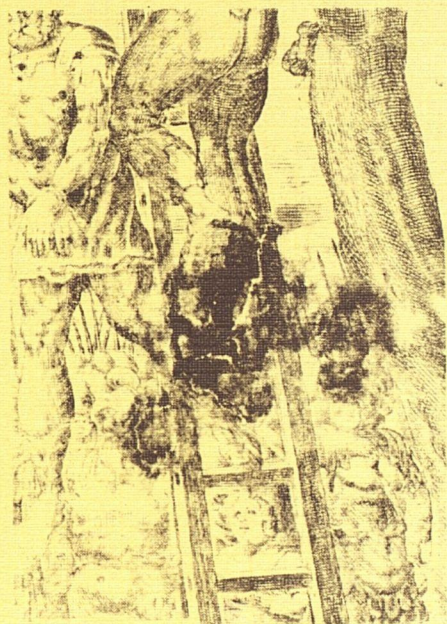


Н.Л.Ребрикова

БИОЛОГИЯ В РЕСТАВРАЦИИ



ГОСНИИР

Министерство культуры Российской Федерации
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ РЕСТАВРАЦИИ

Дорогой
коллеге
от автора
18.01.2000 г.



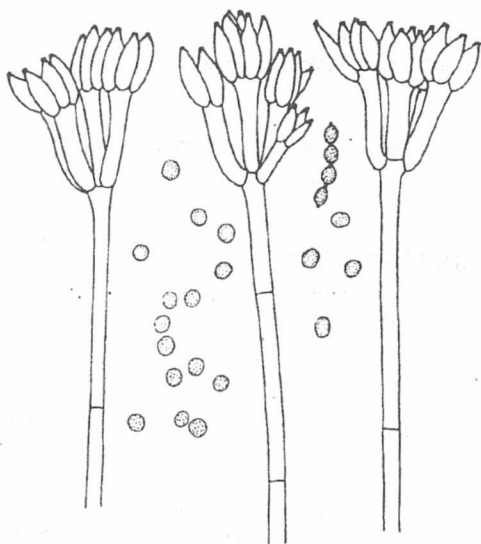
Министерство культуры Российской Федерации
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ РАСТОВЕРИЯ

Растоверия
с. 111
И. И. Иванов
1901 г. 10.10



Н.Л.Ребрикова

БИОЛОГИЯ В РЕСТАВРАЦИИ



Москва 1999

РЕБРИКОВА Наталия Львовна

БИОЛОГИЯ В РЕСТАВРАЦИИ. М., РИО ГосНИИР, 1999.-184 с.

В книге обобщены результаты многолетних исследований биологических повреждений произведений искусства и памятников культуры, находящихся в музейных собраниях, которые проводились автором в биологической лаборатории ГосНИИР. Подробно рассматриваются причины микробиологической деструкции музейных экспонатов и меры, обеспечивающие микробиологическую безопасность музейных фондов. Представлены методы микробиологических исследований поврежденных произведений искусства. Вторая часть книги является справочным пособием по методам контроля роста микроорганизмов в музейных условиях.

Книга предназначена для музейных работников, реставраторов, хранителей, студентов учебных заведений, подготавливающих хранителей и реставраторов музейных коллекций.

Одобрена Ученым советом ГосНИИР (Протокол №3 от 15.02.97)

Председатель Ученого совета А.В. Трезвов

Научный редактор Т.П. Сизова

Рецензенты В.В. Зверев, Н.В. Мантуровская

Подготовлено к печати Редакционно-издательским отделом ГосНИИР

Заведующий отделом В.В. Зверев

Редакторы С.П. Масленицина,

О.В. Кирикеева

Художник

В.В. Зверев

Книга издана при финансовой поддержке РФФИ, грант №98-06-87013

© Н.Л. Ребрикова, 1999

© Государственный научно-исследовательский институт реставрации, 1999

У. сн

Оглавление



<i>Обеспечение микологической безопасности музейных фондов</i>	7
Микроскопические грибы, повреждающие произведения искусства	8
Причины роста грибов на музейных предметах	13
Жизнеспособность клеток грибов в составе старых повреждений	17
Профилактика повреждения микроскопическими грибами музейных коллекций	20
Новые технологии превентивной консервации документов, книг и графических листов, повышающие биологическую устойчивость	25
<i>Проявления грибов на произведениях живописи</i>	27
<i>Проявления грибов на рукописях, графике и книгах</i>	35
<i>Фоксинги</i>	53
<i>Биоповреждения настенной живописи и строительных материалов в интерьерах памятников архитектуры</i>	63
Микроорганизмы, повреждающие настенную живопись и строительные материалы в интерьерах памятников архитектуры	63
Контроль увлажнения как средство ограничения биодеструкции	77
<i>Биоповреждение камня на открытом воздухе</i>	89
Микроорганизмы, водоросли и лишайники, повреждающие камень	89
Меры, ограничивающие процессы биологического выветривания камня	98

<i>Методы исследования микологического повреждения произведений искусства</i>	103
Световая, люминесцентная и электронная микроскопия	104
Выделение микроскопических грибов с музейных предметов на питательные среды	107
Биохимические методы определения микробной контаминации	113
1. Определение АТФ в пробе	114
2. Определение белка	116
3. Определение живых и метаболически активных грибных клеток	118
<i>Биостойкость реставрационных материалов</i>	121
<i>Методы антимикробной обработки произведений искусства</i>	129
Физические методы антимикробной обработки	130
1. Гамма-облучение	130
2. Ультрафиолетовое облучение	135
3. Микроволновое излучение	135
4. Действие низких температур	137
Фумигация	139
1. Окись этилена	140
2. Формальдегид	142
3. Тимол	146
4. Другие газы или пары	148
5. Контролируемая газовая среда	149
Твердые вещества и жидкости, используемые в качестве биоцидов	150
1. Неорганические соединения	150
2. Элементорганические соединения	153
3. Органические соединения	157
4. Растворители и их смеси, обладающие биоцидным действием	168
Вакуумная очистка	169
<i>Применение ферментов в реставрации</i>	171
<i>Список литературы</i>	177

Обеспечение микологической безопасности музейных фондов



В музеях и фондохранилищах в результате различного рода нарушений условий хранения или аварийных ситуаций на музейных предметах, на оборудовании, а также на стенах, потолках и полах экспозиционных и фондовых помещений могут развиваться микроскопические грибы.

Эффективный способ борьбы с микробиологическими повреждениями произведений искусства, часто недооцениваемый в силу простоты и тривиальности используемых средств — предупреждение роста микроскопических грибов.

Некоторые виды фунгицидных и бактерицидных обработок гораздо эффективнее, чем просушивание, проветривание, обеспыливание, регулярный просмотр и другая незаметная фондовая работа, требующая времени и сил. Однако именно эти профилактические меры более всего важны и необходимы для музейных фондов. Только они могут обеспечить сохранность произведения и избежать вынужденного вмешательства в его структуру и материалы. Для принятия квалифицированных решений по профилактике микологических повреждений необходимо знать основные биологические особенности микроскопических грибов.

В силу своих физиолого-биохимических особенностей: способности развиваться при низкой, по сравнению с другими микроорганизмами (например, актиномицетами, бактериями), относительной влажности воздуха (ОВ), широкой субстратной специ-

фичности и олиготрофности многих видов, они чаще всего обнаруживаются на экспонатах и оборудовании при нарушениях условий хранения. На влажных строительных материалах в помещениях музеев и фондохранилищ они, как правило, развиваются в ассоциациях с бактериями и актиномицетами.

Микроскопические грибы, повреждающие произведения искусства

Микроскопические грибы — это разнородная в систематическом отношении группа грибов, насчитывающая большое количество видов. Колонии их, видимые невооруженным глазом, обычно называют плесенью, а сами грибы плесневыми. Главные признаки грибов — отсутствие хлорофилла и зависимость от готового органического вещества. При благоприятных условиях они могут развиваться и на неорганических материалах: гипсе, керамике, стекле, металле, камне, особенно на таких породах, как известняк и мрамор, используя органические вещества, содержащиеся в пыли, загрязнениях различного происхождения, и даже летучие органические соединения.

Вегетативное тело микроскопических грибов, носящее название мицелия, состоит из ветвящихся тончайших нитей — гиф, которые разрастаются по поверхности предмета, а частично внедряются в него. Поверхностный мицелий образует либо неокрашенные, либо окрашенные налеты, цвет которых определяется гифами и спорами, образованными плодоносящими гифами.

Грибы размножаются вегетативным, бесполом и половым путем. При вегетативном размножении от мицелия отделяются его части, которые дают начало новому мицелию. Бесполое и половое размножение происходит при помощи специализированных клеток (одноклеточных и многоклеточных структур) — спор. Микроскопические грибы обладают огромной энергией размножения, они образуют сотни тысяч и миллионы спор на малую поверхность налета. Вследствие малых размеров споры способны распространяться током воздуха и прикрепляться к органическим и минеральным частицам пыли. Основной источник попадания спор грибов на музейные предметы — оседание их из воздуха вместе с пылью.

При наличии подходящего питательного вещества, даже в небольшом количестве (пыль, отпечатки пальцев и т.п.), достаточной влажности и температуры оболочка физиологически зрелой споры разрывается, и из нее выходит ростовая трубка, которая,

удлиняясь, становится гифой. Гифы разрастаются, ветвятся, на них образуются органы спороношения и затем споры. Таким образом, жизненный цикл большинства грибов протекает от споры до споры (рис. 1).

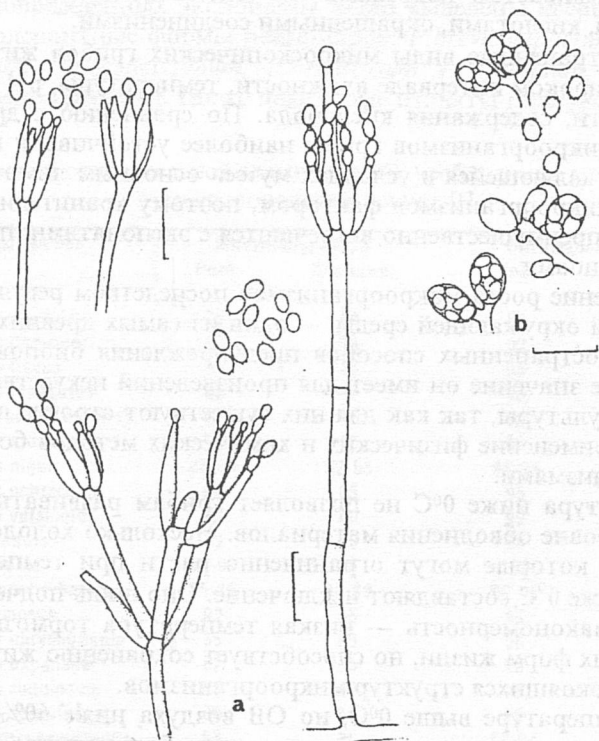


Рис. 1. Конидиеносцы (спороносцы) видов рода *Penicillium*;
а - конидии (споры), б - аскоспоры

Роль спор грибов не исчерпывается только функциями размножения и распространения. Одна из важнейших их функций — обеспечение выживания при неблагоприятных условиях существования. Они способны длительно сохранять жизнеспособность, выдерживать воздействие низких и высоких температур, высоких доз излучения, ядовитых веществ.

Повреждения грибами произведений искусства проявляется в виде неокрашенных или окрашенных налетов, пигментных пятен разного цвета, на лаковых покрытиях иногда в виде неокрашенных тусклых пятен. Мицелий грибов внедряется в материал, на котором развивается, повреждая его механически и химически: ферментами, кислотами, окрашенными соединениями.

Распространенные виды микроскопических грибов жизнедеятельны в широком интервале влажности, температуры, рН среды, освещенности, содержания кислорода. По сравнению с другими группами микроорганизмов грибы наиболее устойчивы к низкой влажности, являющейся в условиях музеев основным лимитирующим рост микроорганизмов фактором, поэтому хранители и реставраторы преимущественно встречаются с экспонатами, поврежденными грибами.

Торможение роста микроорганизмов посредством регулирования условий окружающей среды — один из самых древних и широко распространенных способов предупреждения биоповреждений. Особое значение он имеет для произведений искусства и памятников культуры, так как для них существуют строгие ограничения на применение физических и химических методов борьбы с микроорганизмами.

Температура ниже 0°C не позволяет грибам развиваться при высоком уровне обводнения материалов. Несколько холодолюбивых видов, которые могут ограниченно расти при температуре немного ниже 0°C , составляют исключение. Оно лишь подчеркивает общую закономерность — низкая температура тормозит развитие любых форм жизни, но способствует сохранению жизнеспособности покоящихся структур микроорганизмов.

При температуре выше 0°C , но ОВ воздуха ниже 60% споры грибов не могут прорасти. Для развития большинства грибов необходима ОВ выше 85%. С наибольшей скоростью грибы развиваются при высокой ОВ и температуре $23-27^{\circ}\text{C}$.

Грибы, способные расти при низких значениях ОВ, ниже 85%, называют ксерофилами. Возможность роста грибов-ксерофилов один из главных факторов, определяющих верхние безопасные границы ОВ для музейных фондов. Количество ксерофильных видов от общего числа видов микроскопических грибов невелико. Среди мицелиальных грибов это экстремальные ксерофилы групп *Aspergillus glaucus* и *A. restrictus*, которые могут развиваться при ОВ 70-75% и температуре $22-25^{\circ}\text{C}$. Ксеротолерантные формы аспергиллов — *A. versicolor*, *A. sydowii*, *A. flavus*, *A. niger*, *A. fumigatus*, *A. ochraceus*, — растут при 75-85% (табл. 1). *A. versicolor* и *A. sydowii*

наименее теплолюбивые формы среди ксеротолерантных аспергиллов, они часто развиваются при высокой ОВ воздуха в хранилищах с пониженной температурой и в неотапливаемых. Ксерофильные виды *Penicillium* развиваются при 78-85% ОВ, они менее теплолюбивы, чем аспергиллы. При обследовании музейных фондов с поврежденных экспонатов были выделены ксерофильные и ксеротолерантные формы пенициллов: *P.brevicomactum*, *P.lanoso-coeruleum*, *P.simplicissimum*, *P.verrucosum* v. *cyclopium*, ксеротолерантными оказались также некоторые изоляты *P.chrysogenum*.

