



ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В ОТНОШЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИЗОЛЯТОВ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ*

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Юлия Константиновна Юшина¹, д-р. техн. наук, руководитель лаборатории гигиены, производства и микробиологии

E-mail: yu.yushina@fncps.ru

Анжелика Александровна Махова¹, научный сотрудник лаборатории гигиены, производства и микробиологии

E-mail: a.makhova@fncps.ru

Елена Викторовна Зайко¹, младший научный сотрудник лаборатории гигиены, производства и микробиологии

E-mail: e.zaiko@fncps.ru

Мария Александровна Грудистова¹, научный сотрудник лаборатории гигиены, производства и микробиологии

E-mail: m.grudistova@fncps.ru

Дагмара Султановна Батаева¹, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гигиены, производства и микробиологии

E-mail: d.bataeva@fncps.ru

Анастасия Артуровна Семенова¹, д-р техн. наук, заместитель директора по научной работе

E-mail: a.semenova@fncps.ru

Григорий Новомирович Рогов², канд. техн. наук, директор ВНИИМС

E-mail: g.rogov@fncps.ru

Александр Анатольевич Ярославов³, д-р хим. наук, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений

E-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Алексей Александрович Зезин^{1,4}, д-р техн. наук, заведующий лабораторией радиационной модификации полимеров

E-mail: aazezin@yandex.ru

Дмитрий Игоревич Климов⁴, научный сотрудник лаборатории радиационной модификации полимеров

E-mail: klimowwww@hotmail.com

¹Федеральный научный центр пищевых систем им. В. М. Горбатова РАН, г. Москва

²Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия – филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В. М. Горбатова РАН, г. Углич

³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва

⁴Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, г. Москва

Плесневые грибы широко распространены на предприятиях молочной промышленности. Они способны вызывать порчу продукции, ухудшение ее органолептических свойств, а также создавать риски, связанные с образованием микотоксинов. Среди перспективных направлений повышения эффективности санитарной обработки оборудования и продления сроков годности продуктов выделяется создание несмываемых антимикробных покрытий. В связи с этим исследована фунгицидная активность полимерных композиций на основе полиэтиленimina (ПЭИ) и полиакриловой кислоты (ПАК), модифицированных серебром, в отношении 7 штаммов плесневых грибов (*Penicillium gladioli*, *Penicillium verrucosum*, *Penicillium rugulosum*, *Penicillium polonicum*, *Cladosporium pseudochalastosporoides*, *Botrytis cinerea*, *Aspergillus wentii*), выделенных на объектах молокоперерабатывающих предприятий. Фунгицидную активность оценивали по наличию или отсутствию роста на плотной и в жидкой среде Сабуро при экспозициях от 5 мин до 96 ч. Фунгицидная активность базовых интерполиэлектrolитных комплексов ПЭИ/ПАК зависела от их состава: чистый ПЭИ подавлял рост шести штаммов, комплекс 3ПЭИ/1ПАК – двух, а 1ПЭИ/3ПАК был неактивен. Введение серебра усилило фунгицидное действие: добавление ионов серебра (Ag⁺) к комплексу 3ПЭИ/1ПАК расширило спектр подавляемых штаммов с двух до семи, обеспечив универсальную активность через 5 мин. Модификация наночастицами серебра (Ag НЧ) повысила число чувствительных штаммов для исходно неактивного комплекса 1ПЭИ/3ПАК с нуля до шести, а для комплекса 3ПЭИ/1ПАК позволила сохранить полную активность в течение 96 ч, тогда как немодифицированный комплекс 3ПЭИ/1ПАК активность утрачивал уже через 24 ч. Таким образом, использование серебра позволило увеличить количество подавляемых видов плесневых грибов в 3,5–7 раз по сравнению с немодифицированными комплексами. Полученные результаты продемонстрировали перспективность разработанных материалов для создания фунгицидных покрытий в пищевой промышленности.

Ключевые слова: плесневые грибы, полимеры, фунгицидная активность, порча продуктов

Для цитирования: Эффективность комплексов и нанокomпозитов на основе полиэтиленimina в отношении промышленных изолятов плесневых грибов / Ю. К. Юшина, А. А. Махова, Е. В. Зайко [и др.] // Молочная промышленность. 2026. № 3. С. 74–82. <https://doi.org/10.21603/1019-8946-2026-3-85>

*Исследование выполнено за счет гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на реализацию крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-483).

ВВЕДЕНИЕ

Проблема порчи пищевых продуктов и продовольственных потерь является одной из наиболее острых в глобальном масштабе. По данным Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП), ежегодно в мире образуется около 1,05 млрд т пищевых отходов, что наносит мировой экономике ущерб в размере более 1 трлн долл. США. Кроме того, пищевые отходы генерируют 8–10 % глобальных выбросов парниковых газов. Площадь сельскохозяйственных земель, используемая для производства продуктов, которые в итоге не съедаются, составляет около 30 % от всех мировых сельскохозяйственных угодий¹ [1]. Значительная часть этих потерь напрямую связана с микробной порчей, ключевую роль в которой играют плесневые грибы [1]. Помимо ухудшения органолептических свойств, многие виды грибов родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria* и *Fusarium* способны продуцировать высокостабильные и опасные для здоровья человека и животных микотоксины [2–4].

