

ШИШКИН АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**ЭКОФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ЗАЩИТЫ
ОТ БИОДЕГРАДАЦИИ, ВЫЗЫВАЕМОЙ МИКРОМИЦЕТАМИ,
АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ БИОЦИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТЬЮ**

1.5.15 Экология (биологические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Нижний Новгород
2025

Работа выполнена на кафедре биохимии и биотехнологии Института биологии и биомедицины (ИББМ) и в лаборатории микробиологического анализа отдела химико-биологических исследований НИИ Химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель:

доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией микробиологического анализа отдела химико-биологических исследований Научно-исследовательского института химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород)
Смирнов Василий Филиппович

Официальные оппоненты:

доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории экологической биотехнологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов)

Позднякова Наталия Николаевна

доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского центра прогнозных исследований в сфере образования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный педагогический университет имени Козьмы Минина» (г. Нижний Новгород)

Кряжев Дмитрий Валерьевич

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится «_____» _____ 2025 г. в _____ на заседании диссертационного совета 24.2.340.05 при Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, Институт биологии и биомедицины

E-mail: dis212.166.12@gmail.com

Факс: (831) 462-30-85

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: <https://diss.unn.ru/files/2025/1570/diss-Shishkin-1570.pdf>, с авторефератом – в сети Интернет на сайте ВАК России по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат биологических наук



Д.Е. Гаврилко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Антропогенное влияние человека на окружающую среду весьма многообразно. В частности, создаваемые человеком, синтетические полимерные материалы вносятся им в биосферу. Попадая в окружающую среду, полимеры по-разному взаимодействуют с живыми организмами. Многие остаются нейтральными и не оказывают какого-либо влияния на жизнедеятельность живых организмов. Другие, напротив, способны оказывать токсическое действие, а третьи в различной степени вовлекаются в трофические цепи, иными словами, они становятся источниками питания для различных живых организмов, в основном бактерий и грибов (Ильичев, 1985; Ильичев, Бочаров, 1987; Sutherland et al., 1997; Смирнов и др., 2002; Ерофеев и др., 2010; Мочалова и др., 2016; Anikina et al., 2018; Nyssola, Ahlgren, 2019; Pereira et al., 2019; Смирнов и др., 2021; Huang et al., 2021). Биоразрушение (биоповреждение и биодegradация) полимерных материалов обусловлено способностью живых организмов, главным образом микроскопических грибов, использовать эти материалы или их компоненты в качестве источников питания. Повреждение и разрушение материалов происходит в основном за счет влияния различных экзометаболитов грибов (ферментов, органических кислот, активных форм кислорода и т.д.) в условиях воздействия различных абиотических факторов (света, влажности и др.). Известно, что разрушение полимеров, обусловленное микроорганизмами, сопровождается ухудшением свойств и технических характеристик материалов, в том числе и на самых ранних стадиях биоповреждения (Ильичев, 1985; Смирнов и др., 1995; Kaushal et al., 2021). Согласно экологическим основам биодegradации промышленных материалов, которые были разработаны Ильичевым Валерием Дмитриевичем (Ильичев, 1985), факторы внешней среды оказывают влияние на всех участников процессов биоповреждения: живые организмы (возбудители биоповреждений); промышленные материалы (синтетические субстраты); средства защиты (биоцидные соединения). На сегодняшний день, в меньшей степени, исследовано действие абиотических факторов на средства защиты промышленных материалов от биоповреждений (Кряжев, Смирнов, 2008; Srikanth et al., 2022). Абиотические факторы (свет, влажность, температура и др.) могут нарушать химическую структуру и изменять ряд других свойств биоцидов, что может снижать силу их антимикробного эффекта и сказываться на изменении физиолого-биохимических принципов взаимодействия биоцидов с живыми организмами (Кряжев, Смирнов, 2010). Все это непосредственно будет отражаться на специфических экофизиологических параметрах живых организмов в результате воздействия на них биоцидов. Биоповреждение полимерных материалов определяет целый ряд экологических проблем. С одной стороны, инициирование биоповреждений позволяет создавать технологии по биоутилизации синтетических материалов по истечении сроков их функциональной эксплуатации (Kaushal et al., 2021), с другой, ингибирование процессов биоповреждения способствует ресурсосбережению, т.к. негативное воздействие микроорганизмов вызывает разрушение и порчу полимерных материалов и изделий из них на стадиях производства, хранения, транспортировки и эксплуатации, что приводит к значительным экономическим издержкам (Lucas et al., 2008; Sivan, 2011). Также среди микромицетов, являющимися активными биодеструкторами полимерных материалов, часто встречаются условно-патогенные штаммы, интенсивное развитие которых может приводить к возникновению заболеваний человека: микозам, микотоксикозам и микоаллергозам, что обозначает еще одну экологическую проблему – влияние грибов деструкторов промышленных материалов на качество среды обитания человека (Ильичев, 1985; Сухаревич и др. 2009; Anikina et al., 2018; Srikanth et al., 2022). Как было отмечено ранее, одним из важнейших моментов проблемы микробиологической дегradации промышленных материалов является изучение различных экофизиологических характеристик микроорганизмов–деструкторов в процессе биоповреждения ими промышленных материалов в условиях воздействия факторов окружающей среды. Экофизиологические исследования микробных биоповреждений позволяют не только прогнозировать интенсивность биодеструкции полимеров, но и осуществлять научно обоснованный и

целенаправленный подбор средств защиты материалов от биоповреждений, а также оценивать влияние новых синтетических материалов и биоцидов на окружающую среду. Основным способом защиты промышленных материалов от биоповреждений является введение в их состав различных биоцидных добавок, которые призваны снижать аттрактивность материалов для микроорганизмов, использующих их в качестве источников питания. Учитывая высокие адаптационные способности микроорганизмов, арсенал биоцидов необходимо постоянно обновлять (Сухаревич и др., 2009; Мелешко и др., 2020). В последнее время огромное внимание уделяется применению субмикронных и наночастиц оксидов тяжелых металлов в качестве антимикробных средств. Некоторые оксиды (ZnO, TiO₂, CuO и др.) находят своё применение в различных отраслях: медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве, а также в качестве средств защиты промышленных материалов от микробиологических повреждений (Zakharova and Gusev, 2019; Smimov et al., 2022). Некоторые оксиды обладают фотокаталитической активностью и, в связи с этим, их антимикробные свойства могут усиливаться в условиях воздействия света. Большинство из таких оксидов, например, оксиды титана, цинка и др., проявляют фотокаталитические свойства при воздействии только УФ излучения, поэтому немалая доля работ посвящена созданию сложных оксидов тяжелых металлов, способных воспринимать свет в видимом спектре. Такая группа новых фотокаталитических оксидов впервые создана в НИИ Химии ННГУ. Известно, что антимикробные свойства и способность к фотокатализу вышеуказанных оксидов металлов зависят от целого ряда факторов: волнового спектра и плотности светового потока, времени экспозиции, вида биологического объекта, а также от размера и формы частиц, их концентрации и от некоторых других факторов (Djurisic et al., 2015; Parham et al., 2016; Zakharova, Gusev, 2019; Fukina et al., 2022a; Fukina et al., 2022b; Smimov et al., 2022; Mukherjee et al., 2023; Fukina et al., 2024).

Целью данной работы является выявление экофизиологических механизмов защиты акриловых полимеров от биodeградации, вызываемой микромицетами, путем использования субмикронных частиц сложных оксидов тяжелых металлов, обладающих фотокаталитической активностью.

Задачи исследования.

1. Оценить возможность микромицетов использовать новые акриловые полимеры ДМЭГ и ТГМ-3 в качестве источников питания. Установить штаммы грибов, наиболее активных микродеструкторов исследуемых акриловых полимеров.
2. Выявить степень вовлечения в трофические цепи акриловых полимеров ДМЭГ и ТГМ-3 в зависимости от их состава и структуры (пористости). Оценить изменение физико-механических свойств исследуемых материалов в процессе биоповреждения.
3. Исследовать воздействие света на выживаемость спор и прирост биомассы вегетативного мицелия грибов - активных деструкторов полимерных материалов в присутствии субмикронных частиц сложных оксидов RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆.
4. Установить зависимость силы антимикробной активности данных соединений от вида биологического объекта, времени экспозиции, мощности источника освещения и его волнового потока, природы металлов, входящих в состав частиц.
5. Исследовать воздействие фотокаталитических оксидов на активность эндо- и экзооксидоредуктаз грибов, способных участвовать в деструкции полимерных материалов, в условиях воздействия светового излучения.
6. Исследовать влияние оксидов тяжелых металлов на содержание меланина в мицелии грибов - активных деструкторов полимерных материалов.
7. На основе экофизиологических исследований изучить возможность защиты акриловых полимеров от биodeградации, вызываемой микромицетами, путем введения в их состав материалов субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов, обладающих фотокаталитической активностью.

Научная новизна работы. Впервые исследована возможность мицелиальных грибов использовать новые акриловые полимеры ДМЭГ и ТГМ-3 в качестве источников питания.

Показано влияние состава полимеров и степени их пористости на интенсивность процесса биодegradации данных материалов. Выявлены штаммы грибов, являющимися наиболее активными деструкторами вышеуказанных акриловых полимеров. Установлено влияние микромицетов на физико-механические свойства и структуру акриловых полимеров ДМЭГ и ТГМ-3 как при непосредственном росте грибов на материалах, так и при воздействии только их метаболитов. Впервые исследованы экофизиологические характеристики грибов - активных деструкторов ДМЭГ и ТГМ-3 (рост и развитие, активность некоторых оксидоредуктаз, содержание меланина в мицелии и продукцию органических кислот) в присутствии субмикронных частиц фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 , в условиях воздействия на них светового излучения видимого спектра. Экофизиологические исследования позволили обосновать возможность использования субмикронных частиц $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 в качестве средств защиты акриловых полимеров от биодegradации, вызываемой микромицетами.