Таблица 1

Уровни относительной влажности (%), необходимые для развития и спороношения грибов [1]

Виды грибов	Минимальная ОВ		Оптимальная ОВ	
	Рост	Конидии	Рост	Конидии
<i>Aspergillus candidus</i>	75	80	90	90
<i>Aspergillus chevalieri</i>	65	75	92	92
<i>Aspergillus flavus</i>	80	85	95	95-96
<i>Aspergillus fumigatus</i>	85	90	98	98-99
<i>A.herbariorum</i> (<i>A.repens</i>)	65	75	90	90
<i>Aspergillus nidulans</i>	80	85	95	95-98
<i>Aspergillus niger</i>	88-89	92-95	96-98	96-98
<i>Aspergillus ochraceus</i>	80	85	95	95-98
<i>Aspergillus versicolor</i>	75	80	95	95-97
<i>Alternaria tenuis</i>	85	90	98	98-99
<i>Botrytis cinerea</i>	93-95	95	100	100
<i>Cladosporium herbarum</i>	85-86	88-89	95-96	96-98
<i>Mucor racemosus</i>	92	95	98	98-99
<i>Penicillium chrysogenum</i>	85	86	96	98
<i>Penicillium expansum</i>	82	85	96	98
<i>Penicillium rugulosum</i>	80	85	96	96-98
<i>Penicillium spinulosum</i>	80	84	95	98-99
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	85	86	92-94	95-96
<i>Stachybotris atra</i>	93-95	95-96	99-100	99-100
<i>Trichoderma viride</i>	92	95	96-98	98-99
<i>Trichothecium roseum</i>	86-88	92	96	96-98

Среди других видов мицелиальных грибов известны как ксерофилы *Wallemia sebi*, *Chrysosporium fastidum*, *C.xerophilum*, развивающиеся на длительно хранящихся продуктах питания. Они требуют более высокого питательного статуса субстрата, чем виды *Aspergillus* и *Penicillium*. Однако *Wallemia sebi*, наряду с ксерофильными видами аспергиллов и пенициллов, была обнаружена в составе грибных ассоциаций, развивавшихся на этнографических предметах из дерева, растительных волокон и бамбука в австра-

лийском музее (Сидней). Некоторые этнографические предметы из дерева, на которых развивались грибы, были сильно замаслены [2].

Виды рода *Chrysosporium* также были выделены с музейных предметов. *C.synchronum* совместно с другим микромицетом, который удалось определить лишь как близкий к *Humicola*, развивался на кожаной обшивке парадной кареты XVIII века (Музей-усадьба «Архангельское»), а *Chrysosporium sp.* был выделен с археологической кожи — ножен с тисненым орнаментом из раскопок в Старой Руссе, хранившихся в музейных фондах¹. Во всех описанных случаях предметы подвергались смазке с использованием природных жирующих компонентов, поэтому их питательный статус был выше, чем у обычных экспонатов.

При температуре 25°C и ОВ 70% споры *A.amstelodami*, *A.repens*, *A.ruber*, *A.chevalieri*, *A.conicus*, *A.halophilicus* (наиболее экстремальные ксерофильные виды среди мицелиальных грибов) прорастают в течение четырех месяцев, а споры *A.echinulatus* при температуре 25°C и ОВ 66% прорастают в течение года. Развитие грибов при низкой ОВ происходит только в том случае, если другие факторы окружающей среды, прежде всего температура, близки к оптимальным. Виды рода *Aspergillus* чаще всего выделяются с музейных экспонатов, поврежденных грибами в результате подъема ОВ и температуры немного выше безопасного уровня.

Нами получены экспериментальные данные, что при температуре 20-22°C и ОВ 70% грибы-ксерофилы медленно, не образуя спороношения, развиваются на материалах из природных волокон в условиях десорбции влаги. В литературе имеются сведения, что ограниченный рост экстремальных ксерофилов на оптимальном субстрате возможен при уровне ОВ 62-65% и температуре 25°C [3]. Следует отметить, что влагосодержание воздуха, соответствующее этим параметрам микроклимата, высокое, оно приблизительно равно влагосодержанию воздуха при ОВ 100% и температуре 16°C. В нашем эксперименте на образцах материалов развития грибов при уровне ОВ 65% и температуре 20-22°C не наблюдалось [4]. Особенно опасна для музейных фондов повышенная температура при высоких значениях ОВ.

¹ Итоговый отчет по теме «Микроорганизмы, развивающиеся на произведениях прикладного искусства из кожи, пергамента, тканей, кости и определение пределов температуры и влажности, за которыми начинается их развитие». Отв. исполнитель Н.Л. Ребрикова. ГосНИИР (ВНИИР), № Госрегистрации 78007771.М., 1984.С.134.

Причины роста грибов на музейных предметах

Для музейных фондов с регулируемым температурно-влажностным режимом опасны резкие колебания температуры, например, отключения отопления в зимнее время. Резкое снижение температуры вызывает увеличение ОВ воздуха в музейных фондах, вплоть до образования конденсата, но если в помещениях с хорошей циркуляцией воздуха после подъема температуры ситуация быстро возвращается к исходной, то в шкафах, витринах, сейфах и в застойных зонах перегруженных хранилищ она может спровоцировать рост грибов на экспонатах. Если падение температуры произошло в зимнее время, необходимо после включения отопления проветрить шкафы, сейфы и т.п.

Хотя ОВ ниже 60% обеспечивает микробиологическую безопасность, в реальных музейных условиях микроскопические грибы иногда не развиваются на легко повреждаемых материалах при высокой ОВ и, наоборот, развиваются на относительно устойчивых материалах при невысокой ОВ в хранилище. В помещениях, параметры микроклимата которого несовместимы с ростом микроскопических грибов, они развиваются в микрозонах. Эти микрозоны, как уже говорилось выше, возникают в замкнутых объемах и в перегруженных хранилищах вследствие перепада температуры, а также в шкафах, сейфах и витринах около наружных стен зданий. Грибы растут в этих условиях медленно, имеют нетипичные морфологические признаки: колонии не окрашены (они приобретают окраску в результате выделения на искусственные питательные среды), конидиеносцы имеют дегенеративные изменения.

Примеры развития грибов на экспонатах в достаточно сухих помещениях иногда дают археологические материалы, особенно из кожи и текстиля, так как многие из них пластифицированы глицерином. В помещениях, в которых наблюдаются резкие колебания температуры, внутри витрин с археологическими предметами может происходить повышение ОВ. Поглощение глицерином влаги приводит к общему повышению влагосодержания экспоната, которое носит устойчивый характер. Другая причина, способствующая повреждению хрупких археологических материалов, — большое количество гигроскопического материала, содержащегося внутри экспонатов, например, внутри египетских мумий. При колебаниях температуры стебли и кусочки коры внутри брюшной полости и в голове набирают влагу и удерживают её, потому что влагоотдача затруднена слоями бинтов мумии. Колебания температуры явились причиной развития грибов

на мумии Рамзеса II в витрине Каирского музея, так как гигроскопичный материал внутри мумии адсорбировал необходимое для их развития количество влаги [5].

При неблагоприятном состоянии ограждающих конструкций фондохранилища и затрудненной циркуляции воздуха разница между контролируемой зоной (места, где стоят измерительные приборы) и зоной между пристенными стеллажами и стеной может составлять более 10%, в хранилище возникают так называемые влажностные карманы. Следствием этого становится рост грибов на экспонатах в хранилище, в котором регистрируются параметры микроклимата, не превышающие верхние границы музейных норм. Такие случаи встречаются в музейной практике достаточно часто.

Все сказанное выше справедливо для случаев, когда масса гигроскопичных материалов по отношению к объему, в котором они находятся, не очень велика. Если в хранилище содержится большое количество предметов из гигроскопичных материалов, то скорость достижения ими влагосодержания, равновесного параметрам влажности воздуха, может быть весьма медленной. Здесь мы можем столкнуться с явлением отсутствия роста грибов при высокой ОВ и на весьма уязвимых экспонатах, таких как книги, графика, акварель, пастель, фотоматериалы. Уровень ОВ выше 65% при температуре более 10°C приводит к повреждению этих материалов микроскопическими грибами, если их влагосодержание равносвесно этим параметрам окружающей среды. Время, необходимое для достижения материалами равновесного влагосодержания, может быть достаточно большим и зависит от их свойств, исходной влажности, от соотношения массы материалов к объему, в котором наблюдаются изменения влажности. Так например, в фонде редких книг музея-усадьбы "Ясная поляна" (водяная система отопления, действующая в холодный период года) повреждение грибами книг не было выявлено при просмотре всего фонда, хотя в течение последних нескольких лет в летние месяцы, начиная с июня, ОВ в фонде преимущественно была выше 70%, в отдельные дни июля, августа поднималась выше 80%. После включения отопления в конце сентября ОВ снижалась до 50%. Отсутствие роста грибов было связано с тем, что книги, тесно стоящие на полках и занимающие большую часть объема фонда, не успевали за неотопливаемый период (с начала мая по конец сентября) достичь влагосодержания, равновесного параметрам микроклимата хранилища [6]. Однако, хотя повреждение грибами отсутствовало, условия хранения книг, при которых происходит

высушивание во время отопительного сезона и увлажнение в неотапливаемый, признать нормальными нельзя, так как в этом случае материалы экспонатов испытывают значительные напряжения. В данном случае это выразилось в деформации книжных блоков.

Свойство гигроскопичных материалов поглощать большое количество влаги при росте ОВ воздуха и отдавать ее при снижении ОВ используют для защиты музейных, библиотечных и архивных материалов в хранилищах и при транспортировке. Для этой цели служат деревянные ящики, гигроскопические упаковочные материалы, картонные коробки и современные многослойные контейнеры со специальными многослойными прокладками, уменьшающие влияние резких колебаний температуры и влажности.

Гигроскопичные материалы, медленно набирая влагу, также медленно ее и отдают. В случаях аварий в хранилищах, связанных с поступлением воды в фонды, для предупреждения развития микроскопических грибов необходимы специальные меры, ускоряющие высыхание гигроскопичных материалов.

Опыт музейного хранения показывает, что хорошая сохранность и микологическая безопасность экспонатов обеспечивается в том случае, если в хранилище поддерживается стабильный микроклимат. Витрины и шкафы выполнены из дерева или содержат влажностные буферы, между внутренним объемом музейного оборудования и окружающей средой существует воздухообмен, что способствует выравниванию ОВ и удалению летучих продуктов старения органических материалов.

В описанных выше случаях, демонстрирующих опасность резких колебаний температуры для музейных фондов, их можно и нужно избегать. В случае временных экспозиций в помещениях с нестабильным ТВР, при транспортировке и в других случаях, когда возможны колебания температуры и их невозможно исключить, необходимо влагостатирование воздуха в витринах и контейнерах (вспомогательные гигроскопичные материалы, силикагель, какенгель, насыщенные растворы солей).

Рассмотренные ранее ситуации относятся к обычным музейным условиям хранения, хотя между ними и есть некоторые различия. Но в музейной практике иногда приходится иметь дело с намокшими материалами. Это могут быть музейные предметы, пострадавшие вследствие аварий, материалы археологических раскопок или предметы, собранные этнографическими экспедициями. Если быстрое высушивание невозможно по причине масштаба аварии или вследствие возможной деформации (даже пол-

ного разрушения экспонатов), то для контроля роста грибов на влажных предметах можно использовать либо замораживание, либо хранение в бескислородной среде.

Ингибирование метаболической активности грибов начинается, когда содержание кислорода в воздухе снижается до 1%, и усиливается при дальнейшем снижении. Для полного торможения роста необходимо, чтобы оно не превышало 0,1%. Лимит кислорода используется в некоторых случаях для защиты от повреждения грибами мокрых археологических и этнографических материалов на период их временного хранения до начала консервационных работ.

Низкая температура тормозит рост грибов и других микроорганизмов при любом уровне влажности. В аварийных ситуациях, когда большое количество музейных предметов повреждены водой, перенос их в морозильные камеры с температурой порядка -18°C и последующая длительная сушка при низкой температуре или ускоренная сушка замороженных предметов в вакуумной камере предупреждает рост грибов или тормозит его. Это дает возможность избежать антимикробной обработки или применить ее потом в минимальном объеме. Замораживание и высушивание при низкой температуре препятствует также росту микроорганизмов на мокром дереве, тканях и коже, найденных при археологических раскопках.

При рекомендуемых параметрах микроклимата в музейных фондах (ОВ 50-60% при температуре 18°C - 20°C) развитие грибов невозможно. Диапазон допустимых значений влажности и температуры значительно шире (40-65% ОВ и 15°C - 24°C) в зависимости от времени года. Главная задача предупреждения повреждений грибами музейных экспонатов — поддержание этих условий.

Рассмотренные выше случаи нарушения условий хранения музейных экспонатов, характер начавшегося в результате этого развития микроскопических грибов и необходимые меры борьбы с ними представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Ситуации, способствующие возникновению биоповреждений в музейных фондах

Причины развития грибов	Характер роста грибов	Принимаемые меры
1. Аварии, стихийные бедствия	Массовый рост грибов в виде сплошного налета или больших очагов. Совместно с гифомицетами развиваются мукооровые грибы	Сушка вентиляторами, с помощью прокладок из фильтровальной бумаги. Замораживание и сушка в вакууме. Массовая дезинфекция

2. Нарушения условий хранения: временные — сбой в работе системы кондиционирования, колебания температуры, высокая влажность в неотпливаемый период, внесение в фонды непродушенных вещей, небольшие протечки; постоянные — влажностные карманы, застойные зоны, герметизированные объемы без влажностных буферов — во всех случаях развитие грибов на экспонатах начинается при недостаточной циркуляции воздуха

3. Давние нарушения микроклимата

Очаговый рост грибов на красочном слое живописи, на торцевых поверхностях и шпонках досок икон, на позолоте — по кракелюрам, на станковой масляной живописи — со стороны холста. Часто налеты грибов не окрашены. На холсте и бумаге колонии грибов образуют окрашенные пятна с небольшим количеством спороносящих структур. Жизненный цикл грибов укорочен, спороносцы с признаками деградации

“Старые” повреждения: высохший фрагментарный мицелий, конидиеносцы, споры

Фумигация, ручная дезинфекция, антисептические прокладки. Реставрация с применением веществ, обладающих антимикробными свойствами (отбеливающие средства, некоторые растворители). В случае локальных повреждений удаление подсохших налетов грибов с помощью вакуумного отсоса

Ручная очистка с помощью вакуумного отсоса

Жизнеспособность клеток грибов в составе старых повреждений

В условиях, препятствующих активной жизнедеятельности, микроорганизмы находятся в состоянии покоя или анабиоза и могут длительно сохранять жизнеспособность. Переживание осуществляется как специализированными покоящимися структурами (различными видами спор и цист), так и путем перехода вегетативных клеток в состояние покоя и анабиоза. При наступлении благоприятных для вегетативного роста условий как первые, так и вторые могут возвращаться в состояние активной жизнедеятельности.

Специализированные покоящиеся клетки микроорганизмов располагаются в следующий ряд: эндоспоры бактерий, споры грибов, образовавшиеся в результате полового процесса или бесполого размножения, склероции, вегетативные клетки грибов, цисты и вегетативные клетки бактерий. В этом ряду постепенному упрощению структурной и биохимической организации обычно соответствует сокращение сроков сохранения жизнеспособности. Специализированные клетки микроорганизмов, предназначенные для выживания в неблагоприятных условиях и таким образом обеспечения их распространения «во времени», представляют со-

бой, в отличие от вегетативных клеток, в высокой степени автономизировавшиеся системы.

Устойчивость микроскопических грибов в неблагоприятных для роста ситуациях определяется наличием у них специализированных структур (спор и цист) и "глубиной" покоя, зависящей от условий окружающей среды. Невозможность протекания каких-либо реакций в клетке при отсутствии свободной воды и значительном уменьшении связанной воды вызывает состояние глубокого анабиоза, и обеспечивает длительное сохранение жизнеспособности. Это состояние может быть обусловлено такими факторами окружающей среды как низкая температура, глубокое обезвоживание, отсутствие кислорода. Имеются данные, что клетки микроорганизмов выживают в антарктических льдах и погребенных почвах в течение десятков тысяч лет. Это позволяет объяснить факты сохранения жизнеспособности клетками некоторых микроорганизмов в археологических находках. Надо принимать во внимание только факты, полученные в результате квалифицированного микробиологического анализа, когда положительные результаты не могут быть отнесены к почвенной или воздушной микробной контаминации находок.