Основными путями заражения пищевой продукции спорами грибов в производственных условиях является их попадание с сырьем и воздухом. Также имеет значение вторичная контаминация через контакт с оборудованием и другими объектами производственной среды [5, 6]. Для обеспечения гигиенических требований разработаны, официально одобрены и применяются различные дезинфицирующие средства – хлорсодержащие препараты, четвертичные аммониевые соединения, перекисные комплексы и др. Однако использование регламентированных средств зачастую сопряжено с ограничениями, связанными со снижением их эффективности в присутствии органических веществ, коррозионной активностью, рисками образования токсичных побочных продуктов, потенциальной опасностью для персонала, а также развитием устойчивости у микроорганизмов [7]. При этом стандартизированная оценка их эффективности, основанная на использовании эталонных штаммов микроорганизмов (например, АТСС), часто не отражает реальной ситуации на конкретном производстве. Исследования демонстрируют, что «дикие» штаммы грибов, выделенные из различных пищевых продуктов (сыров, хлебобулочных изделий, мясной продукции), могут проявлять более высокую резистентность к наиболее распространенным дезинфицирующим средствам, таким как

надуксусная кислота, препараты на основе хлора, чем эталонные культуры [8]. Эта вариабельность чувствительности, наряду со способностью грибов формировать биопленки на поверхностях оборудования, делает борьбу с ними сложной задачей и подчеркивает необходимость разработки новых, более эффективных и специфичных средств контроля [9–12].

В данном контексте все большую актуальность приобретают разработка и применение новых, более безопасных и эффективных стратегий, среди которых перспективным направлением является создание функциональных полимерных материалов с антимикробными свойствами. Полимеры могут выступать как в роли носителей для известных биоцидных агентов, обеспечивая их контролируемое высвобождение и пролонгированное действие, так и обладать собственной фунгицидной активностью [13–18]. Использование полимерных рецептур открывает возможности для создания активной упаковки, покрытий для оборудования и средств для обработки сырья, направленных специфически против плесневых грибов [19]. Во многих случаях биоцидные полимеры и нанокompозиты проявляют пониженную токсичность по сравнению с используемыми низкомолекулярными препаратами [20]. Эффективным подходом к получению полимерных антибактериальных и фунгицидных материалов является синтез макромолекул с катионными группами [21]. Серебро и его соединения – наиболее значимые компоненты фунгицидных материалов [22–24].

В литературе описаны примеры успешного использования полиакриловой кислоты в качестве основы для создания антимикробных материалов [25–28]. Полимеры и их комплексы широко применяются в виде стабилизирующей матрицы для наночастиц металлов (например, серебра), что приводит к синергетическому эффекту и усиленной активности композита [27–30]. Встречаются также данные о фунгицидной активности подобных комплексов в отношении некоторых плесневых грибов [31].

Особый интерес представляют синтез наночастиц – серебра с использованием УФ-облучения растворов полимеров, содержащих ионы серебра, т. к. этот подход не предполагает использования токсичных или вредных соединений [32]. Кроме того, синтез не требует использования дорогостоящей

¹Food Waste Index Report 2024 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.unep.org/resources/publication/food-waste-index-report-2024> (дата обращения: 02.04.2026).

аппаратуры и может быть осуществлен при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Интерес к использованию макромолекулярных комплексов обусловлен возможностью регулирования гидрофильно-липофильного баланса за счет изменения их химического состава, что позволяет, с другой стороны, регулировать взаимодействие полимерных покрытий с поверхностями различного типа. Таким образом, исследование биоцидных свойств коллоидных растворов макромолекулярных комплексов представляет собственный интерес и актуально для дальнейшей разработки биоцидных покрытий.

Целью данной работы являлись систематические исследования фунгицидной активности коллоидных растворов комплексов и наноконструкций на основе полиэтиленimina.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тест-штаммы. В качестве тест-штаммов были взяты плесневые грибы, выделенные на объектах производственной среды молокоперерабатывающих предприятий и депонированные в лабораторную коллекцию: *Penicillium gladioli* № 7034, *Penicillium verrucosum* № 7035, *Penicillium rugulosum* № 7040, *Penicillium polonicum* № 7046, *Cladosporium pseudochalastosporoides* № 7036, *Botrytis cinerea* № 7045, *Aspergillus wentii* № 7049.

Для проведения эксперимента использовали стерильный физиологический раствор (0,9 % NaCl), а также питательную среду Сабуро с добавлением хлорамфеникола (г. Оболенск, Россия).

Реактивы для приготовления полимерных образцов. Полиэтиленимин ($M_w = 60\,000$, Serva, Heidelberg, Germany), полиакриловая кислота ($M_w = 100\,000$, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), нитрат серебра ч. д. а. (Реахим, г. Москва, Россия).

В качестве фунгицидных средств были взяты 6 образцов водорастворимого катионного полимера полиэтиленimina (ПЭИ) без или с добавлением полиакриловой кислоты (ПАК) и серебра. Все образцы представляли собой растворы полиэтиленimina с концентрацией основного вещества 0,1 %. Серебро добавляли в виде ионов или наночастиц, полученных под действием ультрафиолетовой обработки, растворов, содержащих ионы серебра.

Приготовление полимерных образцов. Для получения макромолекулярных комплексов водные растворы ПАК и ПЭИ с концентрацией 0,2 масс.% доводили до pH 6. Для получения агрегативно устойчивой дисперсии с молярным соотношением ПЭИ/ПАК равным 3/1 раствор ПАК добавляли к раствору ПЭИ при постоянном перемешивании. Для получения агрегативно устойчивой дисперсии с заданным молярным соотношением ПЭИ/ПАК равным 1/3 раствор ПЭИ добавляли к раствору ПАК в необходимых объемах.