Теоретическая значимость работы. Теоретическая значимость работы обусловлена получением новых знаний в области биодegradации микроскопическими грибами вновь синтезированных акриловых полимеров ДМЭГ и ТГМ-3. Исследована антимикробная активность субмикронных частиц новых сложных оксидов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 в условиях воздействия света видимого спектра. Показано, что антимикробная активность этих соединений зависит от металлов, входящих в состав частиц, интенсивности светового излучения, времени экспозиции и вида биологического объекта. За счет исследования ряда экофизиологических характеристик грибов определено и обосновано их антимикробное действие на споры и вегетативный мицелий грибов в условиях света и темноты. Исследованы некоторые механизмы ингибирующего действия фотокаталитически активных оксидов металлов на метаболизм грибов - активных биодеструкторов акриловых полимеров. На основе экофизиологического подхода теоретически обоснованы механизмы защиты акриловых полимеров от биоповреждения, вызываемого мицелиальными грибами, с помощью оксидов тяжелых металлов, обладающих фотокаталитической активностью.

Практическая значимость работы. Установлены виды микромицетов – активных биодеструкторов ДМЭГ и ТГМ-3. Показано, что с помощью введения субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 в состав некоторых акриловых полимеров можно снизить аттрактивность этих материалов для микромицетов, использующих их в качестве источников питания. В связи с этим были получены лабораторные и промышленные образцы акриловых полимеров со сниженной аттрактивностью (грибостойкие) для грибов, использующих данные материалы в качестве источников питания.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Способность грибов использовать новые акриловые полимерные материалы в качестве источников питания определяется не только степенью грибостойкости ингредиентов, но и их составом и пористостью.
2. Экзометаболиты грибов, образующиеся за счет внешних загрязнений, а не за счет биодеструкции полимерных материалов, также способны влиять на изменение их физико-механических свойств и приводить к их деструкции.
3. В условиях воздействия света биоцидная активность субмикронных частиц фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 определяется главным образом природой металлов в их составе.
4. Подавление аттрактивности акриловых полимеров для использования их в качестве источника питания микромицетами может осуществляться за счет введения в состав материалов субмикронных частиц фотокаталитически активных сложных оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 .

Соответствие паспорту научной специальности. Результаты исследований соответствуют шифру специальности 1.5.15 Экология (биологические науки), направлению

исследований: 1. Закономерности влияния абиотических и биотических факторов на организмы. Экофизиология (факториальная экология).

Апробация результатов. Материалы диссертационного исследования были представлены на международных и всероссийских научно-практических конференциях: 73-я Всероссийская с международным участием школа-конференция молодых ученых «Биосистемы: организация, поведение, управление», Нижний Новгород, 2020; Ежегодная научная конференция МГУ "Ломоносовские чтения - 2020", Москва, 2020; XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», Нальчик, 2021; 3-й Российский микробиологический конгресс, Псков, 2021; 74-я всероссийская с международным участием школа-конференция молодых ученых «Биосистемы: организация, поведение, управление», посвященная памяти проф. А.П. Веселова, Нижний Новгород, 2021; Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021», Москва, 2021; Международная научная конференция «Interphotonics2022. Laser Technologies», Research and Application Center, Kocaeli, Turkey, 2022; 75-я Всероссийская с международным участием школа-конференция молодых ученых «Биосистемы: организация, поведение, управление», Нижний Новгород, 2022; Олигомеры-2022, Суздаль, 2022; XIX международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», Нальчик, 2023; 4-й Российский Микробиологический конгресс, Томск, 2023; X Съезд Российского фотобиологического общества. Конференция «Современные проблемы фотобиологии», Пушкино, 2023; Современные проблемы естественных наук и фармации. Йошкар-Ола: Марийский гос. ун-т, Йошкар-Ола, 2023; 76-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Биосистемы: организация, поведение, управление», Нижний Новгород, 2023; 77-я Международная школа-конференция молодых ученых «Биосистемы: организация, поведение, управление», Нижний Новгород, 2024; 78-я Всероссийская с международным участием школа-конференция молодых ученых «Биосистемы: организация, поведение, управление», Нижний Новгород, 2025; Мемориальная конференция по микологии, Москва, 2025.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.

Автору принадлежит решающая роль в постановке задач, выборе способов их решения, в обработке экспериментальных данных, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также оформлении результатов в виде научных статей. Экспериментальная часть диссертации выполнена в лаборатории микробиологического анализа ОХБИ НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского и в лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН лично автором, при содействии или под его руководством.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 31 работа, из них 8 научных статей: 7 статей в журналах индексируемых аналитическими базами Web of Science и Scopus и 1 статья в журнале рекомендованном ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, 14 работ и тезисов в материалах международных конференций, 7 работ и тезисов в материалах всероссийских конференций, а также 1 монография и 1 секрет производства (ноу-хау). Обоснованность и степень достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена применением современного поверенного высокоточного аналитического оборудования и большим объемом исследований. Выводы, сделанные автором, адекватны полученным результатам.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 159 источников, в том числе 126 – на иностранных языках. Работа изложена на 146 страницах, включает 52 рисунка и 7 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю профессору, д.б.н. В.Ф. Смирнову за помощь в подготовке диссертации, за консультации и советы на всех этапах работы, за ценные замечания, совместное обсуждение и обобщение материала, а также сотрудникам лаборатории микробиологического анализа

НИИ Химии ННГУ. Автор выражает отдельную благодарность доценту кафедры химии твердого тела НИИ Химии ННГУ, с.н.с., к.х.н. Д.Г. Фукиной за консультации по свойствам оксидов тяжелых металлов. Автор выражает благодарность к.х.н., с.н.с. лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН Р.С. Ковылина за предоставление образцов полимерных материалов. Автор признателен сотрудникам кафедры Биохимии и биотехнологии ИББМ ННГУ и лично заведующей кафедрой с.н.с., к.б.н. А.А. Брилкиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024). Для проведения исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования "Новые материалы и ресурсосберегающие технологии" (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород). Часть работы выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИОМЦ РАН" (ИМХ академика им. Г.А. Разуваева, г. Нижний Новгород). Работа поддержана стипендиями имени академика Г.А. Разуваева и Ученого Совета ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе приведен обзор, систематизация и анализ современных сведений об экологических и физиолого-биохимических особенностях микроскопических грибов – активных деструкторов полимерных материалов. Рассмотрены некоторые механизмы антимикробного воздействия фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов, а также факторы, влияющие на их антимикробную активность. Описаны наиболее эффективные способы защиты полимерных материалов от биоповреждений, вызываемых микроскопическими грибами.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Для исследования возможности микромицетов использовать акриловые полимеры в качестве источников питания были взяты штаммы: *Aspergillus oryzae* F-2096; *Aspergillus niger* F-1119; *Aspergillus terreus* F-1025; *Chaetomium globosum* F-109; *Paecilomyces variotii* F-378; *Penicillium funiculosum* F-1115; *Penicillium chrysogenum* F-245; *Penicillium cyclopium* F-245; *Trichoderma viride* F-1117 в соответствии с ГОСТ 9.049–91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». Для лакокрасочных материалов использовались штаммы: *A. niger* van Tieghen BKM F-1119, *A. terreus* Thom VKM F-1025, *Alternaria alternata* Keissler BKM F-1120, *P. chrysogenum* Thom BKM F-245, *P. cyclopium* Westling BKM F-265, *P. funiculosum* Thom VKM F-1115, *Fusarium moniliforme* Sheklon VKM F-136 согласно ГОСТ 9.050–2021 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». Для проведения экофизиологических и биохимических исследований использовали штаммы грибов *Aspergillus niger* F-1119, *Chaetomium globosum* F-109, *Penicillium chrysogenum* F-245 и *Penicillium cyclopium* F-245. Все культуры микроорганизмов получены из Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ, ИБФМ РАН, Пущино).

В качестве возможных источников питания грибов (синтетических субстратов) использовали акриловые полимеры на основе метакриловой кислоты и этиленгликоля: ДМЭГ поли(диметакрилат этиленгликоля) и ТГМ-3 поли(диметакрилат триэтиленгликоля), впервые разработанные в Институте металлургической химии им. академика Г.А. Разуваева, г. Н. Новгород. Водные акриловые эмульсии марок «Лакротэн Э–21», «Лакротэн Э–31» (ООО Оргхимпром, г. Дзержинск). Водоземulsionная краска ВДАК. Органическое стекло на основе полиметилметакрилата (ПММА) (НИИ Полимеров, г. Дзержинск).

Субмикронные частицы фотокаталитически активных сложных оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 , со средним размером частиц 736 и 670 нм

соответственно, которые были впервые получены в НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

2.2. Культивирование грибов

Питательная среда Чапека-Докса ($\text{NaNO}_3 - 2.0$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 - 0.74$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 0.3$, $\text{KCl} - 0.5$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.5$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0.01$, агар – 20.0, сахараза – 30.0, г/л) использовалась для получения спорообразующего мицелия. Условия культивирования грибов: температура $28 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительная влажность более 90 %. Неагаризованная среда Чапека-Докса использовалась для получения биомассы и исследования воздействия субмикронных частиц сложных оксидов на метаболизм грибов.

2.3. Характеристика исследуемых оксидов тяжелых металлов

Фазовую однородность полученных образцов и использованного реактива проверяли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с использованием Ni-фильтра ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале 2θ $10-60^\circ$ со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Фотографии частиц порошковых образцов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL, Япония) с диаметром электронного зонда - до 5 нм (рабочее напряжение 20 кВ). Исследование поверхности образцов проводили с использованием низкоэнергетических вторичных электронов. Исследование элементного состава образца проводили с помощью рентгеновского микрозондового анализа (РМА) с детектором X-Max^N 20 (OxfordInstruments). Объемное и количественное распределение частиц по размерам в полученном порошковом образце определяли методом лазерной дифракции при помощи анализатора SALD-2300 (SHIMADZU, Япония).