Условия окружающей среды, близкие к физиологическим, не способствуют выживанию микроорганизмов. Влажность и температура музейных помещений с регулируемым микроклиматом оказывают неблагоприятное воздействие на сохранение жизнеспособности покоящихся клеток грибов. Интервалы влажности и температуры (ОВ 50-60% при температуре 17-22°C для экспозиционных залов и 50-60% при температуре 18-20°C для фондохранилищ) являются пограничными с зоной метаболической активности микроскопических грибов. При этих параметрах возможно протекание внутриклеточных метаболических процессов (нет эндогенного покоя, см. схему), что приводит к исчерпыванию энергетических ресурсов клеток, необходимых для сохранения жизнеспособности, и вызывает их гибель.

Протекторную роль для клеток микроорганизмов играют образуемые ими экзополисахариды (слизистые вещества). Среди грибов, выделенных с музейных предметов, большое количество экзополисахаридов образует дрожжеподобный *Aureobasidium pullulans*. Более устойчивы клетки грибов, развивающихся на гигроскопичных материалах, причем развивающихся не только на поверхности, но в толще повреждаемого материала, например, в блоке книги, в складках тканей. Защитным действием по отноше-

нию к клеткам грибов обладают загрязнения и клеи природного происхождения.

Схема классификации уровней метаболической активности

Шкала метаболической активности	100%	Активная жизнь (нормальный метаболизм)
		Покой эндогенный, экзогенный ²
	0%	Анабиоз

Хранители музейных фондов и реставраторы часто сталкиваются с предметами, несущими на себе следы повреждения микроскопическими грибами в виде окрашенных налетов и пигментных пятен, так называемые «старые» повреждения. Все клетки грибов в их составе или только часть клеток могут быть нежизнеспособны. Микологом Государственной Российской библиотеки Н.В. Мантуровской экспериментально было показано, что спустя 3,5 года после аварии в фондах численность микроскопических грибов на кожаном переплете книги, хранившейся в комнатных условиях, снизилась только в 10 раз и продолжала оставаться высокой. Внутри популяции грибов произошли определенные изменения: виды *A. ochraceus*, *A. ustus* почти полностью потеряли жизнеспособность, а *A. versicolor* практически полностью ее сохранил [8].

Итальянские микологи, исследовавшие в течение полутора лет жизнеспособность спор четырех видов грибов на различных материалах (бумага разных сортов, дерево хвойных и лиственных пород, а также инертные подложки: металл и стекло) в условиях библиотечных фондов, необорудованных системами кондиционирования воздуха, установили, что она может сохраняться довольно долго. Сохранение жизнеспособности зависит от вида гриба: наиболее устойчивым был *Chaetomium elatum*, который один из четырех испытанных видов образует споры полового происхож-

² Состояние эндогенного покоя обеспечивается в результате образования специализированных покоящихся клеток. Состояние экзогенного покоя достигается при наступлении внешних условий, способствующих снижению уровня обмена, но не исключающих сохранение клетками жизнеспособности - вплоть до наступления условий, благоприятствующих нормальному метаболизму. Граница между ними не является абсолютной. Максимальной длительности сохранения клетками жизнеспособности способствует сочетание механизмов эндогенного и экзогенного покоя (например, хранение эндоспор бацилл при температуре жидкого гелия) [7].

дения (аскоспоры), наименее устойчивым был *Stachybotrys chartarum*, два других вида *Penicillium chrysogenum* и *Aspergillus terreus* занимали промежуточное положение. Было обнаружено, что жизнеспособность каждого вида зависит от материала, на котором находятся споры и от микроклиматических условий фондохранилища. Споры грибов быстрее теряли жизнеспособность в более влажных условиях, чем в очень сухих, и на инертных подложках скорее, чем на бумаге и дереве [9].

Прежде, чем принимать решение о методе антимикробной обработки в случае обнаружения следов развития грибов на экспонатах в фондах и на вновь поступивших вещах, необходимо для определения их жизнеспособности проведение микологического исследования.

Росту грибов способствуют запыленность и загрязненность фондов. Высказывается мнение, что в слое загрязнений на поверхности предметов могут создаваться условия для развития микроскопических грибов и других микроорганизмов при параметрах микроклимата фонда, несовместимых с их развитием. Эти условия создаются благодаря гигроскопичным веществам, содержащимся в пыли, и гигроскопичным экзополисахаридам, выделяемым микроорганизмами, которые поглощают и связывают влагу воздуха [10, 11].

При достаточном воздухообмене и нормальной ОВ в хранилище в тонком слое загрязнений не может удерживаться несвязанная вода, которая необходима для роста микроорганизмов. Тем не менее, с точки зрения микологической безопасности загрязнения опасны, так как при нарушениях ТВР они ускоряют и облегчают рост грибов, кроме того в их составе содержится большое количество спор грибов.

Профилактика повреждения микроскопическими грибами музейных коллекций

Здания, предназначенные для хранения музейных коллекций, должны обеспечивать защиту от поступления атмосферной влаги и грунтовых вод внутрь фондовых помещений, а также стабильность микроклимата хранилищ. Строительные материалы, из которых они построены, должны обладать необходимыми паро- и теплоизолирующими свойствами.

Музейные здания по оборудованию их системами, обеспечивающими микроклимат хранилищ, варьируют от помещений с системами кондиционирования воздуха до неотапливаемых по-

мещений, которые имеют только окна и двери для проветривания. В неотапливаемых зданиях и в отапливаемых в весенне-летний период ОВ может периодически превышать допустимые нормы. Музеи, оборудованные автономной системой отопления, могут использовать ее для поддержания микроклимата в неотапливаемый период [12].

Для снижения ОВ в музеях рекомендуется использовать электрические осушители воздуха. Они забирают воздух из хранилища, охлаждают его, чтобы имеющаяся в нем влага могла сконденсироваться, а затем нагревают осушенный таким образом воздух и отдают его обратно в хранилище. Преимущество этих приборов перед простыми обогревателями состоит в том, что влага из воздуха собирается, а не перемещается к менее нагретым частям хранилища, они также обеспечивают циркуляцию воздуха, способствуя выравниванию ОВ во всем объеме здания. Для больших помещений требуется несколько приборов, количество их зависит от объема хранилища и марки прибора. Один осушитель В-400 немецкой фирмы (Gruppe Electronic) может поддерживать заданный климат в помещении высотой 5 м, площадью 20 м². Кроме того, они используются как доводчики в помещениях, оборудованных системами кондиционирования.

Снизить влажность в хранилищах можно также регулируемым проветриванием, или используя вентиляторы и масляные радиаторы, вытяжные вентиляторы в вентиляционных каналах и окнах. При равных значениях температуры и ОВ наружного и внутреннего воздуха проветривание рекомендуется для ликвидации застойных зон и обмена воздуха в помещениях. Полезнее сквозное проветривание, а также многократное кратковременное вместо длительного одноразового. Для защиты от пыли и сажи в форточки устанавливают марлевый экран. Рекомендуется также проветривание с зашторенными окнами. Понижение и повышение температуры воздуха в помещении в процессе проветривания не должно превышать двух градусов.

Размещение фондов должно быть таким, чтобы помещение можно было легко убирать и осматривать. Для безопасного хранения необходимо не только поддерживать рекомендуемые параметры микроклимата, но также обеспечить свободную циркуляцию воздуха около витрин, стеллажей и шкафов. Регулярно, не реже одного раза в неделю, проветривать шкафы, ящики и сейфы, оставляя их открытыми на несколько часов. От проветривания их следует воздержаться только в случае внезапного повышения ОВ в хранилище. В этом случае необходимо предварительно снизить

влажность, а затем возобновить регулярное проветривание экспонатов. Не вносить в фондохранилища непросушенные вещи. Не перегружать фонды, так как это затрудняет циркуляцию воздуха.

По возможности не располагать шкафы и витрины около наружных стен здания. Стеллажи для живописных произведений должны быть подняты от пола не менее чем на 25 см. Опасен контакт деревянных рам с плиточным и цементным полом. При повышенной влажности не следует хранить предметы в плотно закрытых шкафах вплотную к стенам. Расстояние между стенами и музейным оборудованием должно быть не менее 10-15 см. Недопустимо хранение экспонатов завернутыми в полиэтиленовую пленку. Крайне нежелательны резкие колебания микроклимата, если необходимы его изменения, они должны быть медленными и регулируемы. Предпочтительнее более прохладные условия хранения, чем чрезмерно теплые.

Необходимо проводить обеспыливание хранилищ, оборудования и воздуховодов. Это уменьшает количество спор и фрагментов мицелия грибов в воздухе и на экспонатах, на которые они оседают вместе с пылью из воздуха. В музеях, оборудованных системами кондиционирования, необходимо проверять состояние воздушных фильтров, так как некоторые из них могут сильно загрязняться клетками грибов. Музейные предметы обеспыливают согласно инструкциям.

Уплотнение витрин и шкафов (за исключением тех случаев, когда в них предполагается создание контролируемой газовой среды) необходимо делать материалами, которые задерживают пыль, но пропускают воздух, чтобы в случае колебаний температуры влажность могла бы выравниваться и происходил газообмен с окружающей средой.

Колебания влажности менее опасны для экспонатов, находящихся в шкафах и витринах, сделанных из гигроскопичных материалов. Их можно исключить путем герметизации и влагостатирования витрины (силикагель, используемый для этих целей, не должен содержать остатков кислот). Для перевозки музейных предметов используются вспомогательные материалы, обеспечивающие их тепло- и пароизоляцию, и влагостатирующие вещества.

В аварийных ситуациях, чтобы предотвратить рост грибов на пострадавших предметах, необходимы специальные меры по ликвидации последствий их намокания. Вещи эвакуируют из аварийных хранилищ. Для их сушки в музее необходимо иметь в запасе фены, вентиляторы, фильтровальную бумагу, хлопчатобумажную ткань. Кроме обычных способов сушки с помощью фенов, про-

кладок, прессования, хорошие результаты дает замораживание пострадавших вещей в морозильных камерах с температурой около -18°C и ускоренная сушка их в вакуумной камере. Быстрое замораживание позволяет избежать повреждения музейных предметов грибами или затормозить его в самом начале. Сушка при низкой температуре (вакуумная камера существенно сокращает ее сроки) позволяет во многих случаях избежать сильной деформации гигроскопичных материалов, цементации мелованной бумаги, и даже позволяет высушить без значительных повреждений хрупкие предметы, например, гербарные коллекции. Следует иметь в виду, что при низкой температуре (особенно в вакуумной камере) вещи можно пересушить, поэтому в каждом случае необходима отработка режима сушки. Сушку при низких температурах давно и достаточно успешно применяют для мокрого археологического дерева и других археологических органических материалов, высушивание которых в обычных условиях привело бы к полной их деструкции. В пострадавших при аварии помещениях хранилищ влагу удаляют подогревом с перекрестной вентиляцией, просушивают оборудование и стены.

Регулярный просмотр коллекций, надзор за их состоянием также позволяют предупредить повреждение микроскопическими грибами музейных экспонатов, так как, выявив развитие грибов на ранней стадии, принять соответствующие меры для ликвидации их очагов легче и проще, чем в случаях их продолжительного развития. С этой целью рекомендуется делать выборочные просмотры коллекций ежегодно весной и осенью, особенно в музеях с неблагоприятным ТВР. Сплошной просмотр можно проводить вместе со сверкой сохранности, но не реже, чем раз в три года. Он проводится также после окончания работ по ликвидации последствий повреждения систем водоснабжения и отопления, протечек, сбоев в работе системы кондиционирования и т.п.

Обязательному просмотру подлежат новые поступления: собранные в экспедициях, поступившие из частных коллекций, вернувшиеся с выставок, особенно, если есть данные, что во время транспортировки и экспозиции допускались отклонения от рекомендуемых параметров микроклимата.

При просмотре коллекций большое внимание уделяют экспонатам, которые наиболее уязвимы и чаще других повреждаются грибами, — рисункам, гравюрам, акварелям, пастелям, книгам, предметам из кожи и дерева, тканям, фотодокументам. Обращают внимание на все изменения состояния сохранности экспонатов.

Обязательно осматривают вещи со следами намокания: деформациями, затеками и т.п.

Обследуя станковую живопись на холсте, необходимо осматривать ее, начиная с оборота, затем торцевые и лицевую поверхности. Колонии микроскопических грибов на масляной живописи чаще обнаруживаются на холсте, иногда в местах примыкания подрамника. Иконы в стеллажах и в шкафах осматривают с оборота и лицевой стороны, обращая внимание на торцевые поверхности и шпонки. Особенно тщательно обследуют вещи в нижних ярусах стеллажей.

Книги начинают проверять с переплета и обрезов, затем раскрывают, осматривают передний и задний форзацы, внутренние сгибы переплета. Эти места чаще других повреждаются грибами. Книжный блок перелистывают, останавливаясь на листах со следами "подмочек". Особое внимание уделяют рукописям и редким книгам. При просмотре графики, хранящейся в папках, на лотках, просматривают каждый лист. Обязательно проверяют отреставрированные графические произведения, в процессе реставрации которых часто используется мучной клей. В фонде тканей сложенные вещи разворачивают, обследуют складки, места со следами "подмочек".

Просмотр проводят особенно тщательно в помещениях с неустойчивым ТВР, в закрытых шкафах, на стеллажах около наружных стен зданий и в углах помещений, в местах образования застойных зон. В помещениях хранилищ обследуют также состояние стен, потолков, полов и оборудования. Стены и потолки, на которых имеются вздутия и отслоения краски и штукатурки из-за протечек, часто заселяются колониями микроскопических грибов. Очаги развития грибов встречаются и под линолеумными полами, в случае затекания воды при уборке или образования конденсата, когда линолеум постелен на холодный каменный пол.

Микробиологическое состояние воздуха в хранилищах может быть показателем его санитарно-гигиенического состояния и служить одним из способов контроля пылеочистки. Для музейных фондов наиболее предпочтительны централизованные системы пылеочистки воздуха. Появившиеся в последнее время устройства типа "Горного воздуха", различные модификации приборов серии "Поток", обеспечивающие локальную (в определенной зоне или в одном помещении) пылеочистку и практически стерильность воздуха, в условиях музейных фондов неприемлемы, так как в процессе их работы образуется озон. Даже незначительные концентрации этого сильнейшего окислителя в воздухе крайне неже-

лательны, так как известно, что он разрушающе действует на живописные материалы, бумагу, текстиль и многие другие органические природные материалы. Кроме того, эти приспособления не рассчитаны на стационарный режим работы, что также ограничивает возможность их применения в фондах. Вероятно, в какой-то мере использование этих устройств в читальных залах или выставочных помещениях возможно, если обеспыливание и снижение численности клеток микроорганизмов в воздухе достаточно эффективно и при этом воздействие на документы и музейные предметы кратковременно.

В случае обнаружения налетов, пигментации или других проявлений грибов на музейных предметах необходимо обратиться к специалисту-микологу, чтобы провести определение жизнеспособности грибов в обнаруженном очаге и выявить причины, способствовавшие их развитию.