Для получения металлополимерных наноконструкций к полученным дисперсиям интерполиэлектролитных комплексов постепенно при перемешивании добавляли равный объем водного раствора с концентрацией AgNO_3 0,026 масс. %. Затем pH дисперсий вновь доводили до pH = 6,0 с использованием 0,4 М раствора КОН или 0,5 М H_2SO_4 . Затем подвергали воздействию УФ-облучения. УФ-облучение образцов проводилось при помощи лампы ДКБУ-7 с максимумом интенсивности излучения 254 нм на расстоянии 5 см от источника в течение 40 мин [24].

Перечень полученных комплексов:

- 0,1 % ПЭИ (ПЭИ – полиэтиленимин);
- 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК (ПЭИ – полиэтиленимин, ПАК – полиакриловая кислота);
- 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК + Ag ионы;
- 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК + Ag НЧ УФ (Ag НЧ УФ – наночастицы серебра, синтез с использованием УФ-облучения);
- 0,1 % 1ПЭИ/3ПАК;
- 0,1 % 1ПЭИ/3ПАК + Ag НЧ УФ.

Оценка фунгицидной активности полимерных комплексов.

При подготовке тест-штаммов плесневых грибов 7 см³ культуральной жидкости вместе с мицелием помещали в стерильный полиэтиленовый пакет с фильтром, содержимое перемешивали таким образом, чтобы фрагментировать мицелий. Отфильтрованную культуральную жидкость в количестве 2–3 см³ откручивали на центрифуге при скорости 13,2 тыс. об/мин в течение 5 мин, надосадочную жидкость сливали, а содержимое осадка добавляли к 9 см³ физиологического раствора таким образом, чтобы в исходной суспензии содержалось 1×10^8 КОЕ/мл.

Затем 0,5 см³ взвеси тест-микроорганизмов (51×10^7) добавляли к 4,5 см³ полимерного раствора и тщательно перемешивали. Время экспозиции составляло 5 мин, 24, 48, 72 и 96 ч. Затем из этой пробы по 0,1 см³ вносили в пробирки с 7 см³ бульона Сабуро и на поверхность

плотной питательной среды Сабуро. В контрольных опытах вместо растворов испытываемых полимерных композиций использовали стерильный физиологический раствор в том же объеме. Температура инкубирования посевов в бульоне и на плотной среде в термостате – 27 °С, срок инкубации – 5 суток.

Положительным результатом (отсутствием фунгицидной активности) считалось наличие роста в бульоне Сабуро или на плотной питательной среде Сабуро.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тест-культурами для оценки фунгицидной активности полимерных комплексов выступали 7 штаммов плесневых грибов, выделенные с объектов пищевых предприятий: *Penicillium gladioli*, *Penicillium verrucosum*, *Penicillium rugulosum*, *Penicillium polonicum*, *Cladosporium pseudochalastosporoides*, *Botrytis cinerea* и *Aspergillus wentii*. Среди выделенных штаммов *P. gladioli* представляет собой фитопатогенный вид, экологическая ниша которого связана с поражением луковичных культур [33]. Данный вид ассоциирован преимущественно с луковичными гладиолусов и способен продуцировать ряд биологически активных веществ, включая глиадиоловую кислоту и патулин [34]. Выделение этого гриба на пищевом предприятии может свидетельствовать о контаминации сырья растительного происхождения, поскольку его присутствие в производственной среде часто связано с переработкой продукции, загрязненной почвой или растительными остатками [35]. Штамм *P. verrucosum* заслуживает особого внимания в контексте безопасности пищевой продукции. Данный вид является одним из ключевых продуцентов охратоксина А и цитринина – микотоксинов, обладающих выраженным нефротоксическим и канцерогенным действием [36]. Штамм *P. rugulosum* представляет интерес как продуцент гепатотоксичных метаболитов. Установлено, что данный вид синтезирует антрахиноидные микотоксины лютеоскирин и (+)-ругулозин, для которых в экспериментальных моделях подтверждены гепатотоксичность и способность индуцировать образования в печени. Помимо токсинообразования *P. rugulosum* характеризуется способностью к продукции ряда гидролитических ферментов, включая инулиназу и β -рутинозидазу. Морфологически вид отличается медленным ростом колоний на

плотных средах и формированием конидий с шероховатой клеточной стенкой [37]. Штамм *P. polonicum* представляет особый интерес в связи с его доказанной нефротоксичностью. Данный вид, ранее включавшийся в комплекс *P. aurantiogriseum*, продуцирует ряд вторичных метаболитов, включая веррукозидин, пеницилловую кислоту и не полностью охарактеризованный амфотерный нефротоксин [38]. Менее изученным, но не менее важным штаммом является *C. pseudochalastosporoides*. Представители рода *Cladosporium* относятся к числу наиболее распространенных сапротрофных грибов, повсеместно встречающихся в почве, на растительных остатках и в воздушной среде. Виды этого рода часто выступают в качестве вторичных контаминантов пищевых продуктов при хранении, особенно в условиях повышенной влажности. Выделение данного штамма с пищевого предприятия может служить индикатором нарушения санитарно-гигиенического режима, способствующего развитию плесневых грибов на поверхностях оборудования или сырья [39]. Штамм *B. cinerea* занимает особое положение среди исследуемых