2.4. Исследование возможности грибов использовать акриловые полимеры в качестве источников питания

Возможность использования грибами акриловых полимеров в качестве источников питания оценивалась по визуальному росту грибов на поверхности образцов или по наличию зон ингибирования их роста вокруг них, в соответствие с ГОСТ: а) акриловых полимеров ДМЭГ и ТГМ ГОСТ 9.049–91 (Методы 1 и 3); б) лакокрасочных материалов по ГОСТ 9.050-2021 (Методы 1 и 2).

2.5. Биоразрушение ДМЭГ и ТГМ-3 под воздействием грибов

Исследование изменения поверхности образцов полимерных материалов, подвергшихся воздействию грибов, проводили на растровом электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL, Япония). Определение изменения размеров пор материалов ДМЭГ и ТГМ-3 после воздействия грибов проводили на 60 сутки методом ртутной порометрии на ртутном порозиметре PASCAL 140/440 Evo (ThermoScientific, USA). Определение изменения предела прочности на сжатие и относительного удлинения проводили с помощью универсальной испытательной разрывной машины AGX-V 50kND (Shimadzu, Япония).

2.6. Определение антимикробной активности субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов

Противогрибковая активность оксидов определялась по изменению титра суспензий грибных спор и по уменьшению биомассы мицелия. Подсчет количества спор в суспензиях проводили с помощью камеры Горяева. Исходный титр суспензий спор 1×10^6 .

2.7. Исследование влияния оксидов на метаболизм грибов

Исследовали влияние оксидов тяжелых металлов на метаболизм грибов, в частности, на активность экзо- и эндооксидоредуктаз и на содержание меланина в мицелии. Определение активности ферментов проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Shimadzu UV-mini 1240 (Япония). Определение общего количества белка проводили методом Лоури.

2.7.1. Определение активности каталазы

Активность каталазы определяли по Patterson et al. (1984). В качестве субстрата брали 30 мМ H_2O_2 в фосфатном буфере $\text{pH} = 7.8$. Измерение оптической плотности проводилось при

$\lambda = 240$ нм и выражали в условных единицах (у.е.), а именно количество H_2O_2 в мМ в 1 мл реакционной смеси за 1 минуту, в пересчете на 1 мг общего белка.

2.7.2. Определение активности пероксидазы

Активность пероксидазы определяли по модифицированному методу Nagaraja, Shivakumar, Shrestha (2009). В качестве субстратов использовали 0,03% H_2O_2 и 0,1 М п-фенилендиамина. За единицу активности (у.е.) принимали прирост оптической плотности при $\lambda = 535$ нм в 1 мл реакционной смеси за 1 минуту, в пересчете на 1 мг общего белка.

2.7.3. Определение активности фенолоксидазы

Активность фенолоксидазы определяли по модифицированному методу Бояркина (1954). В качестве субстрата использовали 1% раствор пирокатехина в 0,01 н щавелевой кислоте, в качестве красителя 0,02% раствор п-фенилендиамина в 0,01 н щавелевой кислоте. За единицу активности (у.е.) принимался прирост оптической плотности при $\lambda = 582$ нм в 1 мл реакционной смеси за 1 минуту, в пересчете на 1 мг общего белка.

2.7.4. Выделение и качественное исследование меланина

Меланин из мицелия грибов выделяли методом щелочной экстракции в 1 М КОН (Barcena et al., 2018). Для подтверждения соответствия полученного продукта меланину проводили качественные реакции и УФ-спектроскопию на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия) в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм в кюветах с длиной оптического пути 1 см.

2.8. Характеристика источников светового излучения

Антимикробные свойства оксидов и механизмы их воздействия на грибы исследовались в условиях темноты и при воздействии светового излучения видимого спектра. В качестве источников излучения использовали светодиодные прожекторы мощностью 30 и 50 Вт с плотностью потока излучения 325 или 524 Вт/м², соответственно.

2.9. Статистическая обработка результатов

Полученные экспериментальные данные были статистически обработаны с помощью программного обеспечения «Microsoft Excel 365» и «OriginPro 2015». Достоверность результатов оценивали с помощью непараметрического критерия «U» (Манна–Уитни) с поправкой Холма. В таблицах и на рисунках приведены средние значения всех опытов со стандартными ошибками в виде среднеквадратичного отклонения. Результаты были получены в трех независимых экспериментах. Каждый вариант в эксперименте представлен в пяти повторностях.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование возможности грибов использовать акриловые полимеры ДМЭГ и ТГМ-3 в качестве источников питания

На первом этапе работы была исследована возможность микроскопических грибов использовать новые акриловые полимеры ДМЭГ и ТГМ-3 в качестве источников питания. Результаты исследования устойчивости акриловых полимеров ДМЭГ и ТГМ-3 к действию микроскопических грибов представлены в таблице 1.

Было показано, что в условиях использования ассоциации культур грибов (всех видов, представленных в ГОСТ 9.049) оба исследуемых материала были неустойчивы к действию микроскопических грибов (биоразлагаемые). Рост грибов на них оценивали в 3 балла. Среди используемых грибов были определены штаммы наиболее активных микодеструкторов данных акриловых полимеров, которыми оказались *Aspergillus terreus*, *Chaetomium globosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cyclopium* и *Trichoderma viride*. Рост грибов на акриловых полимерах свидетельствует об их возможности использовать данные материалы в качестве источников питания.

Таблица 1

Оценка биодegradации акриловых полимеров ДМЭГ и ТГМ-3 микромицетами

№ п.п.	Тест-культуры грибов, вид и штамм микромицетов	ДМЭГ		ТГМ-3	
		Оценка грибоустойкости материалов, в баллах, (0-2 – грибоустойкий; 3-5 – негрибоустойкий)	Фунгицидные свойства Наличие (+) или отсутствие (-)	Оценка грибоустойкости материалов, в баллах, (0-2 – грибоустойкий; 3-5 – негрибоустойкий)	Фунгицидные свойства Наличие (+) или отсутствие (-)
1.	<i>Aspergillus oryzae</i> F-2096	1	-	2	-
2.	<i>Aspergillus niger</i> F-1119	2	-	2	-
3.	<i>Aspergillus terreus</i> F-1025	0	-	3 (негрибоустойкий)	-
4.	<i>Chaetomium globosum</i> F-109	4 (негрибоустойкий)	-	3 (негрибоустойкий)	-
5.	<i>Paecilomyces variotii</i> F-378	1	-	2	-
6.	<i>Penicillium funiculosum</i> F-1115	0	-	1	-
7.	<i>Penicillium chrysogenum</i> F-245	2	-	3 (негрибоустойкий)	-
8.	<i>Penicillium cyclopium</i> F-245	3 (негрибоустойкий)	-	3 (негрибоустойкий)	-
9.	<i>Trichoderma viride</i> F-1117	0	-	3 (негрибоустойкий)	-
10.	Ассоциация грибов	3 (негрибоустойкий)	-	3 (негрибоустойкий)	-

Известно, что некоторые ингредиенты полимеров способны проявлять антимикробную активность. Как показали результаты исследования, мономеры ДМЭГ и ТГМ-3 обладали фунгицидными свойствами (рисунок 1). Мономер ДМЭГ оказывал фунгицидное действие на оба исследуемых гриба, что выражалось в полном подавлении роста грибных колоний на чашках Петри.

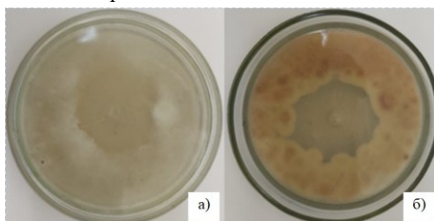


Рисунок 1. Фунгицидные свойства мономера ТГМ-3 по отношению к грибам *C. globosum* (а) и *P. cyclopium* (б)

Несмотря на то, что мономеры ДМЭГ и ТГМ-3 обладали способностью подавлять рост грибов на питательной среде в чашках Петри, сами полимеры таких свойств не проявляли, что отражено на рисунке 2.

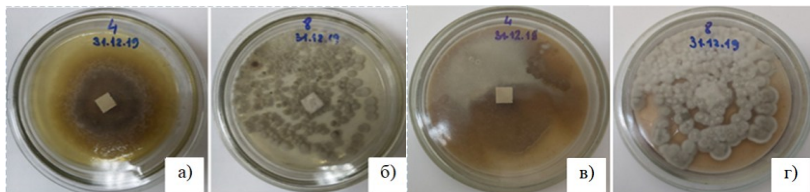


Рисунок 2. Рост грибов в присутствии ДМЭГ и ТГМ-3. ДМЭГ на агаризованной среде. ДМЭГ по отношению к грибам *C. globosum* (а) и *P. cyclopium* (б).

ТГМ-3 по отношению к грибам *C. globosum* (в) и *P. cyclopium* (г)

Такой факт наблюдался рядом авторов в изучении процессов биоповреждения различных полимерных материалов. По мнению авторов, это может быть связано с тем, что в процессе полимеризации может иметь место химическое взаимодействие мономеров друг с другом и с другими ингредиентами композиции – катализатором и порообразователями и др. (Stawski et al., 2022).

3.2. Последствия биодegradации акриловых полимеров под воздействием грибов

Отмечено, что под воздействием грибов имело место изменение поверхности исследуемых акриловых полимеров ДМЭГ и ТГМ-3, что проявлялось в виде пигментации, растрескивания и т.д. (рисунок 3).