Новые технологии превентивной консервации документов, книг и графических листов, повышающие биологическую устойчивость

Вакуумная упаковка в пластиковые оболочки (полиэтилен, алюминиевая фольга, полиэстр), консервация документов и книг с помощью париленового покрытия повышает их устойчивость к повреждению микроскопическими грибами, но эти способы консервации применимы только к массовым, современным и часто используемым документам. Нанесение парилена пришло на смену ламинированию бумаги полиэтиленом. Бумага с париленовым покрытием биостойка только в том случае, если сформировавшийся на поверхности бумаги слой не имеет дефектов, поскольку даже микроскопические трещины обеспечивают возможность роста грибов и повреждения документов.

Наряду с переводом информации на другие носители (микрофильмирование, компакт-диски) вакуумная упаковка рекомендуется, главным образом, для хранения газет, так как из-за низкого качества материалов, идущих на их изготовление, они имеют весьма ограниченный срок жизни, а также и для архивных материалов. Вакуумная упаковка кроме защиты от негативного воздействия факторов окружающей среды, в том числе биологических, экономит на 40–50% дефицитные места на полках в архивохранилищах. Некоторые виды машин для вакуумной упаковки требуют предварительного кондиционирования упаковываемого материала, например, в случае использования "MINIPACK Mod.

MV50" влагосодержание бумаги не должно превышать 6%. Другая вакуумная упаковочная машина "ArchiPress" обеспечивает длительное поддержание вакуума внутри запечатанного контейнера на уровне 100 мбар. Она предназначена для упаковки архивных, библиотечных и музейных предметов не только в воздушно-сухом состоянии, но и намокших в результате аварий и стихийных бедствий, чтобы предотвратить развитие на них плесневых грибов.

Однако следует иметь в виду, что длительное пребывание материалов в атмосфере, существенно отличающейся от обычной, создает угрозу резкого изменения состояния их сохранности при необходимости вернуться к обычным условиям хранения. Примером могут быть случаи уникальной сохранности органических археологических материалов в бескислородной среде и резкое ухудшение их сохранности при соприкосновении с воздухом. Конечно, условия пребывания археологических предметов в почве не сопоставимы с условиями хранения в вакууме, тем не менее они могут использоваться только для кратковременного хранения экспонатов, либо для хранения газет, архивных фондов и т.п. Известно, что некоторые краски и пигменты выцветают в вакууме. При разработке состава газовой смеси для витрин с контролируемой газовой средой было установлено, что снижать содержание кислорода в ней не следует ниже 2-5% [13]. Некоторое количество кислорода в среде необходимо, чтобы при переносе экспонатов в обычную атмосферу кислород воздуха не оказывал бы на них активного воздействия. Кроме того, вакуумная упаковка или париленовое покрытие, которое повышает эксплуатационные свойства документов, затрудняет или делает невозможным исследование материалов подлинника.

Жесткий лимит кислорода (около 0,1%, без вакуумирования) может быть использован для профилактики роста грибов на мокрых археологических предметах на короткий срок. Лимит кислорода создается путем помещения специальных адсорбентов (наиболее известная марка "AGELESS") в воздухонепроницаемый контейнер, в котором могут находиться мокрые археологические предметы до консервационной обработки. В данном случае это предпочтительнее использования химических соединений, обладающих биоцидным действием. Французские исследователи показали, что все биоциды, предлагаемые для обработки археологической кожи, оказывают воздействие на ее физико-химические свойства [14].

Проявления грибов на произведениях живописи



Жа красочном слое живописи и ее основе могут развиваться различные виды грибов. Микологические анализы поврежденных произведений станковой живописи в музейных фондах показывают, что чаще всего в составе микофлоры встречаются грибы-полифаги, выделяемые со многих субстратов в условиях повышенной влажности. С красочного слоя, грунта и основы живописных произведений были выделены виды родов: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Ulocladium*, *Sporotrichum*, *Acremonium* и *Mycelia sterilia*. По отношению к температурным параметрам это были мезофильные и психрофильные виды, термофилы встречались редко, так как грибы на живописи развиваются главным образом в неоттапливаемых фондах и лишь в исключительных случаях в помещениях, оборудованных системами отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха.

Источниками питания для грибов могут служить связующие грунта и красок (углеводы, белки, липиды и некоторые синтетические полимеры, например, ПВА), основа станковой живописи (бумага, холст, дерево, пергамент), а также некоторые реставрационные материалы. Нередки случаи развития грибов на профилактических заклеях вздутий и осыпей красочного слоя. Для роста грибов достаточно даже небольшого количества загрязне-

ний на поверхности красочного слоя. Микроколонии грибов могут развиваться за счет органических компонентов пыли, оседающей на поверхности. Разрушительное действие микроскопических грибов имеет, с одной стороны, механический характер — повреждение происходит за счет разрастания гиф внутри слоев живописи, а с другой стороны, биохимический — происходит ферментативное расщепление веществ, используемых в энергетическом и конструктивном метаболизме, и одновременное выделение в субстрат продуктов обмена (метаболитов) — органических кислот, перекисных соединений, аммиака, грибных пигментов, двуокиси углерода.

В разрушении материалов, входящих в состав живописных произведений, важную роль играют внеклеточные гидролитические ферменты: амилазы, пектиназы, целлюлазы, протеазы и липазы. Грибы, выполняющие в природе роль деструкторов органических веществ, обладают мощными гидролазами и оксидоредуктазами, позволяющими им усваивать полимеры естественного и искусственного происхождения. Используя в качестве источника питания связующие красочного слоя, грунта или реставрационные клеи, они вызывают разрыхление, изменение цвета красочного слоя, а в случае тяжелых повреждений и полное его разрушение.

Некоторые микроскопические грибы известны как продуценты органических кислот: лимонной, винной, щавелевой, глюконовой, кетоглюконовой и некоторых других. Органические кислоты оказывают деструктирующее воздействие на живопись, образуя водорастворимые комплексы с катионами, входящими в ее состав. Метаболиты грибов могут быть причиной закисления гипсовых грунтов икон (XVIII-XIX вв.), что наряду с другими причинами осложняет реставрационные процессы укрепления грунта. Особое место среди метаболитов грибов, вызывающих повреждения живописи, занимают внеклеточные и внутриклеточные пигменты грибов. Это стойкие вещества, относящиеся к разным классам органических соединений. Так, например, черный внутриклеточный пигмент грибов — меланин известен как весьма устойчивое соединение. Поэтому вследствие развития грибов на живописи появляются трудноустраняемые пятна.

Среди живописных произведений наиболее уязвимы для повреждений микроскопическими грибами акварели и пастели на бумаге (рис. 2). Эскизы и наброски, выполненные гуашью, также легко повреждаются грибами. Это объясняется высокой гигроскопичностью и живописной основы, и связующего, а также их питательной ценностью. Желтковая и казеино-масляная темперная

живопись менее устойчивы, чем масляная живопись. По-видимому, это связано с более высокой гидрофобностью красочного слоя масляной живописи.

На произведениях станковой масляной живописи грибы чаще развиваются на обороте со стороны холста, чем на красочном слое (рис. 3). Легкодоступным источником питания здесь является животный клей, наносимый на холст перед грунтовыванием. Кроме того, многие пигменты, использовавшиеся ранее и используемые сейчас в станковой масляной живописи, содержат токсичные для грибов соли тяжелых металлов: ртути, свинца, кобальта, кадмия. Ингибирует рост грибов также окись цинка (цинковые белила). При благоприятных условиях грибы на масляной живописи развиваются прежде всего в кракелюрах красочного слоя, используя более доступные связующие грунта (рис. 4). Наибольшую опасность для холстов представляет развитие целлюлозоразрушающих грибов, образующих комплекс целлюлозолитических ферментов. Целлюлозоразрушающие грибы резко снижают механическую прочность волокон, приводя холст в ветхое состояние. Скорость и глубина разрушения холста микромицетами увеличивается из-за содержания в нем комплекса питательных веществ: целлюлозы, крахмалопродуктов шпихты и белкового клея. Иногда грибы, развиваясь со стороны холста, не затрагивают красочного слоя, но разрушают основу. Они губительно действуют на физическое состояние живописи — красочный слой теряет эластичность и связь с основой, шелушится и осыпается.

На иконах, полихромной скульптуре и золоченом декоре грибы развиваются и на красочном слое, и на грунтах, и на дереве. При незначительном повышении влажности в фондохранилищах грибы сначала появляются на торцах досок и на шпонках икон, затем вдоль кракелюров красочного слоя. Если иконы хранятся в многоярусных стеллажах, то грибы поражают иконы нижнего яруса. При этом колонии грибов не окрашены и располагаются по кракелюрам в нижней части икон, стоящих вертикально. В первую очередь повреждаются поздние иконы на гипсовых грунтах. Меловые слабощелочные грунты более устойчивы. Как известно, грибы предпочитают слабокислые субстраты, а мел, обладая буферной емкостью, препятствует подкислению, и грибы на меловых грунтах развиваются медленнее. В неотопливаемых зданиях в условиях постоянно высокой влажности воздуха колонии грибов растут по кракелюрам красочного слоя на иконах, тяблах, полихромной скульптуре, позолоте резьбы, находящихся внизу (рис. 5). По вертикали иконостаса количество колоний грибов умень-

шается, но отдельные колонии можно встретить и достаточно высоко на уровне третьего, четвертого яруса иконостаса. Кроме того, более заражены грибами крайние в ярусе иконы, особенно примыкающие к северной стене церкви или собора. Если деревянные конструкции иконостаса или доски икон увлажняются в результате прямого контакта со стеной, повреждение грибами может носить локальный характер.

Строгой специализации видов грибов по отношению к разным техникам живописи не наблюдается. Некоторые грибы, выделенные с одного вида живописи, способны развиваться и на живописи, выполненной в другой технике. Однако следует отметить, что многочисленные микологические исследования темперной живописи и золоченого декора в неотапливаемых церковных зданиях и в неотапливаемых музейных фондах показали, что, безусловно, доминирующими формами грибов в этих условиях являются два вида аспергиллов, относящихся к одной группе: *Aspergillus versicolor* и *A. sydowii*. На темперной живописи и позолоте они развиваются в виде белого пушистого налета, выявляющего кракелюр красочного слоя (рис. 5). Выделенные с живописи на искусственные питательные среды изоляты обоих видов образуют окрашенные колонии, типичные для этих грибов. Нетипичные проявления грибов, вероятно, связаны с тем, что условия для роста грибов на живописи и позолоте не совсем благоприятны. В данном случае — это пониженная температура, так как в неотапливаемых памятниках Северной и Центральной России даже в самое жаркое время года она не поднимается выше 16–17°C.



Рис.2. Колонии грибов в местах образования конденсата на акварели

рис. 4 Колонии грибов в кракелюрах крашеного слоя темперной

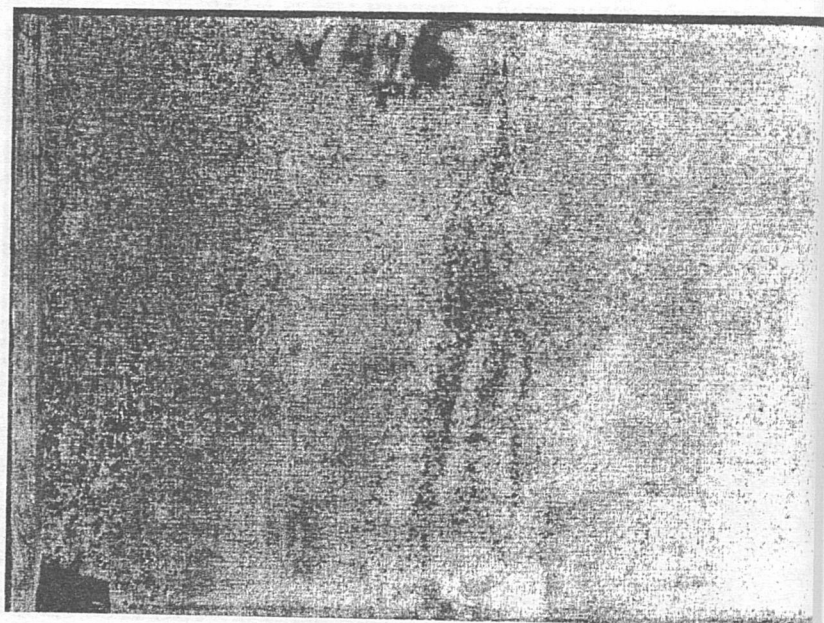
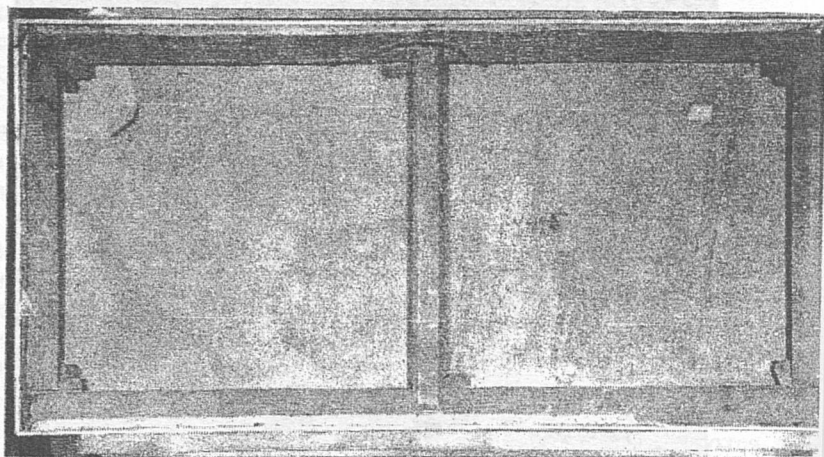


Рис.3. Повреждение грибами холста картины, написанной в технике масляной живописи