Источник изображения: freerik.com



изолятов как фитопатоген с чрезвычайно широким кругом растений-хозяев, включающим более 200 видов. Возбудитель серой гнили поражает виноград, землянику, томаты, капусту и многие другие культуры, вызывая значительные экономические потери как в полевых условиях, так и при хранении [40]. Патогенность *B. cinerea* обеспечивается комплексом факторов вирулентности: ферментами, разрушающими клеточную стенку (пектиназы, целлюлазы, ксиланазы), фитотоксинами (ботридиол, ботринолид), щавелевой кислотой, а также способностью индуцировать окислительный стресс в тканях растения-хозяина [41]. Обнаружение этого гриба на пищевом предприятии однозначно указывает на необходимость тщательного контроля поступающей продукции и объектов производственной среды. Штамм *A. wentii* – вид, известный своей двойственной ролью в пищевой промышленности. С одной стороны, *A. wentii* используется в биотехнологии как продуцент ферментов (липаз, целлюлаз, пектиназ) и лимонной кислоты. С другой стороны, этот космополитный почвенный гриб широко распространен на разнообразных органических субстратах и является типичным контаминантом зерна, орехов и другой продукции растительного происхождения, особенно в условиях повышенной влажности [42]. Таким образом, таксономический анализ исследуемых изолятов выявил их принадлежность к трем эколого-трофическим группам: токсигенным видам (*P. verrucosum*, *P. rugulosum*, *P. polonicum*), фитопатогенам (*P. gladioli*, *B. cinerea*) и сапротрофным контаминантам (*C. pseudochalastosporoides*, *A. wentii*). Это подтверждает необходимость видовой идентификации плесневых грибов

для корректной оценки рисков контаминации и разработки новых фунгицидных комплексов для санитарной обработки на пищевых предприятиях.

Результаты исследования фунгицидной активности образцов полимерных растворов полиэтиленimina и комплексов на его основе представлены в таблице.

Раствор 0,1 % ПЭИ проявлял фунгицидную активность против большинства тестируемых представителей плесневых грибов (*Penicillium*, *Verticillium*, *Cladosporium*, *Botrytis*), но был неэффективен против представителя рода *Aspergillus*. Это могло быть связано с особенностями клеточной стенки *Aspergillus*, богатой гидрофобными белками, которые снижают адсорбцию катионного полимера. Полиэтиленимин, обладая положительным зарядом, вероятно, взаимодействовал с анионными фосфолипидами мембран грибов, вызывая их дестабилизацию. Тем не менее устойчивость *Aspergillus* указывает на необходимость комбинированных подходов для преодоления его защитных механизмов.

Добавление ПАК делало полимерный раствор не эффективным в отношении еще двух штаммов рода *Penicillium* и одного штамма рода *Cladosporium*. Фунгицидная активность через 24 ч фиксировалась лишь против *P. rugulosum* № 7040 и *B. cinerea* № 7045, демонстрируя ограниченный спектр действия полимерного раствора 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК. Это могло свидетельствовать о том, что даже частичное связывание полиэтиленimina в комплекс существенно снижало его фунгицидный потенциал, вероятно, из-за изменения заряда молекул, увеличения размера и изменения физико-химических свойств.

Таблица. Результаты исследования фунгицидной активности полимерных растворов на основе полиэтиленimina через 24 ч

Образцы полимерных растворов	Тест-штаммы						
	<i>Penicillium gladioli</i> № 7034	<i>Penicillium verrucosum</i> № 7035	<i>Penicillium rugulosum</i> № 7040	<i>Penicillium polonicum</i> № 7046	<i>Cladosporium pseudochalastosporoides</i> № 7036	<i>Botrytis cinerea</i> № 7045	<i>Aspergillus wentii</i> № 7049
0,1 % ПЭИ	+	+	+	+	+	+	–
0,1 % ЗПЭИ/1ПАК	–	–	+	–	–	+	–
0,1 % ЗПЭИ/1ПАК + Ag ионы	+	+	+	+	+	+	+
0,1 % ЗПЭИ/1ПАК + Ag НЧ УФ	+	+	+	+	+	+	–
0,1 % 1ПЭИ/3ПАК	–	–	–	–	–	–	–
0,1 % 1ПЭИ/3ПАК + Ag НЧ УФ	+	+	+	+	+	+	+

Примечание: «+» – наличие фунгицидной активности (подавление более 99,99 % КОЕ тест-культуры), «–» – отсутствие фунгицидной активности (подавление менее 99,99 % КОЕ тест-культуры).

Другой полимерный раствор с избытком полиэтиленимина, 0,1 % 1ПЭИ/ЗПАК, был неактивен и не проявлял фунгицидного действия, возможно, из-за нейтрализации ключевого катионного заряда. Это контрастировало с высокой активностью чистого полиэтиленимина и подтверждало критическую роль положительного заряда.

Сравнение трех полимерных комплексов показало критическую зависимость фунгицидной активности от наличия положительного заряда в полимерной системе. Чистый полиэтиленимин, обладающий максимальной плотностью нескомпенсированных катионных групп, демонстрировал наиболее широкий спектр действия. Комплекс ЗПЭИ/1ПАК, сохраняющий положительный заряд, проявлял сниженную и видоспецифическую активность, что указывало на негативное влияние самого факта образования полиэлектролитного комплекса на фунгицидный потенциал полиэтиленимина, вероятно, за счет снижения доступности зарядов и увеличения размера частиц. Полная неактивность комплекса 1ПЭИ/ЗПАК, лишённого положительного заряда, служит прямым доказательством определяющей роли электростатического взаимодействия в механизме фунгицидного действия исследуемых полимерных систем на основе полиэтиленимина.

Результаты четко демонстрировали градацию активности в зависимости от доступного положительного заряда: базовый раствор полиэтиленимина (высокий «+» заряд) > комплекс ЗПЭИ/1ПАК (умеренный / ограниченный «+» заряд) > комплекс 1ПЭИ/ЗПАК (отсутствие «+» суммарного положительного заряда).