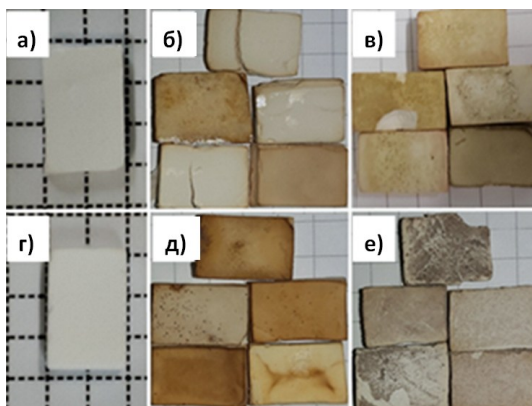


Рисунок 3. Внешний вид полимеров ДМЭГ и ТГМ-3 на 60 сутки воздействия грибов. ДМЭГ контрольные (а), *C. globosum* (в), *P. cyclopium* (д). ТГМ-3 контрольные (б), *C. globosum* (г), *P. cyclopium* (е)

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что под воздействием грибов происходит разрушение микроструктуры акриловых полимеров, которое сопровождается появлением микротрещин, бороздок, углублений и т.д. (рисунок 4 а-г).

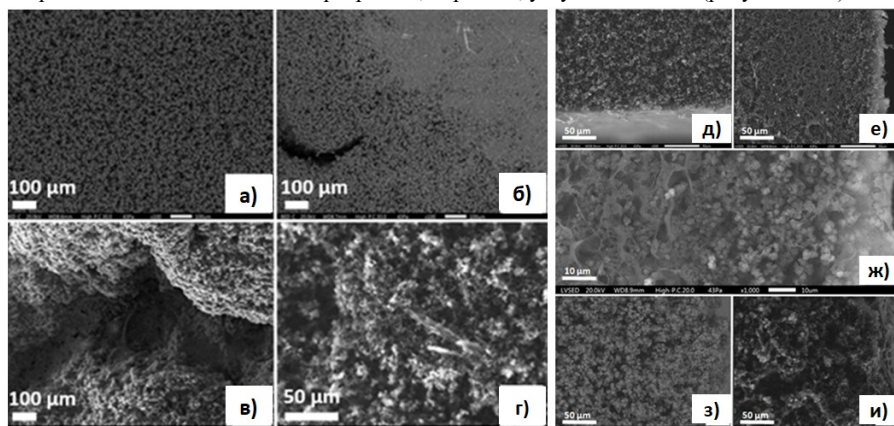


Рисунок 4. Поверхность полимера ДМЭГ SEM после воздействия гриба *P. cyclopium*. Контроль, без воздействия гриба (а); 120 сут (б); 180 сут (в,г) и развитие гиф грибов в порах полимерных материалов ДЭМГ (д-ж) и ТГМ-3 (з, и)

Развитие грибов может происходить не только на поверхности полимеров, но и в их порах, что и было показано на поперечных срезах образцов акриловых полимеров (рисунок 4 д-и). Внедрение гиф грибов в поры материала и в сам материал становится возможным за счет механического воздействия тургорной силы грибных клеток. Поэтому грибы способны увеличивать пористость материалов как за счет образования новых пор, так и за счет увеличения диаметра уже существующих. Следует отметить, что исследуемые полимерные материалы ДМЭГ и ТГМ-3 отличаются количеством и диаметром пор, поэтому степень разрушения полимеров была различной.

Методом ртутной порометрии было показано, что после воздействия грибов размеры пор увеличивались у полимера ТГМ-3, тогда как у полимерной композиции ДМЭГ размеры пор не увеличивались, однако увеличивалось их количество (рисунок 5).

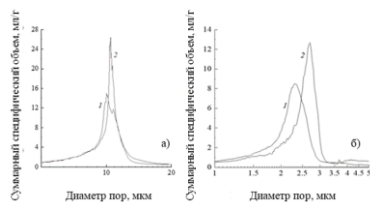


Рисунок 5. Распределение пор по размерам для образцов ДМЭГ (а) и ТГМ-3 (б) до (1) и после воздействия гриба *P. cyclospium* 60 суток (2)

Таким образом, было показано, что способность грибов использовать новые акриловые полимеры в качестве источников питания определяется не только степенью грибостойкости ингредиентов, но и их составом и пористостью. Известно, что изменение физико-механических характеристик материалов происходит, как при непосредственном росте грибов, так и опосредованно, в результате воздействия метаболитов микроорганизмов. Такая ситуация может иметь место, когда в процессе биоповреждений несколько материалов, например в пораженном грибами изделии, отличаются устойчивостью к действию микромицетов. В связи с этим в работе изучено воздействие грибов на изменение предела прочности на сжатие и относительного удлинения акриловых полимеров. Для этого полимеры помещались на мицелий грибов, что имитирует прямое воздействие гриба на материал, и в толщу питательной среды под растущий на поверхности агара мицелий грибов (имитация воздействия грибных метаболитов, образующихся за счет возможных внешних загрязнений). Анализ результатов этого исследования показал, что воздействие грибов на материалы приводило к существенному ухудшению физико-механических свойств (прочности на сжатие и относительного удлинения), как в условиях прямого воздействия, так и в условиях имитации внешних загрязнений (рисунок 6).

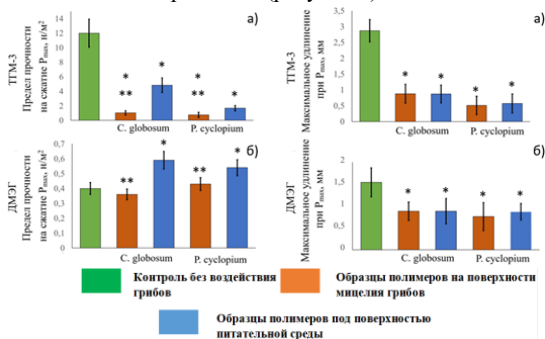


Рисунок 6. Влияние грибов на изменение предела прочности на сжатие и относительного удлинения акриловых полимеров ТГМ-3 (а) и ДМЭГ (б) на 60 суток экспозиции

Отмечено, что ухудшение показателя прочности на сжатие был более выражен при прямом воздействии по сравнению с действием грибных метаболитов в условиях имитации внешнего загрязнения. Изменение внешнего вида полимеров (визуальный рост грибов, пигментация и др.) не всегда приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Поэтому особое внимание в области биodeградации полимерных материалов уделяется изменению их физико-механических свойств в процессе микробиологических повреждений. Результаты данной серии экспериментов подтверждают ранее высказанные предположения о том, что рост грибов на полимерах может оказывать непосредственное влияние на их пористость. Таким образом, экзометаболиты грибов, образующиеся за счет внешних

загрязнений, а не за счет биодеструкции полимерных материалов, также способны влиять на изменение их физико-механических свойств и приводить к их деструкции.

3.3. Экофизиологические основы защиты акриловых полимеров от биоповреждений, вызываемых микромицетами, с помощью фотокаталитических оксидов

Известно, что самым эффективным способом защиты промышленных материалов от биоповреждений, является введение в их состав различных биоцидных добавок. В настоящее время большое внимание уделяется фотокаталитически активным оксидам тяжелых металлов. Такими соединениями могут быть сложные оксиды $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 , которые впервые получены в НИИ Химии ННГУ, которые отличаются от других известных тем, что их фотокаталитические свойства проявляются в условиях видимого спектра (450-600 нм), т.е. их антимикробная активность усиливается на свету. Известно, что свет, как абиотический фактор, оказывает влияние на всех участников процесса биоповреждения, находящихся в единой взаимосвязи друг с другом. Согласно экологическим основам биоповреждения эта взаимосвязь выглядит следующим образом (Onions et al., 1981).



Рисунок 7. Влияние абиотических факторов на участников процессов биоповреждения (Onions et al., 1981)

Если воздействие светового излучения на живые организмы и биоразлагаемые ими субстраты (промышленные материалы) достаточно хорошо исследованы, то воздействие света на средства защиты полимерных материалов от биоповреждений практически не изучено. В связи с этим в данной работе исследовалось воздействие света на некоторые экофизиологические характеристики грибов в присутствии $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 с учетом плотности светового потока, природы металлов, входящих в их состав, времени экспозиции и вида биологического объекта. Оксид вольфрама WO_3 , также обладающий фотокаталитическими свойствами, был взят для сравнения механизмов воздействия на исследуемые грибы. Проведение экофизиологических исследований по оценке влияния оксидов тяжелых металлов на такие показатели как рост и развитие микроскопических грибов в условиях воздействия светового излучения, позволяет оценить антимикробную активность вышеуказанных соединений и определить перспективы их использования в качестве средств защиты промышленных материалов от биоповреждений, вызываемых микромицетами. Результаты этих исследований представлены на рисунках 8 и 9.

3.3.1 Воздействие сложных оксидов металлов на рост и развитие микромицетов в условиях воздействия света и темноты

На рисунке 8 показано, что исследуемые субмикронные частицы оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 вызывали снижение выживаемости спор грибов.

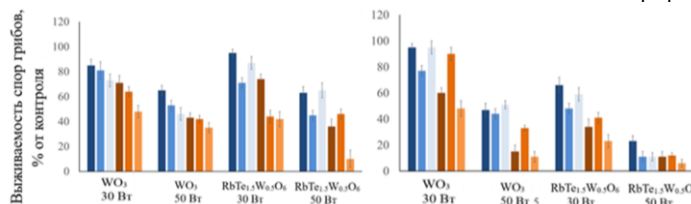


Рисунок 8. Выживаемость спор грибов *P. chrysogenum* и *A. niger* под воздействием WO_3 и $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в темноте и при освещении светом, в % по отношению к контролю (без оксидов)

Воздействие света усиливало ингибирование выживаемости спор. Антимикробная активность субмикронных частиц оксидов металлов изменялась в зависимости от мощности источника освещения таким образом, что увеличение мощности источника излучения усиливало антимикробную активность исследуемых соединений. Также было показано, что увеличение времени экспозиции, т.е. времени воздействия светового потока на субмикронные частицы, усиливало их антимикробный эффект по отношению к спорам грибов. Сравнивая действие соединений на выживаемость одних и тех же исследуемых микромицетов, можно отметить, что $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ обладает более сильным антимикробным эффектом. Степень подавления жизнедеятельности отдельных культур этими соединениями тоже различна, что подтверждает правомерность утверждения о зависимости антимикробного эффекта субмикронных частиц оксидов металлов, обладающих фотокаталитической активностью, от природы металлов, входящих в состав этих соединений.