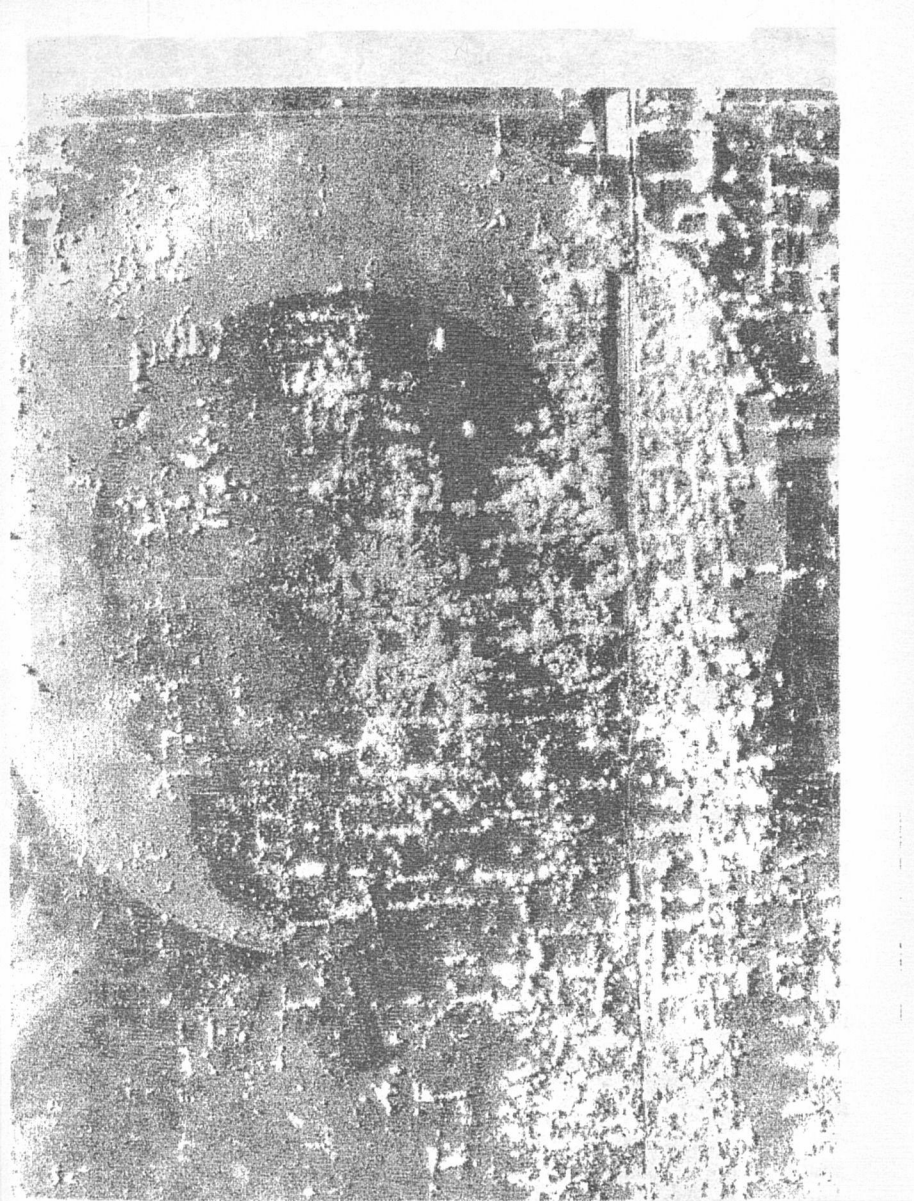


Рис. 4 Колонии грибов в кракелюрах красочного слоя темперной



Рис. 5 Повреждение грибами деревянной золоченой резьбы иконостаса

Проявления грибов на рукописях, графике и книгах



При развитии микроскопических грибов на рукописях, графике и книгах так же, как и на произведениях живописи, появляются окрашенные или неокрашенные налеты и пигментация. Внеклеточные пигменты грибов окрашивают бумагу, образуя серые, лимонно-желтые, фиолетовые, малиново-розовые пятна разного размера и формы. Внутриклеточный пигмент грибов меланин, содержащийся в мицелии и спорах темноокрашенных грибов сем. *Dematiaceae*, придает очагам развития грибов темно-коричневую и черную окраску. Бумага, пергамент и кожа в местах развития колоний микроскопических грибов утоньшаются и ослабляются. Длительное развитие грибов в книгах, альбомах, рукописях, в коллекциях графики приводит к склеиванию листов и полному распаду бумаги. Список грибов, выделенных с книг и графических произведений, поврежденных вследствие неблагоприятных условий хранения или аварий и стихийных бедствий, насчитывает несколько сотен видов. Наиболее широко распространены виды родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Chaetomium*, *Stachybotrys*, *Botryotrichum*, *Ulocladium* и некоторые другие, среди которых много продуцентов целлюлозолитических ферментов.

Бумага в силу своей питательной ценности, гигроскопичности и кислотности является весьма уязвимым, с точки зрения повреж-

дения грибами, материалом. Документы, книги, гравюры и графические листы достаточно многочисленны в составе большинства музейных коллекций. По разным причинам социального и исторического характера условия хранения этих материалов зачастую были весьма далеки от обеспечивающих их микологическую безопасность. К сожалению, неблагоприятные условия хранения существуют и до сих пор в некоторых архивных, музейных и библиотечных фондах. В благополучных фондах хранится много документов, книг и произведений графики со следами старых повреждений грибами. В книгах чаще всего повреждены передние и задние форзацы из-за присутствия дополнительных источников питания в виде клеев и загрязнений. В книжном блоке развитие грибов часто связано с местами деформации бумаги в виде складок и следами затеков (рис. 6).

Легко повреждаются грибами кожаные переплеты при нарушении условий хранения. Пергамент благодаря своей щелочности более устойчив, но микроскопические грибы при условиях, благоприятных для их развития, повреждают и пигментируют этот материал. Рукописи на пергаменте относятся к древнейшей и ценнейшей части любого собрания документов. Для этой части фондов стараются в первую очередь обеспечить благоприятные условия хранения. Любые следы жизнедеятельности микроорганизмов на них вызывают опасения относительно того, в каком состоянии сейчас находятся вызвавшие повреждения микроорганизмы, не угрожают ли они их сохранности в настоящее время.

В биологической лаборатории ГосНИИР было проведено исследование нескольких византийских, древнерусских, западноевропейских рукописей и грамот на пергаменте со следами повреждения водой и микроорганизмами. Листы византийской рукописи XI в. "Три гомилии Григория Назианзина" (ЦГАДА), сильно пострадавшие от намокания, потемнели, были сильно деформированы и местами сцементированы. Довольно значительные участки листов были полностью разрушены вследствие жизнедеятельности микроорганизмов и личинок насекомых (рис. 7). Следы повреждения микроорганизмами других рукописей и документов на пергаменте выражались в образовании пигментных пятен и ослаблении пергамента. Наряду с попытками выделения микроорганизмов с поврежденных участков на искусственные питательные среды, небольшие пробы пергамента исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Изучение в просвечивающем электронном микроскопе ультратонких срезов разрушенного пергамента выше упомянутой руко-

писи, сильно поврежденной водой в конце второй мировой войны, показало, что в толще исследуемого материала в трещинах и полостях залегают клетки бактерий. В трещинах они располагались цепочками, на эрозированной поверхности и в крупных полостях в толще листа они образовывали беспорядочные скопления. Значительные участки исследуемых образцов пергамента состояли из фрагментов коллагеновых фибрилл на разных стадиях распада вперемежку с микроорганизмами и хлопьями аморфного материала. Большое количество полостей неправильной формы в толще пергамента возникло в результате литической деятельности бактерий. Рядом со скоплениями микроорганизмов были выявлены очаги распада коллагеновых фибрилл. Часть клеток бактерий не имела содержимого, сохранились лишь клеточная стенка и цитоплазматическая мембрана. Другие клетки были заполнены цитоплазмой и ядерным материалом и не имели признаков дегенеративных изменений (рис. 7). Результаты микробиологического анализа показали, что значительная часть клеток бактерий в пергаменте сохранила жизнеспособность.

Микробиологическое повреждение рукописи носило очаговый характер. В пределах одного листа пергамента состояние его сохранности было различным, от крайне плохого до удовлетворительного. Исследование ультратонких срезов пергамента соседнего листа в удовлетворительном состоянии сохранности не выявило скоплений клеток бактерий, лишь единичные микроорганизмы встречались на поверхности и в трещинах. Пергамент состоял из плотно упакованных коллагеновых фибрилл, погруженных в межфибрилярное цементирующее вещество. Местами можно было наблюдать расхождение пучков фибрилл и трещины в толще листа, но, главным образом, идущие с поверхности в толщу. Возникновение их, возможно, связано либо с резким высушиванием листов, либо с последующим длительным пересушиванием [15].

Рукопись перед поступлением в архивохранилище была высушена и почти сорок лет (до начала реставрационных работ) находилась в воздушно-сухом состоянии. Влажностное содержание ее было равносильно параметрам микроклимата хранилища, исключая возможность развития бактерий. В течение всего этого промежутка времени клетки находились в покоем состоянии. Состояние сохранности рукописи остается неизменным на протяжении многих лет наблюдений, что служит подтверждением отсутствия экзогенной метаболической активности клеток. Сохранение клетками жизнеспособности столь продолжительное время возможно только в состоянии достаточно глубокого покоя. Прове-

денное исследование показало, что развитие бактерий вызывает тяжелое повреждение пергамента. Образование полостей вокруг скоплений клеток бактерий указывает на ферментативный гидролиз его основных компонентов. Причиной бактериального повреждения рукописи послужило ее намокание и длительное пребывание в непросушенном состоянии. Доказательством этого, так как обстоятельства аварийной ситуации были неизвестны, явилось присутствие следов крайне редкого повреждения пергамента личинками сырной мухи. Личинки мух, как известно, питаются влажным, начинающим разлагаться материалом, а для их развития в зависимости от температуры необходимо от одной до нескольких недель (среди слипшихся листов были найдены пупарии сырной мухи), поэтому можно предполагать, что рукопись находилась продолжительное время в пачке вместе с другими мокрыми документами. Это подтверждается также тем, что цементация листов и наиболее сильное разрушение пергамента произошло в середине рукописи, а поля сохранились в лучшем состоянии. Намокшие книги и документы значительно дольше удерживают влагу в центральной части блока. Поскольку клетки бактерий в условиях архивного хранения находятся в состоянии покоя, а уничтожение их связано с риском для материалов рукописи, то никаких специальных антимикробных обработок в данном случае не проводилось. Клетки бактерий в толще пергамента были обнаружены с помощью просвечивающей электронной микроскопии в еще одной рукописи (Евангелие XII в., ЦГАДА), которая также более сорока лет назад пострадала от намокания.

Пергамент двух древнерусских грамот XIV в. Ивана Калиты и Ивана Красного выглядел пятнистым вследствие чередования потемневших и светлых участков и был очень хрупким (рис. 8). Обе грамоты по причине плохой сохранности в XIX веке были сдублированы на бумагу. При исследовании микроскопических образцов потемневшего пергамента в сканирующем электронном микроскопе были обнаружены многочисленные продольные и поперечные трещины и разрывы коллагеновых волокон и почти полная потеря аморфного межфибрилярного материала (в сравнении с образцами светлого пергамента удовлетворительной сохранности). На поверхности потемневшего пергамента и между разрыхленными волокнами были выявлены клетки микроорганизмов: одиночные или небольшие скопления спор грибов, иногда споры грибов в виде цепочек, фрагменты мицелия грибов и клетки бактерий. В посевах жизнеспособных клеток грибов, вызвавших повреждение пергамента, обнаружено не было. Негативные дан-

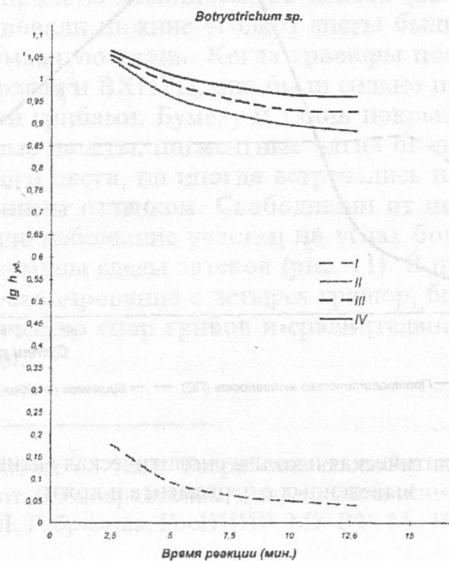
ные микологического анализа, вопреки наблюдаемой электронно-микроскопической картине, могли быть объяснимы давностью повреждения. Это подтверждает и отсутствие признаков повреждения грибами дублировочной бумаги XIX в. В этом случае развитие микроорганизмов на пергаменте произошло не вследствие прямого попадания воды, а в результате хранения в условиях недостаточной циркуляции воздуха в помещении, в котором постоянно или периодически ОВ была высокой. В данных условиях доминирующими формами биодеструкторов являются микроскопические грибы. В пользу этого предположения говорит примерно одинаковое состояние сохранности документов, в том числе и на бумаге, хранившихся вместе с исследованными грамотами. Они также имеют признаки повреждения микроскопическими грибами, и также в XIX в. были сдублированы, по-видимому, по причине ветхого состояния на бумагу, которая не имеет следов биоповреждений. До того, как грамоты были сдублированы, они длительное время хранились сложенными, сверху лежали печати. На грамоте Василия Дмитриевича (грамота на бумаге с интенсивной коричнево-серой пигментацией, следами старого повреждения грибами, хранилась вместе с грамотами Ивана Калиты и Ивана Красного) особенно хорошо видно, что более интенсивно грибы развивались на участках под печатью из-за образования конденсата вследствие затрудненного воздухообмена. На грамотах Ивана Калиты и Ивана Красного также различаются более поврежденные и менее поврежденные участки в зависимости от того, как грамоты были сложены. Те участки, на которых несвязанная вода удерживалась дольше, были более повреждены. Биоповреждение пергаментов проходило, по-видимому, с небольшой скоростью, но продолжительное время, так как коллагеновые структуры и межфибрилярное вещество, достаточно стабильные в обычных условиях, сильно разрушены.

Один из самых интересных примеров микологического исследования рукописей на пергаменте является проведенное в Российской государственной библиотеке исследование рукописи XV в. на пергаменте Евангелия Хитрово, одного из самых известных и ценнейших древнерусских памятников. С конца XVII в. рукопись хранилась в Троице-Сергиевой лавре, с 1931 года она хранится в Российской государственной библиотеке. В конце 1970-х годов Н.В. Мантуровская во время обследования фондов обратила внимание на пятна розово-малинового цвета, которые занимали большие площади на листах нижних тетрадей рукописи. Пигментация пергаментов постепенно уменьшалась в направлении от

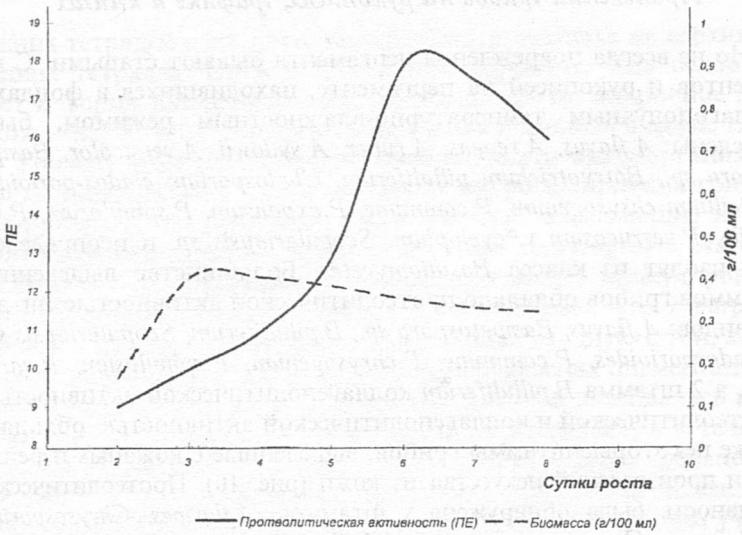
нижних тетрадей к верхним, практически отсутствуя на верхних и средних тетрадах. Пигментированный пергамент был ослаблен. Цвет и форма пятен позволяли предполагать их микробное происхождение. С этих участков были сделаны микологические посевы. Уровень контаминации рукописи клетками микроорганизмов был незначительным. Среди изолятов микроскопических грибов, обнаруженных на рукописи, были изоляты, выделяющие в субстрат пигменты красных тонов (*Penicillium purpurogenum*, *Aspergillus versicolor*, *P.frequentans*). Образцы пергамента инокулировали выделенными изолятами грибов. Было показано, что *P.purpurogenum* и *A.versicolor* вызывают пигментацию, сходную с той, которая наблюдается на рукописи. Скорость появления пигментации в условиях влажной камеры была медленной, она развивалась в течение года на образцах, зараженных *P.purpurogenum*, и в течение двух лет на образцах, зараженных *A.versicolor*. Было сделано заключение, что пигментация пергамента произошла вследствие развития микроскопических грибов, причем в пигментации участвовал не один вид. Поскольку повреждение давнее, то никаких специальных биоцидных обработок не проводилось [16].