На основании данных, представленных в таблице, установлено, что базовые полимерные растворы (0,1 % ПЭИ, 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК и 0,1 % 1ПЭИ/ЗПАК) не обеспечивали 100 % подавления роста всего спектра тестируемых плесневых грибов. Учитывая выявленную неполную эффективность, для расширения спектра и усиления фунгицидного действия было принято решение модифицировать полимерные композиции путем введения наночастиц серебра, полученных синтезом с использованием УФ-облучения растворов (Ag НЧ), а также ионов серебра (Ag⁺ ионы).

Добавление серебра привело к выраженному усилению фунгицидного действия. Наиболее значительный эффект наблюдался для комплекса 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК, дополненного ионами серебра (ЗПЭИ/1ПАК + Ag⁺ ионы). Данный состав проявил

универсальную 100 % активность против всех семи тестируемых штаммов грибов, включая устойчивый к полиэтиленимину *A. wentii* № 7049.

Введение наночастиц серебра (Ag НЧ) также существенно повышало фунгицидную активность, однако ее спектр зависел от состава базового комплекса. Модификация 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК наночастицами (ЗПЭИ/1ПАК + Ag НЧ УФ) обеспечила активность против шести штаммов, за исключением *A. wentii* № 7049, что указывало на меньшую эффективность наночастиц по сравнению с ионами Ag⁺ против данного штамма в этом комплексе. Наиболее выраженное усиление активности наблюдалось для полимерного раствора 0,1 % 1ПЭИ/ЗПАК + Ag НЧ. В то время как базовый состав 1ПЭИ/ЗПАК был полностью неактивен, его модификация наночастицами серебра привела к проявлению высокой активности против шести штаммов: *P. gladioli* № 7034, *P. rugulosum* № 7040, *P. polonicum* № 7046, *C. pseudochalafosporoides* № 7036, *B. cinerea* № 7045 и *A. wentii* № 7049.

Неактивность сохранялась только в отношении *P. verrucosum* № 7035. Этот результат подчеркнул ключевую роль серебра в усилении фунгицидных свойств полимерных растворов.

Анализ полученных результатов выявил зависимость фунгицидной активности от состава полимерного раствора и типа модификации серебром. Базовые растворы ПЭИ/ПАК (3:1 и 1:3) обладали низкой или нулевой активностью, при этом введение полиакриловой кислоты подавляло фунгицидные свойства полиэтиленимина. Модификация серебром, особенно ионами Ag⁺ в комплексе ЗПЭИ/1ПАК, являлась эффективной стратегией для достижения универсальной фунгицидной активности против широкого спектра тестируемых плесневых грибов. Наночастицы серебра также значительно усиливали активность, однако их эффективность варьировалась в зависимости от состава комплекса-носителя и была ниже против отдельных штаммов (в частности, *A. wentii* № 7049 в растворе ЗПЭИ/1ПАК) по сравнению с ионами серебра. Штамм *A. wentii* № 7049 проявил наибольшую устойчивость, демонстрируя чувствительность только к ионам Ag⁺ в растворе ЗПЭИ/1ПАК и наночастицами Ag в растворе 1ПЭИ/ЗПАК. Полученные данные свидетельствовали о перспективности применения ионных форм серебра для усиления фунгицидных свойств полимерных растворов ПЭИ/ПАК.

При разработке новых полимерных систем с фунгицидной активностью временная стабильность фунгицидного действия приобретает критическое значение. Результаты исследования длительности фунгицидного действия растворов на основе ПЭИ, усиленных серебром, представлены на рисунке.

Изучение пролонгированной фунгицидной активности полимерных растворов выявило различия в длительности фунгицидного действия полимерных растворов против исследуемых плесневых грибов. 0,1 % ПЭИ сохранял фунгицидную активность против всех тестируемых штаммов в течение 96 ч. Раствор 0,1 % ЗПЭИ/1ПАК, модифицированный наночастицами серебра (синтез с использованием УФ-облучения), показал сопоставимую эффективность с сохранением полной фунгицидной активности в течение 96 ч для всех тест-штаммов. Раствор 0,1 % 1ПЭИ/3ПАК с наночастицами серебра (синтез с использованием УФ-облучения) не продемонстрировал долговременного фунгицидного действия против *P. gladioli* (действие наблюдалось только 24 ч) при сохранении эффективности против остальных штаммов на протяжении 96 ч.

С практической точки зрения комплекс ЗПЭИ/1ПАК с наночастицами серебра представлял особый интерес как универсальная система пролонгированного действия против распространения плесеней в пищевой промышленности. Обнаруженная селективность других систем открывает возможности

для разработки направленных фунгицидов против конкретных патогенов. Снижение долговременной эффективности ионной формы серебра против *P. gladioli* при ее первоначальной универсальной активности подчеркивает необходимость отдельной оптимизации систем для быстрого и пролонгированного действия. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на механизмах деградации активных компонентов и разработке стабилизирующих добавок для повышения длительности действия ионных форм серебра.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование подтверждает высокий потенциал комплексов на основе полиэтиленimina (ПЭИ) и полиакриловой кислоты (ПАК), модифицированных серебром, в качестве эффективного средства для борьбы с плесневыми грибами – ключевыми агентами порчи пищевой продукции.

Установлено, что фунгицидная активность напрямую зависит от состава полимерной матрицы. Чистый полиэтиленimin демонстрировал широкий спектр действия, однако образование комплекса с полиакриловой кислотой снижало его активность из-за нейтрализации положительного заряда, критически важного для взаимодействия с клетками грибов. Ключевым фактором, радикально усиливающим биоцидные свойства, являлось введение серебра.