Исследуемые соединения также оказывали ингибирующее влияние на прирост биомассы грибов *P. chrysogenum* и *A. niger* как в условиях темноты, так и при воздействии света (рисунок 9). Воздействие светового излучения также, как и в случае с воздействием оксидов на споры грибов, усиливало эффект ингибирования прироста биомассы, особенно в случае воздействия $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$.

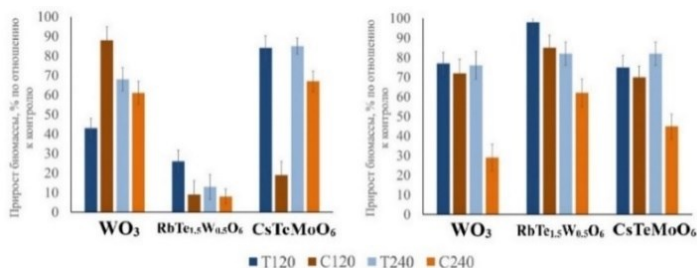


Рисунок 9. Изменение прироста биомассы *P. chrysogenum* (а) и *A. niger* (б) под воздействием оксидов тяжелых металлов в темноте (Т) и при освещении светом 50 Вт (С)

Таким образом, результаты исследований показали, что действие света в области видимого спектра способствует усилению антимикробного эффекта исследуемых субмикронных частиц сложных оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 как на споры, так и на вегетативный мицелий грибов *P. chrysogenum* и *A. niger*. Установлено, что время воздействия светового излучения видимого спектра, плотность светового потока, а также природа металлов, входящих в состав сложных оксидов, отвечающих за их фотокаталитические свойства, способны влиять на степень их антимикробного воздействия. Таким образом, абиотический фактор (в нашем случае свет) может быть регулятором антимикробной активности исследуемых оксидов. Известно, что важной составляющей экофизиологических исследований является оценка воздействия различных абиотических факторов, в нашем случае фотокаталитически активные биоцидные соединения, индуцируемые видимым светом, на биохимические механизмы ингибирования различных метаболических путей живых организмов. Исследование биохимических механизмов воздействия таких биоцидов на метаболизм грибов - деструкторов промышленных материалов позволит планомерно и целенаправленно использовать их для защиты конкретных материалов от биоповреждений, вызываемых определенными грибами-деструкторами. Результаты этих исследований представлены на рисунках 10-16.

3.5. Исследование воздействия оксидов металлов WO_3 , $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 на метаболизм ряда мицелиальных грибов деструкторов

В данном разделе рассматривается такой аспект экофизиологии, как исследование биохимических механизмов ингибирующего действия сложных оксидов металлов на некоторые стороны метаболизма микроскопических грибов. Исследование биохимических

механизмов позволит планомерно и целенаправленно использовать данные бицидных соединения для защиты конкретных полимерных материалов поражаемых определенными видами грибов. В этом плане представлял интерес исследовать оксидоредуктазы мицелиальных грибов в присутствии оксидов металлов как в темноте, так и при воздействии светового излучения. Другими словами, здесь рассматривается вопрос может ли свет как абиотический фактор влиять на механизмы ингибирующего действия на оксиды сложных металлов. Известно, что эндооксидоредуктазы участвуют в поддержании гомеостаза клетки, а некоторые из них входят в состав антиоксидантной системы. Тогда как экзооксидоредуктазы участвуют в трансформации экзогенных субстратов. Нарушение активности тех или иных оксидоредуктаз негативным образом должно сказываться на жизнедеятельности грибов – деструкторов и, таким образом, определять возможность использования вышеуказанных соединений в качестве средств защиты полимерных материалов от биоповреждений. Было показано, что исследуемые оксиды тяжелых металлов оказывали стимулирующее действие на активность экзокатализ *C. globosum* и *P. cyclopium*. Влияние света на данный эффект проявлялся в случае с грибом *P. cyclopium* с такими оксидами как WO_3 , $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ (рисунок 10).

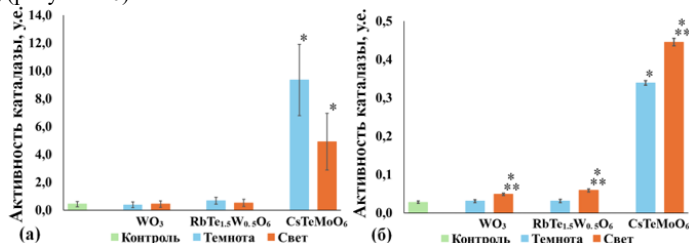


Рисунок 10. Изменение активности экзокатализ *C. globosum* (а) и *P. cyclopium* (б) в присутствии оксидов в условиях темноты и при воздействии света

Исследуемые оксиды тяжелых металлов оказывали стимулирующее действие на активность экзопероксидазы в вариантах с $CsTeMoO_6$ в условиях освещения для грибов *C. globosum* и *P. cyclopium*. В вариантах с WO_3 в условиях воздействия света только для гриба *C. globosum*, а в вариантах с $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ в условиях света только для гриба *P. cyclopium* (рисунок 11).

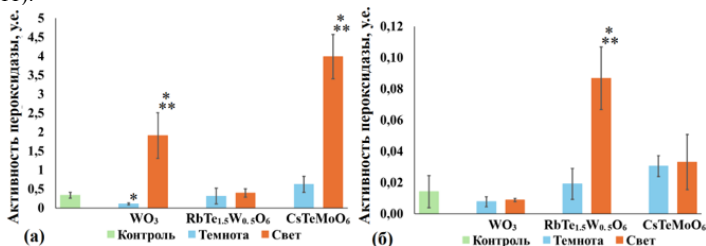


Рисунок 11. Изменение активности экзопероксидазы *C. globosum* (а) и *P. cyclopium* (б) в присутствии оксидов в условиях темноты и при воздействии света

Также было показано, что исследуемые оксиды тяжелых металлов снижали активность экзопероксидазы гриба *P. cyclopium* практически во всех вариантах эксперимента, за исключением действия оксида вольфрама в условиях освещения. Активность экзопероксидазы увеличивалась только при воздействии $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ на *C. globosum* (рисунок 12).

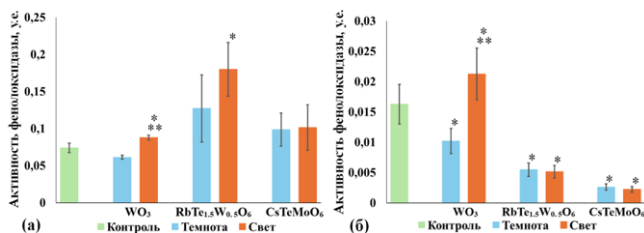


Рисунок 12. Изменение активности экзофенолоксидазы *C. globosum* (а) и *P. cyclopium* (б) в присутствии оксидов в условиях темноты и при воздействии света

Результаты исследования воздействия субмикронных частиц RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆ на активность внутриклеточных оксидоредуктаз представлены на рисунках 13-15. Показано снижение активности эндокаталазы у *P. cyclopium* в присутствии WO₃ и RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ при воздействии света. Такие оксиды как WO₃ и RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆, усиливали активность эндокаталазы гриба *C. globosum* только в условиях темноты, тогда как оксид CsTeMoO₆ увеличивал активность эндокаталазы как в условиях темноты, так и при воздействии света (рисунок 13).

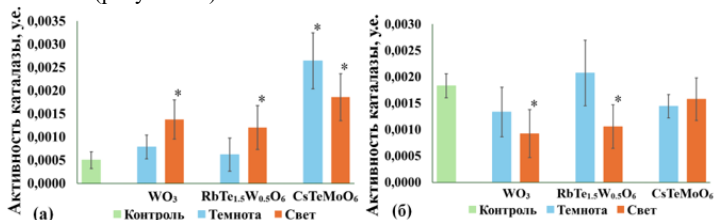


Рисунок 13. Изменение активности эндокаталазы (а) *C. globosum* и *P. cyclopium* (б) в присутствии оксидов в условиях темноты и при воздействии света

Сложный оксид CsTeMoO₆ увеличивал активность эндопероксидазы исследуемых грибов как в условиях темноты, так и при воздействии светового излучения (рисунок 14).

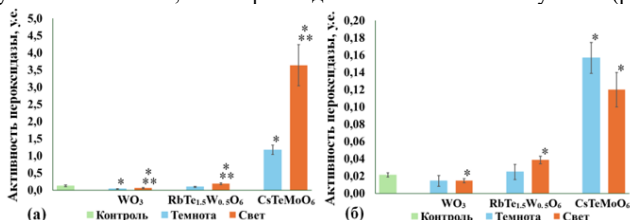


Рисунок 14. Изменение активности эндопероксидазы (а) *C. globosum* и *P. cyclopium* (б) в присутствии оксидов в условиях темноты и при воздействии света

Помимо участия в процессах биодegradации полимеров, фенолоксидазы играют важную роль на начальных стадиях процесса образования меланина. Меланин защищает микроорганизмы от воздействия неблагоприятных факторов внешней среды. В связи с этим оценивали влияние субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов на активность фенолоксидаз грибов *P. cyclopium* и *C. globosum*. Активность эндофенолоксидазы *P. cyclopium* увеличивалась в присутствии субмикронных частиц RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆, тогда как WO₃ не оказывал влияния ни в условиях темноты, ни на свету. Свет усиливал активность фенолоксидазы только в случае с CsTeMoO₆. Активность эндофенолоксидазы гриба *C. globosum* под воздействием исследуемых субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов также увеличивалась только в случае с RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ в темноте и на свету, однако свет не оказывал значительного воздействия (рисунок 15).

