу на навколишнє середовище. Останнє питання є предметом детальному розгляду, який включатиме прогноз безпосереднього впливу на різні структури біоценозів, механізми бактеріцидної дії, аргументацію щодо діапазонів застосовуваних концентрацій речовини та форму застосування ПГМГ-сукцинату.

Методологічне або загальнонаукове значення. Дана робота є результатом систематизації та опрацювання як власних досліджень, так і робіт інших дослідників даного наукового напрямку.

Викладення основного матеріалу. ПГМГ сукцинат – катіонний органічний поліелектроліт з числом мономерів в діапазоні від 30 до 90, що відповідає молекулярній масі від 700 до 10000 г/моль. При стандартних умовах цей матеріал представляє собою тверду речовину з відсутнім запахом [2].

Катіонною частиною даної речовини є полімер гуанідину, переваги якого перед іншими засобами дезінфекції включають: широкий спектр біоцидної та фунгіцидної активності, низькі значення показників токсичності для макроорганізмів, хімічна інертність та стабільність водних розчинів, швидка біодеградація в природних екосистемах [5].

Аніонна складова – сукцинат-іон, що є залишком бурштинової кислоти. Зазначена речовина належить до насичених аліфатичних карбонових кислот з двома карбоксильними групами. За стандартних умов сформована у вигляді безбарвних кристалів. У макроорганізмах утворюється як метаболіт. Для рослинності дана речовина є важливим інтермедієм у циклі кетонної кислоти.

Для глибшого розуміння впливу ПГМГ-сукцинату на макроорганізми та різноманітні біоценози необхідно розуміти його механізм біоцидної дії. Схематично його можна охарактеризувати наступним чином. Полігексаметиленгуанідин сукцинат належить до групи катіонних поліелектролітів, які мають позитивно заряджені атоми азоту у молекулі. На початковому етапі взаємодії з негативно зарядженою бактеріальною клітиною, молекули ПГМГ адсорбуються на її поверхні, частково блокуючи дихання, живлення та транспорт метаболітів через клітинну стінку. На наступному етапі молекули ПГМГ взаємодіють з цитоплазматичною мембраною мікроорганізму, де, крім електростатичного взаємодії з негативно зарядженими групами, включаючи карбоксильні групи амінокислот, білки та кислі фос-

фоліпіди, відбувається також гідрофобний механізм. Молекула ПГМГ містить неполярні гексаметиленові ділянки, які взаємодіють з фосфоліпідами мембран бактерій. Під час контакту з клітиною відбувається електростатична взаємодія між негативно зарядженими групами на клітинній мембрані та молекулою полімеру, призводячи до переорієнтації молекули та її потрапляння до ліпідного зовнішнього моношару мембрани. Утворений комплекс стабілізується гідрофобними взаємодіями алкільних ланцюгів жирних кислот фосфоліпідів, що призводить до змін електростатичних і гідрофобних взаємодій, стабілізації мембрани та послаблення ліпід-ліпідних взаємодій. Результатом сорбції є порушення бар'єрних і транспортних функцій мембрани. Подальше проникнення неполярного фрагмента молекули ПГМГ призводить до порушення ван-дер-ваальсових взаємодій між молекулами ліпідів, що спричинює спочатку зміну проникності, а потім і цілісності мембрани. Оскільки молекули ПГМГ є ферментативними сполуками, вони можуть інгібувати роботу окремих ферментних систем цитоплазматичної мембрани бактерій. Загальний вплив цих факторів призводить до розладу метаболізму та загибелі клітини [6].

Пояснення феномену, який полягає у поєднанні високої бактерицидної активності та низької токсичності, вбачається в природному електричному заряді соматичних клітин макроорганізмів. З огляду на практичну відсутність кислих ліпідів у зовнішньому моношарі та переважну кількість цвітер-іонів, таких як фосфатидилхолін, фосфатидилетаноламін, сфінгомієлін, їх заряд є позитивним, що спричиняє ускладнення процесу адсорбції полікатіонів на поверхню клітини.

Також ПГМГ не становить значної загрози для вищих наземних рослин. Наявні дані про використання 0,3 % водного розчину даної сполуки за дози 0,5–1,0 дм³/м². За експозиції 7–10 днів не було виявлено жодних негативних змін у структурі рослинності. Коефіцієнт передачі з ґрунту до рослин є незначним та близький до значення 0,01 % [7]. Можливо, що це зумовлено специфікою будови цитоплазматичної мембрани рослин, або через великі розміри молекули ПГМГ, котрі ускладнюють проникнення. Крім того мізерні значення передачі у системі «ґрунт-рослина» можна пояснити абсорбцією полігексаметиленгуанідину органічними та неорганічними компонентами ґрунту, що лімітує можливість переходу полімеру через ланцюги живлення. Необхідно враховувати і біодеградування полімеру, що може бути зумовлене спротрофами або мікроміцетами, які застосовують його, як джерело азоту.