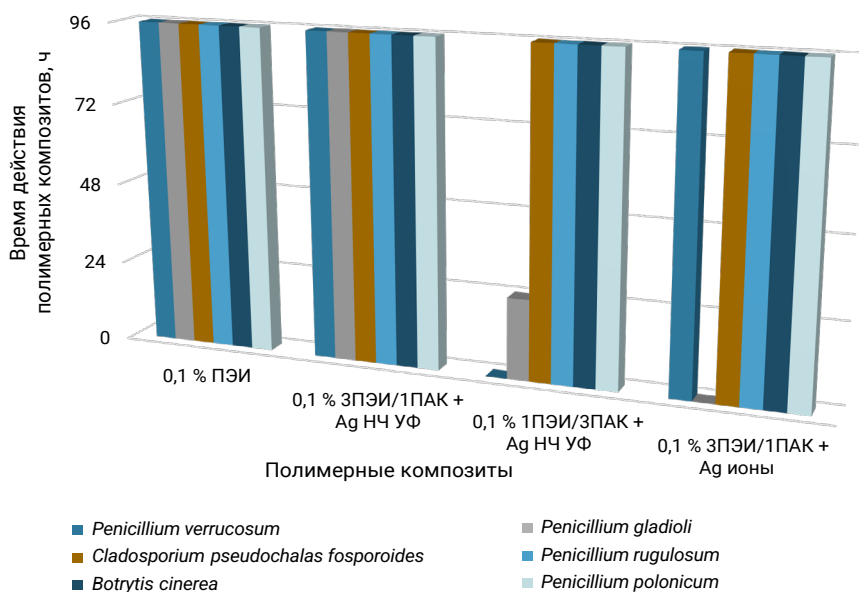


Рисунок. Оценка длительности фунгицидного действия растворов на основе ПЭИ, усиленных серебром

Наиболее эффективной оказалась композиция ЗПЭИ/1ПАК, дополненная ионами серебра (Ag^+), которая обеспечила универсальное подавление всех тестируемых штаммов, включая устойчивый *Aspergillus wentii*, уже при 5 мин экспозиции. Это указывает на синергетический эффект полимерной основы и ионной формы серебра.

Комплексы, содержащие наночастицы серебра (Ag НЧ), также показали значительное усиление активности, особенно в случае изначально неактивного состава 1ПЭИ/3ПАК. При этом комплекс ЗПЭИ/1ПАК + Ag НЧ продемонстрировал пролонгированное действие, сохраняя фунгицидный

эффект в течение 96 ч, что особенно ценно для создания долговременных защитных покрытий.

Таким образом, стратегия комбинирования полимерной матрицы ПЭИ/ПАК с антимикробными наночастицами серебра доказала свою эффективность. Полученные результаты служат основой для разработки новых материалов – активных покрытий для производственного оборудования, направленных на снижение микробной порчи и продление срока годности пищевых продуктов. Для внедрения необходимы дальнейшие исследования, направленные на изучение механизмов действия, оценку безопасности и тестирование в реальных условиях пищевого производства. ■

Поступила в редакцию: 24.02.2026

Принята в печать: 05.05.2026

EFFICACY OF POLYETHYLENEIMINE-BASED COMPLEXES AND NANOCOMPOSITES AGAINST MOLD FUNGI IN FOOD INDUSTRY FACILITIES

Yuliya K. Yushina¹, Anzhelika A. Makhova¹, Elena V. Zayko¹, Maria A. Grudistova¹, Dagmara S. Bataeva¹, Anastasia A. Semenova¹, Grigory N. Rogov², Alexander A. Yaroslavov³, Alexey A. Zezin^{1,4}, Dmitry I. Klimov⁴

¹V. M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow

²All-Russian Scientific Research Institute of Butter- and Cheesemaking – Branch of V. M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS, Uglich

³Lomonosov Moscow State University, Moscow

⁴Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow

ORIGINAL ARTICLE

Mold fungi spoil food and degrade its sensory properties, creating risks associated with mycotoxin formation. Dairy enterprises use permanent antimicrobial coatings to improve the sanitary treatment of equipment and extend product shelf life. This article describes the fungicidal activity of polymer compositions based on polyethyleneimine (PEI) and polyacrylic acid (PAA) modified with silver. The substances were tested against seven mold strains (*Penicillium gladioli*, *Penicillium verrucosum*, *Penicillium rugulosum*, *Penicillium polonicum*, *Cladosporium pseudochalastosporoides*, *Botrytis cinerea*, *Aspergillus wentii*) isolated from dairy processing facilities. Fungicidal activity was assessed by the presence or absence of growth on solid and in liquid Sabouraud media at exposure times ranging from 5 min to 96 h. The fungicidal activity of the base interpolyelectrolyte complexes (PEI/PAA) depended on their composition: pure PEI suppressed the growth of six strains, and the 3PEI/1PAA complex suppressed two, while 1PEI/3PAA was inactive. Silver significantly enhanced the fungicidal effect: the addition of silver ions (Ag^+) to the 3PEI/1PAA complex expanded the spectrum of suppressed strains from two to seven, providing universal activity within a five-minute exposure time. Silver nanoparticles increased the number of sensitive strains for the initially inactive 1PEI/3PAA complex from zero to six. Furthermore, silver nanoparticles allowed the 3PEI/1PAA complex to maintain full activity for 96 h, whereas the unmodified complex lost its efficacy after only 24 h. Thus, the use of silver increased the number of suppressed mold species by 3.5–7 times compared to unmodified complexes. In this research, polyethyleneimine and polyacrylic acid demonstrated high potential for novel fungicidal coatings in the food industry.