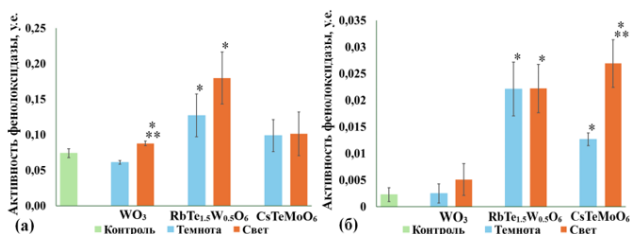


Рисунок 15. Изменение активности эндофенолоксидазы *C. globosum* (а) и *P. cyclopium* (б) в присутствии оксидов в условиях темноты и при воздействии света

Изменение активности ферментов может происходить по двум причинам. Во-первых, из-за воздействия субмикронных частиц оксидов тяжёлых металлов на их активный центр. Во-вторых, из-за влияния оксидов на экспрессию генов, в результате чего может остановиться синтез определённых ферментов. Известно, что темновой механизм антимикробного действия субмикронных частиц оксидов тяжёлых металлов обуславливается прямым взаимодействием с компонентами клетки как самих частиц, так и высвобождающихся ионов тяжёлых металлов, в результате чего происходят дестабилизация и повреждение клеточной стенки и мембраны, что значительно увеличивает проницаемость, позволяя также и более крупным наночастицам проникать в клетку (Мелешко и др., 2020; Mokrushnikov, 2020). Проникая внутрь клетки, микрочастицы попадают в кислые лизосомы, где растворяются и высвобождают ионы металлов (Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+}) (Воробьёва и др., 2019). Эти ионы связываются с клеточными мембранными структурами, дестабилизируя мембранный потенциал и, тем самым, увеличивая проницаемость внешней мембраны (Alejandro et al., 2019). Также ионы металлов взаимодействуют с многочисленными структурами и биомолекулами клетки (белками, липидами и ДНК), что приводит к их дисфункции, нарушению структуры белков, ингибированию активности ферментов, нарушению транскрипции сигналов и т.д. (Yael et al., 2022). Тогда как механизм действия оксидов тяжёлых металлов на свету связан с их фотокаталитической активностью, в результате которой образуются активные формы кислорода (АФК), такие как перекись водорода (H_2O_2), супероксид-анион ($\bullet\text{O}_2^-$) и гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$), вызывая повреждение почти всех органических биомолекул (аминокислот, углеводов, липидов, нуклеиновых кислот и белков), что в конечном итоге приводит к гибели организма (Мелешко и др., 2020; Смирнов и др., 2022). Известно, что антимикробный эффект оксидов тяжёлых металлов при действии на них света зависит от природы металлов, входящих в состав оксидов, так как разные металлы могут определять как образование различных активных форм кислорода, так и их количество, что и было подтверждено в данной работе. Снижение активности эндокатализатора может происходить за счёт ингибирования фермента катионами тяжёлых металлов, выходящих из микрочастиц (Yael et al., 2022) или за счёт механизма их фотокатализа, при котором образуются $\bullet\text{OH}$ радикалы, способные повреждать белки и ферменты (Мелешко и др., 2020; Смирнов и др., 2022; Yael et al., 2022). В целом, увеличение активности ферментов мы можем связать с тем, что воздействие субмикронных частиц оксидов тяжёлых металлов WO_3 , $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 является неблагоприятным для грибов и они реагируют на это действие поддержанием в норме окислительно-восстановительного гомеостаза в клетках.

3.6. Влияние оксидов металлов на содержание меланина в мицелии грибов

Далее было исследовано влияние оксидов тяжёлых металлов на содержание в мицелии грибов пигмента меланина, который является одним из важнейших компонентов антиоксидантной системы грибов. Было показано, что в присутствии оксидов тяжёлых металлов содержание меланина в клетках грибов возрастает, причём такое увеличение происходило с разной пропорциональностью в зависимости от вида гриба и оксида металла (рисунок 16).

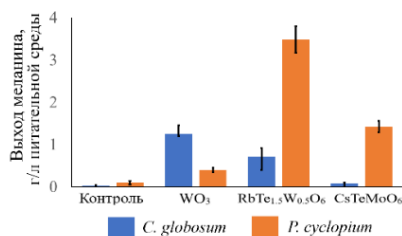


Рисунок 16. Влияние субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов на содержание меланина в мицелии грибов - активных деструкторов акриловых полимеров

Таким образом, в условиях воздействия света биоцидная активность субмикронных частиц фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆ определяется главным образом природой металлов в их составе.

Так как бактерии могут быть частью микробных сообществ живых организмов деструкторов акриловых полимеров, то в данной работе также были исследованы антибактериальные свойства исследуемых фотокаталитических оксидов. Результаты исследования показали, что фотокаталитические оксиды RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆ обладают антибактериальными свойствами против *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, усиливающимися в условиях воздействия светового излучения. Композитные материалы на основе акрилового полимера (ПММА) и исследуемых оксидов также проявляли антимикробные свойства, что может быть использовано для создания самостерилизующихся поверхностей и покрытий.

3.7. Исследование возможности защиты от биодеградации микромицетами ряда акриловых полимеров с помощью введения в их состав фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов.

С учетом нагрузки на окружающую среду, наиболее экологически целесообразным является придание полимерным материалам свойств грибостойкости, т.е. снижение аттрактивности (повышение грибостойкости) или привлекательности к возможности использования их в качестве источников питания, углерода и энергии. В данном случае будут блокироваться те биохимические механизмы, которые гриб использует для утилизации данных полимеров, т.е. при их блокировании грибы будут переходить на иные природные субстраты, а защищенный материал антропогенного происхождения не будет вовлекаться в процессы биодеградации. Тогда как в случае придания материалам фунгицидных свойств возможна гибель микромицетов, что с экологической точки зрения нежелательно, так как многие из них играют важную роль как в процессах почвообразования, так и в деструкции природных и синтетических субстратов. В связи с чем в состав акриловых полимеров были введены фотокаталитически активные сложные оксиды тяжелых металлов RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆, обладающие противогрибковой активностью по отношению к спорам и вегетативному мицелию грибов (таблица 2).

Таблица 2

Устойчивость ТГМ-3, модифицированного частицами оксидов тяжелых металлов к воздействию грибов (в баллах)

<i>Chaetomium globosum</i>		<i>Penicillium cyclopium</i>	
Темнота	Свет	Темнота	Свет
RbTe _{1.5} W _{0.5} O ₆ 0,05%			
0	0	2	1
CsTeMoO ₆ 0,05%			
1	0	1	0
Контроль (без оксидов)			
4	4	3	3

Известно, что введение биоцидных соединений в состав полимерных материалов может повлиять на их свойства. Введение исследуемых оксидов, даже в самой минимальной используемой концентрации 0,05%, приводило к тому, что материал ДМЭГ становился хрупким и ломким, поэтому результаты исследования грибостойкости материала, модифицированного частицами оксидов, представлены только для ТГМ-3. Было показано, что введение субмикронных частиц оксидов металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 в концентрации 0,5 % в состав акрилового полимера ТГМ-3, придает последнему устойчивость к воздействию микромицетов, т.е. снижает аттрактивность полимера в плане использования его микромицетами в качестве субстрата (Таблица 2).

Также исследуемые оксиды были введены в состав и других акриловых полимерных композиций, которые широко применяются в промышленности и строительстве. Следует отметить, что изначальная грибостойкость полимерных композиций без введенных в их состав сложных оксидов металлов была различна. Так, в наибольшей степени подвержена разрушению мицелиальными грибами акриловая дисперсия Э-21, в меньшей степени – вододисперсионная краска и ПММА. Результаты экспериментов показали, что введение в состав полимерных композиций субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов увеличивает стойкость этих материалов по отношению к грибам как в темноте, так и в условиях воздействия светового излучения. Кроме того, под воздействием света грибостойкость материалов увеличивалась по сравнению с вариантами эксперимента в темновых условиях (Таблица 3).