Через несколько лет после проведенного исследования Евангелие Хитрово поступило в отдел реставрации рукописей ГосНИИР. Проведенные дополнительно микологические и электронно-микроскопические исследования подтвердили предшествующие результаты. Скоплений клеток микроорганизмов не было обнаружено ни на поверхности, ни в толще деструктированного пергамента. Он был чрезвычайно хрупким вследствие обилия трещин, простирающихся с поверхности в толщу листа и эродированной поверхности (торчащие обрывки коллагеновых пучков), что было выявлено методом просвечивающей электронной микроскопии. Когда рукопись была расплетена, то стало ясно, что она была повреждена микроорганизмами, по крайней мере, до ее последней реставрации в XIX в. Уже тогда возникла необходимость укрепления и наращивания с помощью полос бумаги хрупких пигментированных участков листов пергамента (рис. 9). Бумажные полосы XIX в. не имели признаков повреждения микроскопическими грибами. Как ранее отмечалось, пигментированы были листы нижних тетрадей, преимущественно со стороны корешка и полей, центральная часть листов была окрашена в значительно меньшей степени. По-видимому, в течение продолжительного времени рукопись лежала на полке и через корешок и обрез блока могла впитать небольшие порции конденсата, образовавшегося в условиях нестабильного микроклимата, что и привело к развитию грибов и повреждению пергамента [16].

Но не всегда повреждения пергамента бывают старыми. С документов и рукописей на пергаменте, находившихся в фондах с неблагоприятным температурно-влажностным режимом, были выделены: *A.flavus*, *A.repens*, *A.ruber*, *A.sydowii*, *A.versicolor*, *Basipetospora sp.*, *Botryotrichum pilluliferum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium chrysogenum*, *P.commune*, *P.expansum*, *P.spinulosum*, *P.variabile*, *P.verrucosum v. cyclopium*, *Scopulariopsis sp.* и неопределенный изолят из класса *Basidiomycetes*. Большинство выделенных штаммов грибов обладало протеолитической активностью (штаммы видов: *A.flavus*, *Basipetospora sp.*, *B.pilluliferum*, *Scopulariopsis sp.*, *C.cladosporioides*, *P.commune*, *P.chrysogenum*, *P.spinulosum*, *P.variabile*), а 2 штамма *B.pilluliferum* коллагенолитической активностью. Протеолитической и коллагенолитической активностью обладали также некоторые штаммы грибов, выделенные с кожаных переплетов и произведений искусства из кожи (рис. 10). Протеолитическая активность была обнаружена у штаммов: *A.flavipes*, *Chrysosporium synchronum*, *Geomyces pannorum*, *C.herbarum*, *Monodictys levis*, *Stemphylium verruculosum*, *Stachybotrys atra*, *Scopulariopsis brevicaulis* (некоторые виды грибов были выделены и с пергамента, и с кожи, здесь перечислены виды, выделенные только с кожи), коллагенолитическая активность – у штаммов *B.pilluliferum*, которые были выделены не только с пергамента, но и с поврежденной переплетной кожи, а также у *A.flavipes* и *Stachybotrys atra* [17].



Aspergillus flavipes



Aspergillus flavus

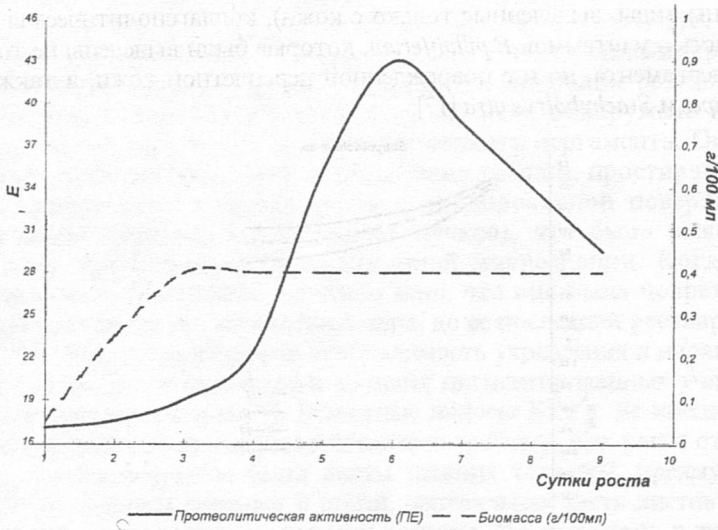


Рис. 10. Протеолитическая и коллагенолитическая активность грибов, выделенных с пергамента и кожи

Исследование ферментативной активности грибов, выделенных с пергамента и кожи в музейных и архивных фондах показало, что грибы повреждают пергамент и кожу не только посредством выделения пигментов и органических кислот, но также и в результате ферментативного гидролиза. Уровень активности грибных коллагеназ не был высоким (наиболее активно гидролизовали коллаген штаммы *B. pilluliferum*). Он был значительно ниже уровня активности специфических бактериальных коллагеназ (*Clostridium histolyticum* или *Achromobacter iophagus*), но условия для развития грибов могли быть достаточно продолжительными, что могло привести к глубокому разрушению пергамента, которое мы наблюдали, особенно на примере грамот XV в.³

В музейной и реставрационной практике бывают случаи, когда часть грибов в составе старых повреждений потеряла жизнеспособность, а часть продолжает ее сохранять. Потеря грибами жизнеспособности зависит от наличия у них специфических покоящихся структур (например, спор полового происхождения), от условий окружающей среды и от вида материала, на котором они находятся. Проводимый в таких случаях микологический и микроскопический анализ повреждения позволяет сделать предположения о времени повреждения.

Примером такого рода может служить исследование повреждения грибами гравюр на тряпичной бумаге (Библия Пискагора, Голландия, XVII в. Серпуховской музей). В конце XIX в., по видимому, по причине механического износа (на некоторых гравюрах отсутствовали нижние уголки) листы были сдублированы на хлопчатобумажную ткань. Когда гравюры поступили в отдел реставрации графики ВХНРЦ, они были сильно повреждены микроскопическими грибами. Бумагу и ткань покрывали серые, темно-серые и бурые налеты, пигментные пятна были также преимущественно серого цвета, но иногда встречались пятна с фиолетовым или лимонным оттенком. Свободными от повреждения грибами были лишь небольшие участки на углах боковых полей, на которых были видны следы затеков (рис. 11). В пробах, отобранных для микроскопирования с четырех гравюр, было обнаружено огромное количество спор грибов и сравнительно немного фрагментов мицелия.

³ Итоговый отчет по теме "Разработка способов защиты произведений искусства от биоповреждений микроскопическими грибами". Отв. исполнитель Н.Л. Ребрикова. ГосНИИР, МК РФ. М., 1994. С. 112.

Морфологически можно было различить более пяти типов спор. Темно-серый налет на гравюре "Видение Моисея" состоял преимущественно из многоклеточных коричневых с перегородками спор (муральные споры), коротких фрагментов коричневого мицелия с перегородками и большого количества мелких бесцветных спор, многие из которых были деформированы. Деформированные муральные споры встречались редко. Темно-бурый налет на этой же гравюре был образован в основном толстостенными коричневыми спорами овальной формы с продольной бороздкой, у некоторых спор была разорвана клеточная оболочка. В его составе были обнаружены также мелкие бесцветные клетки шаровидной формы и мелкие темные округлой формы с толстыми стенками, фрагменты неокрашенного мицелия.

В пробах с гравюры "Иосиф толкует сны фараона" (темные пятна с лимонно-желтым ореолом) были представлены в основном споры округлой формы, средних размеров, имеющие серую окраску, часть из них была с разорванной клеточной стенкой и в меньшем количестве мелкие бесцветные споры округлой формы. Развитие грибов в посевах, сделанных на среду Чапека и на среду Чапека с крахмалом, было очень слабым. Наблюдая за сделанными посевами с помощью микроскопа, можно было видеть, что муральные споры и коричневые споры овальной формы, которые были хорошо видны, лежат на поверхности среды без признаков прорастания. Из 60 посевов только в одном началось развитие *Chaetomium globosum*, в одном *Ulocladium sp.*, в двух *A.niger*.

Можно было бы предположить, что полученные результаты объясняются развитием спор, осевших из воздуха вместе с пылью, но в данном случае результаты посевов соотносились с микроскопической картиной. В посевах с участков темно-серого налета начался рост *Ulocladium sp.*, имеющего точно такие же муральные споры, как и обнаруженные на гравюре. Аскоспоры *Chaetomium globosum* практически ничем не отличались от коричневатых толстостенных овальных спор, выявленных при микроскопировании. Только споры *A.niger*, выросшего в посевах, отличались от спор колоний *A.niger* на бумаге. Они были шиповатые, а споры, наблюдаемые при прямом микроскопировании имели гладкие оболочки. Грибы, вызвавшие повреждения гравюр, почти полностью потеряли жизнеспособность. Интересно отметить, что частично сохранили жизнеспособность *Chaetomium globosum* (споры полового происхождения) и *Ulocladium sp.* (окрашенные многоклеточные споры). На основании этого исследования было сделано предположение, что повреждение гравюр грибами произошло не

Проявления грибов на рукописях, графике и книгах

менее двадцати-тридцати лет назад. Это потом было подтверждено анализом данных о бытовании библии.

Иногда в собраниях старых книг встречается повреждение бумаги, вызванное развитием базидиальных (высших) грибов (рис. 12). Его признаками являются окрашивание бумаги в коричневый цвет, глубокая ее деструкция (бумага рассыпается при прикосновении), повреждение распространяется со стороны обреза. Поврежденная бумага выглядит как обожженная, но при этом другие признаки термического повреждения книжного блока и переплета (обугливание, деформация и другие) отсутствуют. На нескольких книгах XVIII в. из собрания музея-усадьбы "Архангельское" таким образом была повреждена нижняя часть книжного блока со стороны обреза. На поврежденных листах одной из книг был виден серебристо-белый, образующий тяжи мицелий, хорошо заметный на фоне бумаги, окрашенной в бурый цвет. Внешний вид и микроскопическое строение мицелия были характерны для базидиальных грибов. По данным польского исследователя Алисии Стржельчик этот вид разрушения бумаги вызывают дереворазрушающие грибы бурой гнили (*Gloeophyllum sepiarium*, *Coriolus vaporarius* и другие) [18]. Повреждение книг и гравюр может происходить во время складирования во влажных непригодных помещениях (подвалы, чердаки и т.п.) в результате контакта книг с очагами развития грибов бурой гнили на дереве (полы, перекрытия, возможно, полки). Экспериментально было показано, что базидиальные грибы с зараженного дерева переходят на книжный блок. Благодаря высокой целлюлозолитической активности этих грибов происходит глубокое разрушение бумаги. При обследовании в музее-усадьбе "Архангельское" контакта книг с очагами развития грибов бурой гнили на дереве не было обнаружено. Однако эвакуация этих книг во время Великой Отечественной войны позволяла такой контакт предполагать. Книги с таким видом повреждения бумаги имеются и в других книгохранилищах.

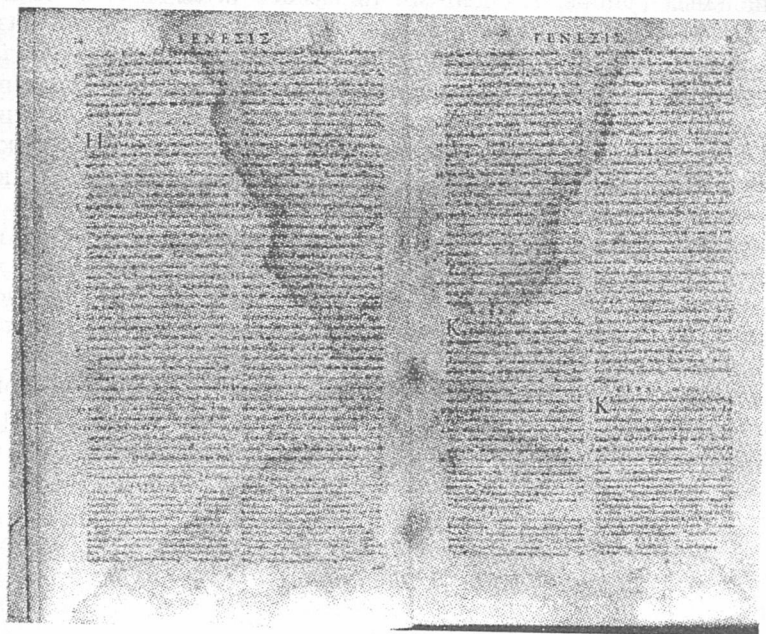
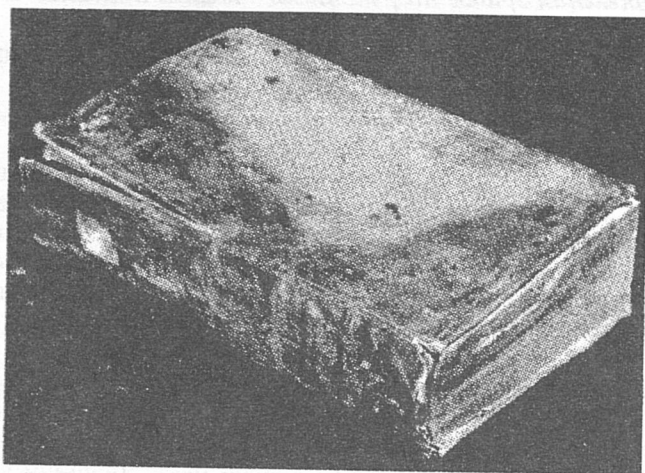


Рис.6. Старопечатная книга. XVI века, в пергаментном переплете, поврежденная водой

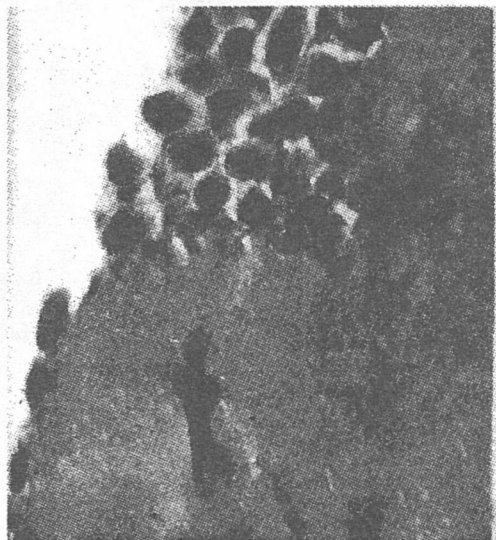
Рис.6а. Разворот старопечатной книги XVI века, с колониями грибов в местах затеков



Рис.7. Лист пергамента из рукописи Три гомилии Григория Назианзина XI-го века, поврежденный микроорганизмами и личинками насекомых



а) клетки бактерий, лишённые
цитоплазмы и нуклеоида,
x25000



б) скопления клеток
бактерий на поверхности
пергамента, x17000;

Рис. 7 а, б. Ультратонкие срезы деструктированного пергамента рукописи
Три гомилии Григория Назианзина XI-го века

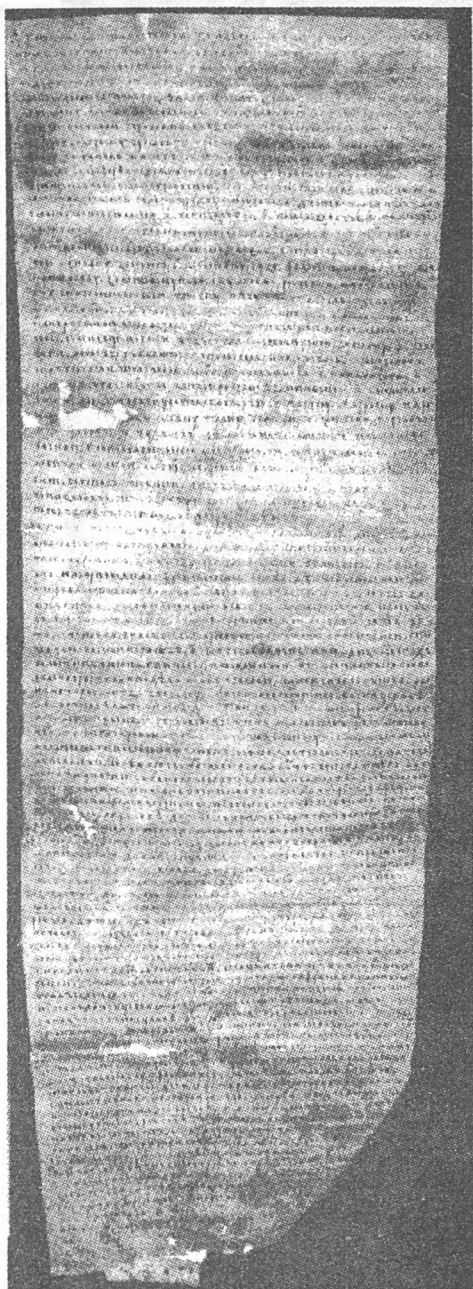


Рис. 8. Пигментация грибами грамоты Ивана Калиты, пергамент, XIV в.