Keywords: mold fungi, polymers, fungicidal activity, food spoilage

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crippa, M. Food systems are responsible for a third of global anthropogenic GHG emissions / M. Crippa [et al.] // Nature Food. 2021. Vol. 2(3). P. 198–209. <https://doi.org/10.1038/s43016-021-00225-9>
2. Pitt, J. I. Fungi and Food Spoilage / J. I. Pitt, A. D. Hocking. – Springer, 2009. – 519 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92207-2>
3. Sanzani, S. M. Mycotoxins in harvested fruits and vegetables: Insights in producing fungi, biological role, conducive conditions, and tools to manage postharvest contamination / S. M. Sanzani, M. Reverberi, R. Geisen // Postharvest Biology and Technology. 2016. V. 122. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.07.003>
4. Wigmann, E. F. Detection and identification of *Penicillium* spp. in a frozen chicken nuggets production facility / E. F. Wigmann [et al.] // Food Microbiology. 2018. Vol. 70. P. 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2017.09.002>
5. Parussolo, G. Fungi in air, raw materials and surface of dry fermented sausage produced in Brazil / G. Parussolo [et al.] // LWT. 2019. Vol. 108. P. 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.073>
6. Dos Santos, J. L. P. Incidence, populations and diversity of fungi from raw materials, final products and air of processing environment of multigrain whole meal bread / J. L. P. Dos Santos [et al.] // Food Research International. 2016. Vol. 87. P. 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.07.002>
7. Bernardi, A. O. Efficacy of commercial sanitizers against fungi of concern in the food industry / A. O. Bernardi [et al.] // LWT. 2018. Vol. 97. P. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.06.037>