Таблица 3

Устойчивость акриловых полимерных материалов с введенными в их состав оксидами тяжелых металлов к воздействию некоторых грибов - активных деструкторов

Материал	Сложный оксид (0.5 % масс.)	Условия экспозиции	Грибостойкость, балл (по ГОСТ 9.048)		
			<i>F. moniliforme</i>	<i>A. terreus</i>	<i>P. funiculosus</i>
Лакротэн Э-21	-	-	5	3	5
	$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	свет	3	0	2
		темнота	4	2	4
	CsTeMoO_6	свет	3	1	1
		темнота	4	1	1
Лакротэн Э-31	-	-	5	3	5
	$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	свет	3	0	3
		темнота	4	2	2
	CsTeMoO_6	свет	3	1	1
		темнота	4	1	1
ПММА	-	-	3	3	2
	$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	свет	1	0	0
		темнота	2	2	1
	CsTeMoO_6	свет	0	0	0
		темнота	2	1	0
ВДАК	-	-	3	3	2
	$\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$	свет	1	0	0
		темнота	2	2	1
	CsTeMoO_6	свет	0	0	0
		темнота	2	1	2

Таким образом, введение исследуемых сложных оксидов тяжелых металлов $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и CsTeMoO_6 в состав акриловых полимеров снижает их аттрактивность для грибов деструкторов в плане невозможности их использования микромицетами в качестве источников питания, что позволяет говорить о возможности применения исследуемых оксидов в качестве средств защиты акриловых полимеров от биоповреждений, вызываемых микромицетами. Вероятно, можно предположить, что сложные оксиды тяжелых металлов могут быть использованы для предотвращения биодеградации микромицетами и других полимерных композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было установлено, что вновь синтезированные акриловые полимеры ДМЭГ и ТГМ-3 способны использоваться в качестве источников питания микроскопическими грибами, т.е. вовлекаться ими в различные трофические цепи. Были определены наиболее активные виды грибов - деструкторов вышеуказанных полимеров. Степень биodeградации акриловых полимеров зависела от состава ингредиентов и пористости материалов. Процесс биodeградации акриловых полимеров приводит не только к разрушению поверхности, но и к разрушению внутренней структуры полимеров, что сказывается на ухудшении их физико-механических характеристик (прочности и упругости) как в условиях непосредственного роста, так и при наличии внешних загрязнений. В качестве возможных средств защиты полимерных материалов от биоповреждений были исследованы субмикронные частицы сложных оксидов тяжелых металлов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$, которые обладают фотокаталитической активностью, т.е. при действии такого абиотического фактора как свет их антимикробная активность возрастает. Экофизиологические исследования показали, что сила антимикробного действия оксидов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ в условиях воздействия света зависела от волнового спектра и плотности светового потока, природы металлов, входящих в состав исследуемых оксидов, а также от времени экспозиции и вида биологического объекта. Также была отмечена неоднозначность воздействия исследуемых оксидов на метаболизм микромицетов, что может быть связано как с их физиолого-биохимическими особенностями, так и с различными механизмами действия оксидов на активность эндо- и экзооксидоредуктазы грибов - деструкторов акриловых полимеров. Действие света на оксиды металлов приводило к индукции последними одного из важнейшего компонента антиоксидантной системы грибов, пигмента меланина. Таким образом, свет, как абиотический фактор, способен воздействовать на химические соединения, обладающие фотокаталитической активностью, которые могут быть использованы в качестве средств защиты полимерных материалов (в том числе и акриловых) от биоповреждений. В этом случае свет оказывал регулирующее действие на антимикробную активность данных соединений и механизмы их ингибирующего действия на ряд метаболических процессов микромицетов. Экофизиологические исследования явились основой для использования оксидов тяжелых металлов в качестве средств защиты ряда акриловых композиций. Было показано, что данные соединения существенно снижают аттрактивность полимерных композиций с точки зрения их использования в качестве источников питания микромицетами.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что микроскопические грибы способны использовать в качестве источников питания вновь синтезированные акриловые полимеры ДМЭГ и ТГМ-3. Активными микодеструкторами данных акриловых полимеров являются *A. terreus*, *C. globosum*, *P. chrysogenum*, *P. cyclopium* и *T. viride*.
2. Впервые показано, что одним из возможных факторов, определяющим биоразлагаемость ДМЭГ и ТГМ-3, является их пористость (количество пор и их размеры).
3. Рост грибов на исследуемых акриловых полимерах, а также воздействие на них только экзометаболитов приводили к ухудшению физико-механических характеристик (предела прочности на сжатие и относительного удлинения), а также структуры полимеров.
4. Установлено, что свет, как абиотический фактор, способен усиливать антимикробные свойства исследуемых оксидов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ по сравнению с условиями темноты. Степень влияния света на противогрибковый эффект зависела в значительной степени от природы металлов, входящих в состав оксидов, а также волнового спектра и плотности светового потока, времени экспозиции и вида биологического объекта.
5. Субмикронные частицы $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ вызывали неоднозначное действие на активность ряда экстрацеллюлярных оксидоредуктаз микромицетов. Наблюдалось увеличение активности каталазы для гриба *C. globosum* в случае с $CsTeMoO_6$ (в темноте и на свету), для гриба *P. cyclopium* в случае с $CsTeMoO_6$ (в темноте и на свету), WO_3 и $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ (только на свету). Пероксидазы для гриба *C. globosum* в случае с WO_3 в

условиях света, CsTeMoO₆ (в темноте и на свету), для гриба *P. cyclopium* CsTeMoO₆ (в темноте и на свету) и RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ (только на свету). Фенолоксидазы для гриба *C. globosum* в случае с RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ (в темноте и на свету), у гриба *P. cyclopium* активность фенолоксидазы снижалась во всех вариантах за исключением WO₃ в условиях освещения.

6. Также неоднозначное действие исследуемые оксиды оказывали на активность эндоцеллюлярных оксидоредуктаз. Для гриба *C. globosum* отмечено увеличение активности каталазы и фенолоксидазы в случае с CsTeMoO₆ (в темноте и на свету), WO₃ и RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ (только на свету), пероксидазы только для CsTeMoO₆ (в темноте и на свету). Для *P. cyclopium* увеличение активности пероксидазы наблюдалось в случае с CsTeMoO₆ (в темноте и на свету), фенолоксидазы в случае с RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆ (в темноте и на свету). Активность каталазы гриба *P. cyclopium* уменьшалась под воздействием WO₃ и RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ в условиях освещения.

7. Под воздействием субмикронных частиц исследуемых оксидов тяжелых металлов RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆ наблюдалось увеличение содержания меланина в мицелии грибов *C. globosum* и *P. cyclopium*.

8. Экофизиологические характеристики грибов - деструкторов акриловых полимеров: рост и развитие, активность эндо- и экзооксидоредуктаз, содержание меланина в мицелии, исследованные под воздействием RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆, явились теоретической основой для возможного использования исследуемых фотокаталитических оксидов в качестве средств защиты акриловых полимеров от биодegradации, вызываемой микромицетами.

9. Ведение субмикронных частиц RbTe_{1.5}W_{0.5}O₆ и CsTeMoO₆ в состав акриловых полимеров снижает их аттрактивность в качестве субстрата для мицелиальных грибов, что позволило получить лабораторные образцы грибостойких материалов.

СПИСОК ТРУДОВ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования и рецензируемые Web of Science и Scopus

1. Аникина Н.А. Влияние субмикронных частиц фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов на содержание органических кислот в среде культивирования мицелиальных грибов-деструкторов / Н.А. Аникина, Я.Л. Широков, О.Н. Смирнова, В.Ф. Смирнов, **А.Ю. Шишкин** // Микология и фитопатология. — 2025. — Т. 59, № 1. — С. 45-54. (авторский вклад 40 %).

2. **Shishkin A.Yu.** Antibacterial effect of new photocatalytically active “complex oxides/PMMA” composites under visible-light irradiation / A.Yu. Shishkin, D.G. Fukina, V.O. Rumyantseva, E.V. Shilova, A.S. Ganov, I.A. Shalaginova, P.V. Kornienko, E.V. Suleimanov, L.L. Semenycheva, V.F. Smirnov // Photochemical & Photobiological Sciences. — 2024. — Vol. 23. — P. 2235-2253. (авторский вклад 80 %).

3. **Shishkin A.Yu.** Antifungal Activity of Submicrometer Particles of Complex Metal Oxides with Photocatalytic Activity / A.Yu. Shishkin, V.F. Smirnov, I.A. Shalaginova, P.V. Kornienko, O.N. Smirnova, N.A. Anikina, A.V. Koryagin, E.V. Suleimanov // Microbiology. — 2024. — Vol. 93, № 4. — P. 511–515. (авторский вклад 75 %).

4. Аникина Н.А. Влияние субмикронных частиц оксидов металлов на продукцию пероксида водорода и активность окислительных ферментов *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* / Н.А. Аникина, П.В. Барышков, **А.Ю. Шишкин**, О.Н. Смирнова, В.Ф. Смирнов // Микология и фитопатология. — 2024. — Т. 58, № 2. — С. 136–144 (авторский вклад 35 %).

5. Semenycheva L.L. Antimicrobial Effect of Submicron Complex Oxide Particles CsTeMoO₆ under Visible Light / L.L. Semenycheva, V.F. Smirnov, O.N. Smirnova, **A.Yu. Shishkin**, N.A. Anikina, D.G. Fukina, A.V. Koryagin, E.V. Suleimanov // Applied Sciences (Switzerland). — 2024. — Vol. 14, № 2. P. 889. (авторский вклад 45 %).

6. Smirnov V.F. Effect of Light on the Antifungal Activity of Submicron Particles Based on Tungsten Oxide / V.F. Smirnov, O.N. Smirnova, **A.Yu. Shishkin**, N.A. Anikina, D.G. Fukina, A.V. Koryagin, E.V. Suleimanov // Nanobiotechnology Reports. — 2022. — Vol. 17. — P. 444-456. (авторский вклад 45 %).

7. Smirnov V.F. Study of the Antimicrobial Activity of Submicron Particles of Metal Oxides Based on Tungsten Under Light and Dark Exposure Conditions / V.F. Smirnov, **A.Yu. Shishkin**, O.N. Smirnova, D.G. Fukina, A.V. Koryagin, E.V. Suleimanov // Nanobiotechnology Reports. — 2022. — Vol. 17, № 2. — P. 235-243. (авторский вклад 45 %).

Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК

8. **Шишкин А. Ю.** Изменение активности оксидоредуктаз грибов под воздействием субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов, обладающих фотокаталитическим эффектом / А.Ю. Шишкин, К.А. Шишкина, В.Ф. Смирнов, Н.А. Аникина, Т.А. Веселова // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. — 2024. — № 4. — С. 43–60. (авторский вклад 80 %).

Монографии

9. Fukina D.G. Pyrochlore Oxides: Structure, Properties, and Potential in Photocatalytic Applications / D.G. Fukina, A.S. Belousov, E.V. Suleimanov, L.L. Semenycheva, V.O. Rumyantseva, N.B. Valetova, V.F. Smirnov, O.N. Smirnova, N.A. Anikina, **A.Yu. Shishkin**. — Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2024. — 226 p. (авторский вклад 35 %).