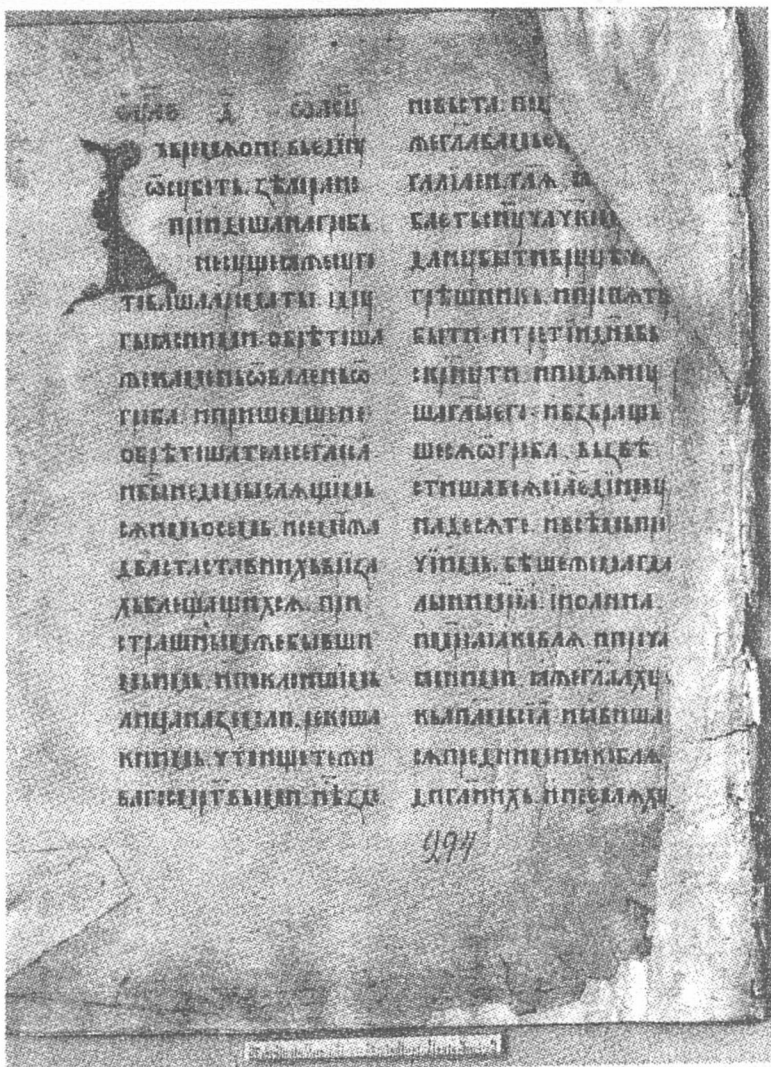


Рис. 9. Лист пергамента рукописи Евангелия Хитрово, XV-го века, разрушенный грибами и дополненный бумагой в XIX-ом веке. Грибная пигментация на полях рукописи

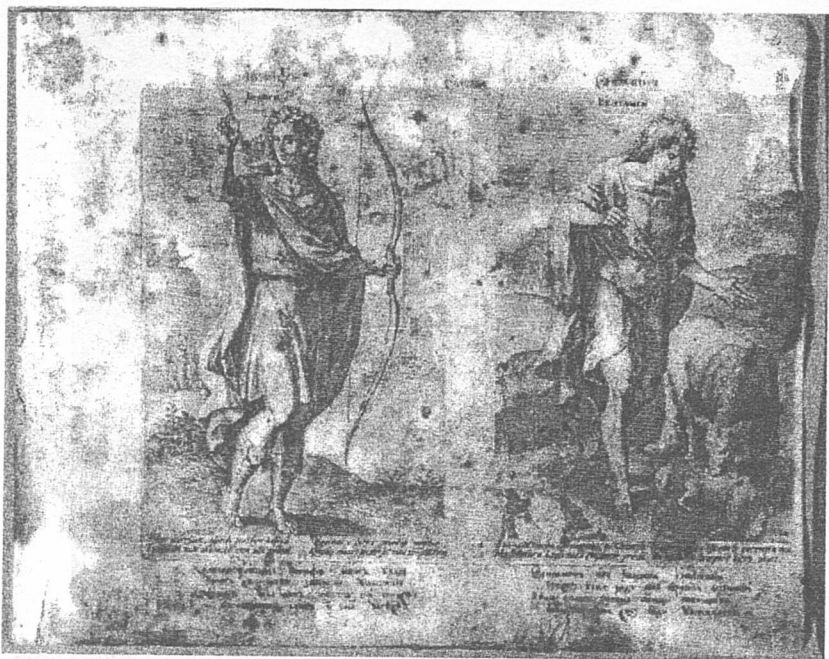


Рис. 11а. Резцовая гравюра на бумаге, Библия Пискатора XVII-го века. Пигментация и налеты грибов на гравюре в результате повреждения Библии водой и последующего длительного пребывания в намокшем состоянии



Рис. 11б. Колонии плесневых грибов на обороте гравюры, сдублированной на ткань



Рис. 12. Гравюра на бумаге, поврежденная дереворазрушающими грибами

Фоксинги



Фоксинги — «письи» или бурые пятна на бумаге — весьма распространенный вид повреждения графики, книг и архивных документов. Кроме бумаги, фоксинги встречаются на хлопчатобумажных тканях. Нам удалось наблюдать интересный случай образования фоксингов на хлопчатобумажной кайме льняной юбки из русского народного костюма XIX века (Вологодский историко-художественный музей-заповедник). Пятна фоксингов были только на неокрашенной хлопчатобумажной ткани, они отсутствовали даже на вышивке по кайме, сделанной цветными нитками.

Обычно фоксинги проявляются в виде небольших пятен, окраска которых может изменяться от желтовато-коричневатых до темно-коричневых. Размер и форма пятен в некоторых случаях могут быть и иными. В пределах фоксингов бумага ослаблена, она более кислая и хрупкая, чем неокрашенная. Волокна целлюлозы, как в видимых пятнах, так и в невидимых, но флуоресцирующих в УФ, в отличие от окружающих волокон, не сразу окрашиваются реактивом Херцберга ($ZnCl_2 + J_2$). Микроскопические изменения в структуре волокон целлюлозы в фоксингах хорошо видны после воздействия водного раствора гидроксипропилендиаминида: волокна сильно набухают, они значительно более короткие, чем неповрежденные, и имеют разрывы на поверхности.

По имеющимся наблюдениям фоксинги появляются на бумаге, возраст которой не моложе двадцати-тридцати лет. Они известны на бумаге разного возраста, от начала XVI в. (рисунки Леонардо

да Винчи) до изготовленной в 1950-60-х годах нашего столетия. По данным польских исследователей более распространены фоксинги на бумаге, сделанной в XIX и XX вв., что совпадает с появлением и широким распространением бумаги машинного отлива [18].

Фоксинги настолько часто встречаются на старых книгах, документах, рисунках, гравюрах на бумаге, что проще перечислить те случаи, когда они отсутствуют или образование их заторможено. Нами не были обнаружены фоксинги, например, на бумаге книг XVII — XVIII вв., окрашенной в голубой цвет. На гравюрах фоксинги развиваются на местах, где слой типографской краски менее плотный. На некоторых видах низкосортной бумаги, содержащей большое количество древесной массы и сильно желтеющей при старении, на фоне общего побурения бумаги, особенно интенсивного на полях книжного блока, фоксинги развиваются ограничено в виде мельчайших, едва заметных пятен. По нашим наблюдениям интенсивность окраски фоксингов зависит от состава бумаги. Более темные фоксинги характерны для высококачественной бумаги, более светлые, имеющие лимонный оттенок, встречаются на низкосортной бумаге, близкой по составу к газетной.

На рисунках, гравюрах фоксинги располагаются преимущественно на полях (рис. 13). В книгах — на переднем и заднем форзацах, на обрезках и на полях (рис. 14). В отличие от грибной пигментации их присутствие не связано с образованием затеков, с деформациями книжного блока или отдельных листов, поэтому эти повреждения редко встречаются одновременно. Больше фоксингов на произведениях графики и книгах бывает в музеях с более влажным микроклиматом, чем с более сухим при прочих равных условиях (состав, возраст коллекций и др.). Фоксинги, имея центр своего развития на одном листе бумаги, повреждают и нижележащие, хотя интенсивность их проявления постепенно ослабевает. Они могут образовывать также отгиски на вышележащем соседнем листе. Хранители, проработавшие в одном фонде в течение продолжительного времени знают, что фоксинги постепенно разрастаются на книгах и произведениях графики. На отреставрированных вещах они появляются после отбеливания по прошествии некоторого времени. Фоксинги люминесцируют в ультрафиолетовом свете, при этом становятся заметны пятна, пока еще не видимые при обычном освещении.

История этиологии фоксингов насчитывает более шестидесяти лет. Предпринимались неоднократные попытки установить истинную причину появления фоксингов на бумаге, причем исследования велись как на уровне визуальных наблюдений, так и с ис-

пользованием новейших аналитических физико-химических методов изучения строения вещества.

Почти с самого начала исследования фоксингов возникло две версии их возникновения. Первая объясняла их образование окислением соединений железа, вторая связывала их появление с развитием микроорганизмов (микроскопических грибов, актиномицетов, бактерий). Неоднократно многие авторы, сторонники и одной, и другой версии, на основании результатов своих исследований пытались делать выводы о причинах появления фоксингов. Но эти выводы не могут считаться окончательными, поскольку впоследствии либо не подтверждались другими исследователями, либо не могли дать ответ на некоторые возникающие вопросы. Как показало время, изучение фоксингов требует не только применения тонких методов исследования, настойчивости и последовательности в интерпретации результатов, но и наблюдений за состоянием графики, книг и архивных документов в разных условиях хранения.

Трудности исследования фоксингов связаны с тем, что в обычных условиях хранения бумаги они развиваются очень медленно. Внешне фоксинги похожи на пятна ржавчины и грибную пигментацию. В отличие от настоящих пятен ржавчины, возникших от контакта со скрепками, гвоздями, другими металлическими предметами, или от пятен плесени на бумаге значительной концентрации железа, спор и мицелия грибов в фоксинговых пятнах не обнаружено. Соединения железа и клетки микроорганизмов распространены повсеместно, в частности в составе различных загрязнений. Поэтому, определив тем или иным методом железо в пределах фоксинговых пятен, нужно доказать, что его количество достоверно отличается от окружающего фона. Выделив какие-то микроорганизмы из фоксингов, необходимо экспериментально показать, что именно они вызывают образование последних.

В результате развития многих видов микроскопических грибов на бумаге появляются пятна различного цвета. Исследователи-микробиологи пришли к выводу, что фоксинги образованы не пигментами микроорганизмов, а возникают в результате взаимодействия продуктов деструкции целлюлозы и аминокислот. Первые — появляются вследствие гидролиза целлюлозы органическими кислотами микроскопических грибов, источник аминокислот — лизированные структуры грибов, образовавшиеся в результате их взаимодействия (по типу аминокарбонильной реакции Майяра) соединения относятся к группе меланоидов, которые и ответственны за постепенное окрашивание бумаги в коричневые тона. Методом тонкослойной хроматографии в экстрактах из бумаги с фоксингами были обнаружены соединения, которые могут

вступать в аминокарбонильную реакцию: с одной стороны — глюкоза, целлобиоза, целлотриоза и другие целлоолигосахариды, с другой — гаммааминомасляная, аспарагиновая, глутаминовая кислоты и орнитин. В экстрактах также были найдены карбоновые кислоты: фумаровая, яблочная и некоторые другие. Чтобы объяснить причину ограниченного роста грибов на бумаге в виде небольших пятен и отсутствие в очаге повреждения в сколько-нибудь заметном количестве грибных структур, сторонники микробиологической природы фоксингов выдвинули предположение, что их образование происходит в результате развития только ксерофильных грибов из рода *Aspergillus*, которые используют в качестве субстрата микрозагрязнения на поверхности бумаги, не используя ее компоненты, поэтому после того, как микроресурс исчерпан, микроколония погибает, а на месте ее развития начинает формироваться фоксинг [19, 20].

Сторонники версии появления фоксингов в результате образования ржавчины не могли объяснить разную флуоресценцию “молодых” и “старых” пятен, а также различий во флуоресценции центральной и периферийной части пятна. Кроме того, обнаруживаемое ими небольшое количество ионов железа в центре недостаточно, чтобы дать окраску всему пятну.

Точка зрения на меланоидную, биохимическую природу фоксингов объединяет обе версии, оставляя без решения вопрос о провокаторе этого процесса и условиях, необходимых для его протекания. И ионы железа, и микроорганизмы способны вызывать разрушения целлюлозы, источниками аминокислот могут быть как микроорганизмы, так и клеи, входящие в состав бумаги, например, желатина.

Как уже упоминалось ранее, сторонники микробиологической версии указывают на отсутствие или очень незначительное содержание соединений железа в фоксингах, в сравнении с типичными пятнами ржавчины на бумаге. Однако на основании проведенных в разных странах и в разное время исследований с использованием различных методов анализа было показано, что в пределах фоксингов содержится больше железа, чем в окружающей неповрежденной бумаге.