8. **Bernardi, A. O.** Sensitivity of food spoilage fungi to a smoke generator sanitizer / A. O. Bernardi [et al.] / *International Journal of Food Microbiology*. 2019. V. 289. P. 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2018.09.004>
9. **Seidler, M. J.** *Aspergillus fumigatus* forms biofilms with reduced antifungal drug susceptibility on bronchial epithelial cells / M. J. Seidler, S. Salvenmoser, F. M. C. Müller / *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2008. V. 52(11). P. 4130–4136. <https://doi.org/10.1128/aac.00234-08>
10. **Harding, M. W.** Can filamentous fungi form biofilms? / M. W. Harding [et al.] / *Trends in Microbiology*. 2009. Vol. 17(11). P. 475–480. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2009.08.007>
11. **Bojsen, R.** *Saccharomyces cerevisiae* biofilm tolerance towards systemic antifungals depends on growth phase / R. Bojsen, B. Regenberg, A. Folkesson / *BMC Microbiology*. 2014. Vol. 14(1). Art. no. 305. <https://doi.org/10.1186/s12866-014-0305-4>
12. **Irianto, V. S.** Spatial structure of yeast biofilms and the role of cell adhesion across different media / V. S. Irianto [et al.] / *Biofilm*. 2025. Vol. 10. Art. no. 100306. <https://doi.org/10.1016/j.biofilm.2025.100306>
13. **Muñoz-Bonilla, A.** Polymeric materials with antimicrobial activity / A. Muñoz-Bonilla, M. Fernández-García // *Progress in Polymer Science*. 2012. Vol. 37(2). P. 281–339. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.08.005>
14. **Santos, M. R.** Recent developments in antimicrobial polymers: A review / M. R. Santos [et al.] / *Materials*. 2016. Vol. 9(7). Art. no. 599. <https://doi.org/10.3390/ma9070599>
15. **Luo, H.** Polymeric antibacterial materials: Design, platforms and applications / H. Luo [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. 2021. Vol. 9(12). P. 2802–2815. <https://doi.org/10.1039/d1tb00109d>
16. **Kiselev, E. G.** Fungicide film coating—A new approach to potato tubers health / E. G. Kiselev, S. V. Prudnikova, T. G. Volova // *Journal of Polymer Environment*. 2025. Vol. 33. P. 177–196. <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03417-z>
17. **Cheng, Z.** From design to application: Amphiphilic copolymers as antimicrobial materials / Z. Cheng, P. Raffa // *Materials Advances*. 2025. Vol. 6(15). P. 4939–4968. <https://doi.org/10.1039/D5MA00335K>
18. **Il'ina, V.** Photo-reactive acrylic-alkyd composition with biocide additive for wood protection coating development / V. Il'ina [et al.] // *Architecture and Engineering*. 2024. Vol. 9. P. 53–62. <https://doi.org/10.23968/2500-0055-2024-9-3-53-62>
19. **Alkarri, S.** On antimicrobial polymers: Development, mechanism of action, international testing procedures, and applications / S. Alkarri, H. B. Saad, M. Soliman // *Polymers*. 2024. Vol. 16(6). Art. no. 771. <https://doi.org/10.3390/polym16060771>
20. **Ntow-Boahene, W.** Antifungal polymeric materials and nanocomposites / W. Ntow-Boahene, D. Cook, L. Good // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2021. Vol. 9. Art. no. 780328. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.780328>
21. **Мисин, В. М.** Бицидные полимерные рецептуры и покрытия / В. М. Мисин [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2021. Т. 63, № 5. P. 295–306. <https://doi.org/10.31857/S2308113921050077>; <https://elibrary.ru/oxmoul>
22. **Turner, R. J.** Metal-based antimicrobial strategies / R. J. Turner // *Microbial Biotechnology*. 2017. Vol. 10(5). P. 1062–1065. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12785>
23. **Klimov, D. I.** Radiation-induced preparation of metal nanostructures in coatings of interpolyelectrolyte complexes / D. I. Klimov [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 162. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.027>
24. **Klimov, D. I.** Preparation of antimicrobial agents: From interpolyelectrolyte complexes to silver-containing metal–polymer complexes and nanocomposites / D. I. Klimov [et al.] // *Polymers*. 2024. Vol. 16(19). Art. no. 2842. <https://doi.org/10.3390/polym16192842>
25. **Ni, Z.** Synthesis of poly(acrylic acid)-modified silver nanoparticles and their antimicrobial activities / Z. Ni [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. 2014. Vol. 41. P. 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.059>
26. **Helander, I. M.** Polyethyleneimine is an effective permeabilizer of gram-negative bacteria / I. M. Helander [et al.] // *Microbiology*. 1997. Vol. 143. P. 3193–3199. <https://doi.org/10.1099/00221287-143-10-3193>
27. **Mkrtchyan, K. V.** Preparation of biocidal nanocomposites in X-ray irradiated interpolyelectrolyte complexes of polyacrylic acid and polyethylenimine with Ag-ions / K. V. Mkrtchyan [et al.] // *Polymers*. 2022. Vol. 14(20). Art. no. 4417. <https://doi.org/10.3390/polym14204417>
28. **Gibney, K. A.** Poly(ethylene imine)s as antimicrobial agents with selective activity / K. A. Gibney [et al.] // *Macromolecular Bioscience*. 2012. Vol. 12(9). P. 1279–1289. <https://doi.org/10.1002/mabi.201200052>
29. **Xie, N.** Synthesis and antibacterial effects of silver nanoparticles (AgNPs) against multi-drug-resistant bacteria / N. Xie // *Bio-Medical Materials and Engineering*. 2024. Vol. 35(5). P. 451–463. <https://doi.org/10.3233/BME-240034>
30. **Chahal, S.** Preparation of poly(acrylic acid)/silver nanocomposite by simultaneous polymerization–reduction approach for antimicrobial application / S. Chahal [et al.] // *Journal of Polymer Research*. 2012. Vol. 19. Art. no. 24. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-0024-1>
31. **Mofidfar, M.** Antimicrobial activity of silver-containing crosslinked poly(acrylic acid) fibers / M. Mofidfar [et al.] // *Micromachines*. 2019. Vol. 10(12). Art. no. 829. <https://doi.org/10.3390/mi10120829>
32. **Jara, N.** Photochemical synthesis of gold and silver nanoparticles—A review / N. Jara [et al.] // *Molecules*. 2021. Vol. 26. Art. no. 4585. <https://doi.org/10.3390/molecules26154585>
33. **Singh, R. N.** *Penicillium* rots of gladiolus in India / R. N. Singh // *Plant and Soil*. 1970. Vol. 33. P. 249–250. <https://doi.org/10.1007/BF01378215>
34. **Elekhawy, E.** Multifunctional bioactivity of eco-friendly *Penicillium gladioli* extract against *Toxoplasma gondii* and *Pseudomonas aeruginosa* / E. Elekhawy [et al.] // *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15. Art. no. 42297. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-23921-z>
35. **Usman, M.** Synergistic partnerships of endophytic fungi for bioactive compound production and biotic stress management in medicinal plants / M. Usman [et al.] // *Plant Stress*. 2024. Vol. 14. Art. no. 100425. <https://doi.org/10.1016/j.stress.2024.100425>
36. **Holmberg, T.** *Penicillium verrucosum* in feed of ochratoxin A positive swine herds / T. Holmberg [et al.] // *Mycopathologia*. 1991. Vol. 116(3). P. 169–176. <https://doi.org/10.1007/BF00436832>
37. **Narikawa, T.** A β -rutosidase from *Penicillium rugulosum* IFO 7242 that is a peculiar flavonoid glycosidase / T. Narikawa, H. Shinoyama, T. Fujii // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 2000. Vol. 64(6). P. 1317–1319. <https://doi.org/10.1271/bbb.64.1317>
38. **Tabata, S.** Investigation of ochratoxin A, B and citrinin contamination in various commercial foods / S. Tabata [et al.] // *Journal of the Food Hygienic Society of Japan (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)*. 2008. Vol. 49(2). P. 111–115. <https://doi.org/10.3358/shokueishi.49.111>
39. **Torres, D. E.** *Cladosporium cladosporioides* and *Cladosporium pseudocladosporioides* as potential new fungal antagonists of *Puccinia horiana* / D. E. Torres [et al.] // *PLoS ONE*. 2017. Vol. 12(1). Art. no. e0170782. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170782>
40. **González-Domínguez, E.** A mechanistic model of *Botrytis cinerea* on grapevines that includes weather, vine growth stage, and infection pathways / E. González-Domínguez [et al.] // *PLoS ONE*. 2015. Vol. 10(10). Art. no. e0140444. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140444>
41. **Gao, P.** Inhibitory effect and possible mechanism of a *Pseudomonas* strain QBA5 against gray mold on tomato leaves and fruits caused by *Botrytis cinerea* / P. Gao [et al.] // *PLoS ONE*. 2018. Vol. 13(1). Art. no. e0190932. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190932>
42. **Bouras, N.** Biosorption of cationic and anionic dyes using biomass of *Aspergillus parasiticus* CBS 100926T / N. Bouras [et al.] // *Water Science and Technology*. 2021. Vol. 83(3). P. 622–630. <https://doi.org/10.2166/WST.2021.005>