Патенты, авторские свидетельства, секреты производства

10. Сулейманов Е.В., Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н., **Шишкин А.Ю.**, Фукина Д.Г., Корягин А.В., Аникина Н.А. Секрет производства (ноу-хау) «Способ модификации полимерных материалов для создания самостерилизующихся поверхностей с регулируемыми антимикробными свойствами». Приказ 639-ОД от 29.12.2022 ННГУ. (авторский вклад 40 %).

Статьи, тезисы и материалы докладов международных и всероссийских конференций

11. Казакова В.В. Влияние субмикронных частиц сложных оксидов тяжелых металлов на активность протеаз грибов-деструкторов промышленных материалов / В.В. Казакова, **А.Ю. Шишкин**, К.А. Шишкина, В.Ф. Смирнов «Биосистемы: организация, поведение, управление»: 78-я Всероссийская с международным участием школа-конференция молодых ученых. Нижний Новгород, 14–18 апреля 2025 г. Университет Лобачевского. 2025. С. 133. (авторский вклад 50 %).

12. Шишкина К.А. Антибактериальные свойства новых композитов на основе полиметилметакрилата и фотокаталитических оксидов / К.А. Шишкина, **А.Ю. Шишкин**, В.Ф. Смирнов, И.А. Шалагинова, П.В. Корниенко «Биосистемы: организация, поведение, управление»: 78-я Всероссийская с международным участием школа-конференция молодых ученых. Нижний Новгород, 14–18 апреля 2025 г. Университет Лобачевского. 2025. С. 358. (авторский вклад 45 %).

13. **Шишкин А.Ю.** Антимикробные свойства диметакрилат этиленгликоля и диметакрилат триэтиленгликоля / А.Ю. Шишкин, К.А. Шишкина, Я.Л. Широков, В.Ф. Смирнов, Р.С. Ковылин, С.А. Чесноков // «Биосистемы: организация, поведение, управление»: 77-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых. Нижний Новгород, 15–19 апреля 2024 г. Н. Новгород, Университет Лобачевского, 2024. — С. 412. (авторский вклад 80 %).

14. **Шишкин А.Ю.** Влияние субмикронных частиц оксидов тяжёлых металлов на активность эндофенолоксидазы грибов-деструкторов промышленных материалов / А.Ю. Шишкин, К.А. Шишкина, В.Ф. Смирнов, А.В. Корягин // «Биосистемы: организация, поведение, управление»: 77-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых. Нижний Новгород, 15–19 апреля 2024 г. Н. Новгород, Университет Лобачевского, 2024. — С. 413. (авторский вклад 85 %).

15. Блинова Е.О. Влияние фотокаталитически активных субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов на активность экзооксидоредуктаз *Aspergillus niger* / Е.О. Блинова, Н.А. Аникина, В.Ф. Смирнов, **А.Ю. Шишкин** // Успехи медицинской микологии, 2023. — Т. 25. — С. 50-54. (авторский вклад 60 %).

16. **Шишкин А.Ю.** Антимикробные свойства композитного материала на основе полимера TEGDMA и микрочастиц оксидов тяжелых металлов / А.Ю. Шишкин, Р.С. Ковылин, В.Ф. Смирнов, Д.Г. Фукина, А.В. Корягин, С.А. Чесноков // Материалы XIX международной научно-практической конференции. Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Нальчик: Издательство "Принт Центр", 2023. — С. 462. (авторский вклад 80 %).

17. **Шишкин А.Ю.** Влияние субмикронных частиц оксидов металлов, обладающих фотокаталитической активностью, на продукцию пероксида водорода и активность некоторых экзooksидоредуктаз грибов биодеструкторов различных промышленных материалов / А.Ю. Шишкин, Н.А. Аникина, Р.В. Барышков, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова // 4 Российский Микробиологический конгресс. Томск, 2023. — С. 159. (авторский вклад 70 %).

18. **Шишкин А.Ю.** Использование сложных оксидов металлов, обладающих фотокаталитической активностью, для получения полимерных композиций с антимикробными свойствами / А.Ю. Шишкин, В.Ф. Смирнов, И.А. Шалагинова, П.В. Корниенко, Е.В. Сулейманов, О.Н. Смирнова, Н.А. Аникина // Российский микробиологический конгресс. ТГУ г. Томск, 2023. — С. 215. (авторский вклад 85 %).

19. Злобина И.В. Антимикробные свойства композитных материалов, модифицированных микрочастицами оксидов тяжелых металлов и СВЧ воздействием / И.В. Злобина, **А.Ю. Шишкин**, В.Ф. Смирнов, А.В. Корягин // Российский микробиологический конгресс. ТГУ г. Томск, 2023. — С. 153. (авторский вклад 60 %).

20. Аникина Н.А. Субмикронные частицы оксидов тяжелых металлов, обладающие фотокаталитической активностью, и их антимикробные свойства / Н.А. Аникина, **А.Ю. Шишкин**, О.Н. Смирнова, В.Ф. Смирнов, А.В. Корягин, Е.В. Сулейманов // X Съезд Российского фотобиологического общества. Конференция «Современные проблемы фотобиологии». Пущино: ФИЦ ПНЦБИ РАН, 2023. — С. 161-162. (авторский вклад 45 %).

21. **Шишкин А.Ю.** Антимикробная активность микрочастиц фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов / А.Ю. Шишкин, К.А. Шишкина, Я.Л. Широков, В.Ф. Смирнов, А.В. Корягин // «БИОСИСТЕМЫ: организация, поведение, управление» 76-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых. Н. Новгород, Университет Лобачевского, 2023. — С. 360. (авторский вклад 70 %).

22. **Shishkin A.Yu.** The antifungal activity of complex metal oxide $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ under visible light / A.Yu. Shishkin, V.F. Smirnov, O.N. Smirnova, N.A. Anikina, A.V. Koryagin, D.G. Fukina, E.V. Suleimanov // INTERPHOTONICS2022. Laser Technologies Research and Application Center Kocaeli, Turkey, 2022. — P. 29. (авторский вклад 70 %).

23. Курочкина А.А. Активность экзooksидоредуктаз *Penicillium cyclopium* - активного деструктора полимерных материалов на основе метакриловой кислоты и этиленгликоля / А.А. Курочкина, **А.Ю. Шишкин**, Р.С. Ковылин, В.Ф. Смирнов // «БИОСИСТЕМЫ: организация, поведение, управление» 75-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых. Н. Новгород, Университет Лобачевского, 2022. — С. 124. (авторский вклад 65 %).

24. **Шишкин А.Ю.** Антимикробная активность микрочастиц $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ в условиях воздействия света / **Шишкин А.Ю.**, Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н., Корягин А.В. // «БИОСИСТЕМЫ: организация, поведение, управление» 75-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых. Н. Новгород, Университет Лобачевского, 2022. — С. 257. (авторский вклад 75 %).

25. Зеленова Е.О. Влияние фотокаталитически активных субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов на вегетативный мицелий грибов / Е.О. Зеленова, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова, **А.Ю. Шишкин**, Н.А. Аникина, А.В. Корягин // «БИОСИСТЕМЫ: организация, поведение, управление» 75-я Всероссийская школа-конференция молодых ученых. Н. Новгород, Университет Лобачевского, 2022. — С. 80. (авторский вклад 50 %).

26. Ковылин Р.С. Синтез и свойства пористых полимеров на основе диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии алифатических спиртов / Р.С. Ковылин, М.А. Чистякова, **А.Ю. Шишкин**, В.Ф. Смирнов, С.А. Чесноков // Олигомеры-2022. Сборник трудов XIX

Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Отв. редактор М.П. Березин. Москва-Суздаль-Черноголовка, 2022. — С. 34. (авторский вклад 45 %).

27. **Шишкин А.Ю.** Фунгицидная активность сложного оксида тяжелых металлов в условиях темноты и действия видимого света / А.Ю. Шишкин, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова, Н.А. Аникина, Д.Г. Фукина, А.В. Корягин, Е.В. Сулейманов // Успехи медицинской микологии. — 2022. — Т. 23. — С. 237-239. (авторский вклад 80 %).

28. Ковылин Р.С. Формирование пористых фотополимеров из диметакрилата этиленгликоля и висмутсодержащие гибридные материалы на их основе / Р.С. Ковылин, В.И. Журавлев, **А.Ю. Шишкин**, В.Ф. Смирнов, С.А. Чесноков // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XVII Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2021. Издательство: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (Нальчик), 2021. — С. 113. (авторский вклад 50 %).

29. **Шишкин А.Ю.** Антимикробный эффект фотокаталитически активных микро- и наноразмерных частиц оксидов металлов / А.Ю. Шишкин, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова, Д.Г. Фукина, А.В. Корягин, Е.В. Сулейманов, Е.О. Зеленова // 3-й Российский микробиологический конгресс. Издательство Псковского Государственного Университета, 2021. — С. 286. (авторский вклад 75 %).

30. **Шишкин А.Ю.** Исследование стойкости полилактида и двух видов диметакрилатов этиленгликоля к действию мицелиальных грибов / А.Ю. Шишкин, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова, Е.А. Захарова, А.Г. Морозов, Д.А. Разборов, Р.С. Ковылин // «БИОСИСТЕМЫ: организация, поведение, управление» 73-я Всероссийская с международным участием школа-конференция молодых ученых. Н.Новгород, Университет Лобачевского, 2020. — С. 227. (авторский вклад 80 %).

31. Смирнов В.Ф. Влияние субмикронных частиц оксидов тяжелых металлов, обладающих фотокаталитической активностью, на споры и вегетативный мицелий микромицетов / В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова, Н.А. Аникина, **А.Ю. Шишкин**, К.А. Шишкина // Современная микология в России, 2025. — Т. 11. — С. 258-259. (авторский вклад 50 %).