Через високу адсорбцію ґрунтом та слабку десорбцію у водному середовищі, ймовірність потрапляння даної речовини у водойми є вкрай низькою. Однак навіть за умови надходження полігексаметиленгуанідину – він зв'язує та осаджує з водного середовища більшість органічних та неорганічних сполук,

завислі частинки, іони багатьох металів, поверхнево активні речовини тощо. Завдяки своїм осаджуючим властивостям уже «нейтралізовані» молекули ПАГів потрапляють на дно. Це, у свою чергу, ускладнює їх міграцію по ланцюгах живлення.

Коефіцієнт переходу для системи «вода-рослина» також є не значним та становить менше 0,1 %. Однак необхідно зазначити високу токсичність ПГМГ для гідробіонтів – 0,0001 % (або 1 мг/дм³) [8]. Основну небезпеку становлять продукти деструкції речовини – гексаметилендіамін та його солі, котрі відносять до другого класу небезпеки. Проте він також піддається біодеструкції, результатом якої є аміак та гідроген пероксид [7].

Враховуючи особливості полігексаметиленгуанідин сукцинату, а саме: можливість здійснення підживлення у різні способи, властивість утворювати плівки, належність до азотних добрив високої ефективності, а також здатність використовуватися як стимулятор росту для насіння та можливість його застосування при низьких концентраціях – виникає необхідність визначення оптимального підходу до його застосування.

Найбільша довжина кореня та пагона спостерігалась при внесенні на насіння різних культур речовини за концентрації 0,001 % (у перерахунку на ПГМГ) [4]. А внесення полімерної сполуки на лист може здійснюватися за концентрацій близьких до 0,3 %, що забезпечить формування захисної плівки та, як наслідок, пролонгований ефект.

Головні висновки. Полігексаметиленгуанідин-сукцинат є препаратом багатоцільової дії, що може застосовуватися у агропромисловому комплексі України, оскільки не становить загрози для вищих організмів та біоценозів різної організації.

Низька токсичність щодо людей пояснюється відсутністю кислих ліпідів та наявністю цвітер-іонів у зовнішньому моношарі клітин, який має позитивний заряд, що унеможлиблює адсорбцію.

Хоча ПГМГ-сукцинат та його продукти деструкції (гексаметилендіамін та його солі) є тимчасово вкрай токсичними для гідробіонтів, їх залучення у водоймища є малоімовірними і недоцільним. Оскільки при надходженні полімерної похідної гуанідину відбувається її контакт з органічними і неорганічними складовими середовища та подальше осадження. Що унеможлиблює спричинення негативного впливу на місцеві біоценози.

Ефективність полігексаметиленгуанідину на стимулюючі властивості насіння розташовані у діапазоні 0,001 %, що виключає можливість надходження значних концентрацій у навколишнє середовище.

У випадку надлишкової кількості полімеру у ґрунті – він буде трансформований у кінцеву нітратну форму сапротрофами або мікроміцетами, які застосовують дану речовину в якості джерела азоту.

Перспективи використання результатів дослідження. На основі поданої інформації, яка підтверджує належну екологічну безпеку в разі вико-

ристання полігексаметиленгуанідин сукцинату у сільському господарстві, у перспективі можна проводити ряд фітодосліджень, спрямованих на визна-

чення ефективності застосування даної полімерної речовини при обробці листової частини або насіння рослинних культур.

Література

1. Лотиш О. Я. Роль України на світовому ринку зерна: виклики і загрози. Економіка та суспільство. 2022. № 45.
2. Магльована Т. В., Нижник Т. Ю., Жартовський С. В. Екологічні аспекти використання гуанідинових полімерів в умовах надзвичайних ситуацій: монографія. Черкаси: видавець ФОП Гордієнко Є. І., 2017. 210 с.
3. Натяжний Я. М. Полігексаметиленгуанідин-сукцинат як перспективний агрохімічний фітопрепарат комбінованої дії. *Наукові досягнення та відкриття сучасної молоді: зб. матер. II Всеукр. наук. конф. студ. та молодих вчених (Луцьк, 31 травня 2023 р.)*. Луцьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2023. С. 66–67.
4. Лисиця А. В. Стимулювання проростання насіння полімерними похідними гуанідину. *Наукові доповіді НУБІП України*. 2010. № 3 (19).
5. Лисиця А. В., Мандигра Ю. М., Висоцький А. О. Перспективні напрями застосування похідних гуанідину у ветеринарній медицині, біотехнології та агровиробництві. *Ветеринарна біотехнологія*. 2017. № 30. С. 133–145.
6. Мандигра М. С., Лисиця А. В., Шатурський О. Я. Молекулярні механізми дії дезінфектанту на основі полігексаметиленгуанідину на мембрани клітин. *Ветеринарна медицина*. 2009. № 92. С. 307–311.
7. Лисиця А. В. Визначення впливу полігексаметиленгуанідину на рослинну складову біоценозів. *Biosystems Diversity*. 2017. № 25(2). С. 89–95.
8. Лисиця А. В. Препарати групи полімерних похідних гуанідину в загальній системі біологічної безпеки. *Регіональні гео-екологічні проблеми в умовах сталого розвитку: збірник наукових праць III Міжнар. Наук.-практ. конференції (Рівне, 18–20 жовтня 2018 р.)*. Рівне: видавець О. Зень, 2018. С. 257–261.