Итальянские исследователи использовали классический реактив для обнаружения ионов трехвалентного железа желтую кровяную соль (калия гексацианоферрата (II) тригидрат) и разбавленный раствор соляной кислоты. Все исследованные бумаги с фоксингами окрашивались в голубой цвет, что указывало на присутствие ионов железа в бумаге, но в пределах самих фоксингов

интенсивность голубой окраски была выше. Результаты этой реакции свидетельствовали о более высокой концентрации железа в пятнах [21]. Мы также получили данные о наличии небольшого количества ионов железа в фоксинговых пятнах с выраженным центром, используя эти реактивы [22].

В США методом нейтронно-активационного анализа были получены данные о более высокой концентрации соединений железа в фоксингах. При этом подчеркивалось, что важным является не количество железа, а главным образом форма, в которой оно находится, его способность вступать в реакцию и эффективная растворимость. Вариабельность окраски фоксингов связывалась с разными формами соединений железа [23]. В США было проведено исследование также бумаги с фоксингами из книг XVIII и XIX вв. методом атомно-адсорбционного анализа с использованием графитовой печи. В пределах фоксингов было обнаружено большее содержание железа, чем в неповрежденной бумаге, а в некоторых пятнах было выявлено присутствие соединений меди. Уровень содержания железа был наиболее высок в центре пятен и снижался по мере удаления от центра. Однако этим методом не удалось установить, было ли железо в фоксингах в каталитической форме, ускоряющей окисление целлюлозы [24, 25].

Другие американские исследователи для изучения природы фоксингов применили методы рентгеновской спектроскопии. Они исследовали бумагу с фоксингами в сканирующем электронном микроскопе с рентгеноспектральным микроанализатором (рентгеновским зондом) и с помощью метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Было установлено, что в пятнах с выраженным темным центром (такой тип проявления характерен для большинства фоксингов) содержание железа на 10 — 50% выше, чем в соседних непораженных участках бумаги. Частицы соединений железа можно было наблюдать при исследовании в сканирующем электронном микроскопе в пределах пятен с темным центром. Наряду с железом в фоксингах были обнаружены также медь, ртуть и цинк [26].

Таким образом, с помощью разных методов исследования и разными лабораториями были получены результаты, свидетельствующие о том, что в пределах бурых пятен на бумаге содержание железа несколько более высокое, чем в окружающей их бумаге. Кроме железа, там присутствуют более благородные металлы, например, медь. Соединения железа сосредоточены в центре пятен. К сожалению, сведения о том, в какой форме они находятся, недостаточны. Негативные результаты определения соединений железа

в фоксингах, известные по работам других исследователей, в некоторых случаях объясняются недостаточной чувствительностью использованных аналитических методов.

Сторонники версии о каталитической роли соединений железа в образовании фоксингов указывают на самые различные источники их появления в составе бумаги. — от исходного сырья для производства бумаги до загрязненной воды, реагентов и металлических деталей бумагоделательных машин. Все эти источники, на наш взгляд, влияют на содержание соединений железа в бумаге и соответственно на ее долговечность, но не они являются провокаторами фоксингов. При обследовании коллекций рисунков на бумаге, гравюр, альбомов, книг можно видеть, что расположение бурых пятен связано с путями проникновения пыли внутрь папок, стопок и книжных блоков. Они размещаются, главным образом на титульных, форзацных листах, на полях. При этом в зависимости от условий хранения могут быть сильнее повреждены верхние поля страниц, так как обычно больше пыли оседает на верхний обрез книжного блока, или боковые поля, когда книги хранятся в горизонтальном положении. Встречаются фоксинги и на разворотах в средней, обычно мало запыленной части книжного блока, но, как правило, на местах его привычного раскрытия и по деформационным складкам. Диффузии ионов железа из пылевых частиц и загрязнений способствует кислое значение рН бумаги и повышенная влажность воздуха. Больше поражаются фоксингами произведения искусства на бумаге и книги в музеях с более влажным микроклиматом, особенно в неотопливаемых или слабо отапливаемых фондохранилищах. Фоксинги могут развиваться при положительной температуре и ОВ ниже 65% на бумаге, влагосодержание которой равновесно этим параметрам, т.е. в условиях, рекомендуемых для хранения произведений искусства, поэтому они встречаются и в относительно сухих хранилищах. Они могут развиваться в тех условиях, когда какие-либо микроорганизмы развиваться не могут, поэтому эти повреждения редко связаны друг с другом.

Старение бумаги приводит к тому, что она становится более активной коррозионной средой, так как при этом снижается рН бумаги. Для образования фоксингов, по-видимому, важен не абсолютный возраст бумаги, а величина рН бумаги, ее коррозионная активность. Наблюдения показывают, что чаще повреждается бумага XVIII, XIX и XX веков. Это, возможно, связано с изменением технологии производства бумаги при переходе от ручного производства к машинному. Известно, что более “молодая” бума-

га быстрее стареет и быстрее закисляется, чем "старая" тряпичная бумага ручного производства.

Исследование рукописей, печатных книг, гравюр, хлопчатобумажных тканей показало, что фоксинги наиболее интенсивно люминесцируют в начальной стадии развития. Известно, что люминесценция может возникать в результате свободно-радикального окисления органических веществ природного происхождения. Методом ЭПР-спектроскопии в образцах бумаги, фоксинги на которой были едва различимы при обычном освещении, но интенсивно люминесцировали в УФ-лучах, в пределах пятен было обнаружено в два раза больше свободных радикалов, чем вне их. Кроме того, в зонах образования фоксингов зарегистрировано повышенное содержание ионов железа, однако не во всех случаях оно было достоверным. На основании полученных данных можно предполагать, что в пределах фоксинговых пятен происходит ускоренный процесс старения бумаги, одним из механизмов которого является свободно-радикальное окисление целлюлозы, катализируемое ионами металлов с переменной валентностью.

В процессе естественного старения бумага закисляется. Нарастание кислотности связано с увеличением числа карбонильных и карбоксильных групп вследствие окисления гидроксильных групп в молекуле целлюлозы. Скорость закисления зависит от технологии приготовления бумаги, от степени ее освещенности в процессе хранения, от загрязнения окружающей среды, от микроклимата в хранилище.

При окислении целлюлозы молекулярным кислородом образуются пероксидные радикалы. Перекисные соединения в кислой среде могут восстанавливать трехвалентное железо в составе загрязнений до двухвалентного. В пробах пыли, отобранных в фондохранилищах, обнаружены соединения железа. Соединения двухвалентного железа значительно более растворимы, поэтому они могут диффундировать на некоторое расстояние в окружающие целлюлозные волокна. В то же время при кислом рН среды ионы Fe^{2+} окисляются кислородом воздуха с образованием гидропероксидных радикалов. В результате этого процесса ускоряются цепные реакции свободно-радикального окисления целлюлозы.

Образовавшиеся продукты окисления целлюлозы могут вступать в аминокарбонильную (реакцию Майяра) с азотсодержащими соединениями, входящими в состав бумаги или присутствующими в загрязнениях. В результате возникают окрашенные соединения типа меланоидов, так называемых пигментов старения. Они имеют прочные связи, поэтому почти не разрушаются и на-

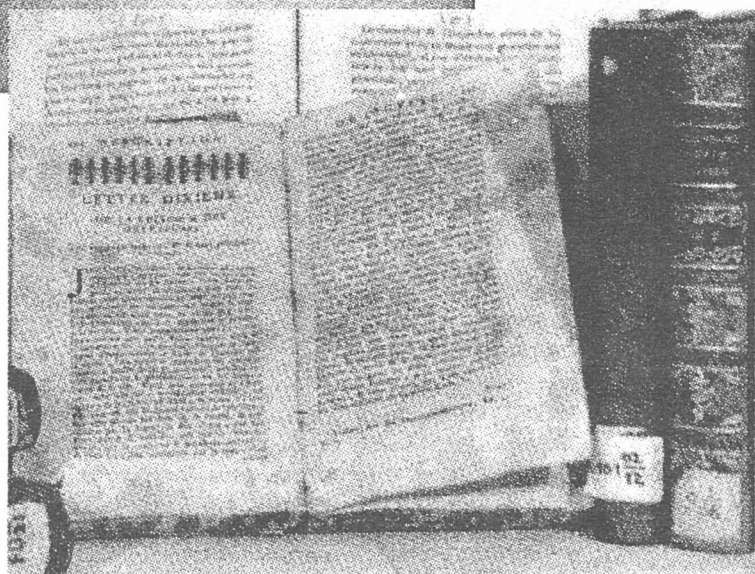
капливаются с течением времени. Реакции, приводящие к образованию окрашенных соединений, универсальны и имеют место в процессах старения живых организмов и природных полимеров.

Неспецифическими методами предупреждения появления фоксингов являются: хранение рукописей, редких книг, графики и хлопчатобумажных тканей при низком уровне освещенности, минимизирование колебаний влажности и температуры воздуха, регулярное обеспыливание экспонатов. С помощью обследования редких и уникальных книг в УФ-лучах можно диагностировать фоксинги на ранних этапах развития. Применение специфических методов профилактики: использование соединений, нейтрализующих кислотность бумаги, антиоксидантов, в частности, образующих комплексы с ионами металлов с переменной валентностью, пропитка бумаги слабыми растворами желатины, которая обладает буферными свойствами, требуют проведения дополнительных исследований.



Рис.13. Гравюра, поврежденная фоксингами

Рис.14. Фоксинги в книжном блоке



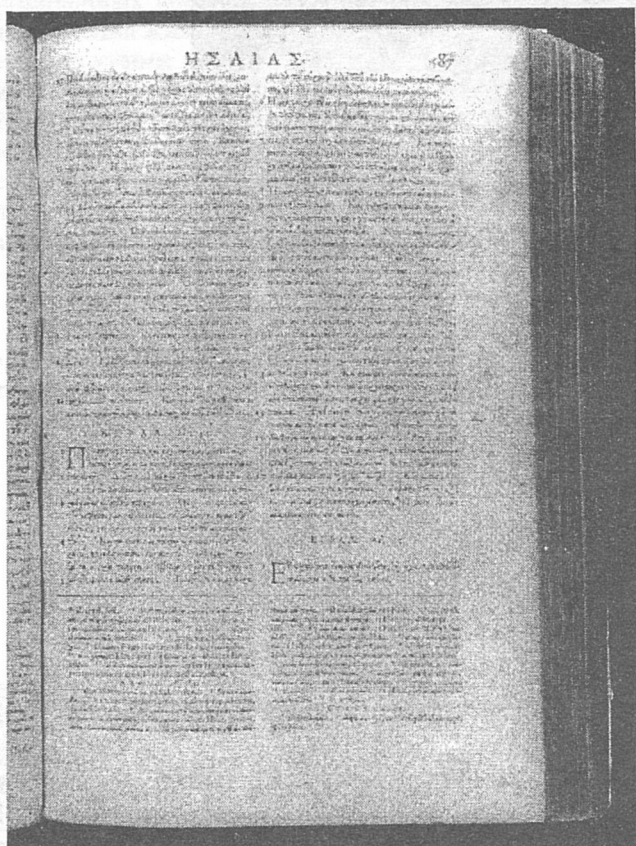


Рис. 14а. Фоксинги в книжном блоке

Биоповреждения настенной живописи и строительных материалов в интерьерах памятников архитектуры



Микроорганизмы, повреждающие настенную живопись и строительные материалы в интерьерах памятников архитектуры

Настенная живопись и строительные материалы в памятниках архитектуры в зависимости от степени увлажнения могут подвергаться разрушительному действию хемоорганотрофных бактерий, актиномицетов, микроскопических грибов, хемолитотрофных бактерий. На наиболее увлажненных и освещенных участках (особенно напротив южных и восточных окон) могут развиваться зеленые водоросли и цианобактерии. В условиях, благоприятных для их развития, микроорганизмы образуют различного рода ассоциации, как правило, с выраженными доминирующими формами. Условия для развития микроорганизмов складываются при постоянном или периодическом переувлажнении ограждающих конструкций памятников архитектуры. Это происходит вследствие нарушения вертикальной и горизонтальной гидроизоляции зданий, в результате протечек кровли, а также образования конденсата, особенно при недостаточном воздухообмене.

Большинство древнерусских настенных росписей выполнены в комбинированной технике фреска плюс темпера. Методом тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии в древнерусских росписях в качестве органического связующего были обнаружены желток куриного яйца и пшеничный клей. Для некоторых пигментов использовали только растительные клеи. Известно, что свежеприготовленные органические связующие являются прекрасной питательной средой для развития хемоорганотрофных микроорганизмов. Однако в составе настенной живописи они могут сохраняться в течение веков, подтверждением чему являются многочисленные факты их обнаружения в памятниках даже с неблагоприятным микроклиматом.

Уже при приготовлении красок белки (белковая фракция желтка) могут переходить в нерастворимое состояние, образуя комплексы с двухвалентными катионами пигментов. Вследствие этого их биостойкость возрастает. При высыхании красочного слоя также протекают разнообразные процессы изменений свойств органических связующих. Относительная концентрация неорганических ионов в пигментах по мере высыхания резко возрастает, что влечет за собой усиление образования комплексов между ними и связующим. Кроме того, испарение воды приводит к изменению пространственного расположения полимерных цепей, изменяется конформация молекул и зачастую происходит необратимая денатурация белка.

Сложные процессы, происходящие при высыхании и старении красочного слоя обусловлены присутствием в желтке куриного яйца белков и липидов. Образовавшиеся при окислении липидов свободные радикалы могут взаимодействовать с молекулами белков, в результате чего последние становятся способными к полимеризации. Свойства углеводных связующих при высыхании и старении также могут изменяться. Многие полисахариды, особенно кислые (например, камеди), становятся нерастворимыми из-за образования комплексов с минеральными пигментами при смешивании и высыхании красок, что делает их менее доступными для микроорганизмов.

Известно, что в краски для настенной живописи могли добавлять известковые белила. При письме по сырой штукатурке красками с известью возникают устойчивые органоминеральные комплексы. Ионы Ca^{2+} могут взаимодействовать со многими группами белковых молекул, может также происходить омыление липидов. Эти процессы способствуют повышению биостойкости природных органических связующих. Доказательства стабилизи-

рующего действия известкового левкаса на темперную живопись получены экспериментально⁴. Желтковая эмульсия, нанесенная на сырой известковый грунт, не повреждалась в течение года в условиях влажной камеры, тогда как на нейтральной подложке (стекле) она интенсивно разрушалась микроорганизмами за короткое время. В другой серии испытаний было установлено, что не только сырой известковый грунт, но и сухой, тормозит рост микроорганизмов на желтке (от одного до трех слоев желтковой эмульсии) в течение года. Однако спустя три года устойчив был только желток, нанесенный на сырой левкас, и только в тех вариантах, когда желток разводился с добавлением известковых белил.

По-видимому, в других вариантах содержание активной извести оказалось недостаточным для длительного защитного действия. (Письмо красками с добавлением извести по старой сухой штукатурке, но перед работой хорошо промоченной, описан еще в трактате Феофила XI-XII вв. По мнению исследователей, многие древнерусские росписи выполнены таким способом.) В реальных, часто суровых условиях, устойчивость темперной живописи с добавлением извести по известковому левкасу оказалась весьма высокой, свидетельством чего является удовлетворительное состояние ее сохранности во многих древних памятниках. Проведенные эксперименты подтвердили предположения о стабилизирующей роли извести в отношении некоторых органических материалов, использовавшихся в настенной живописи.

Примером стабилизирующей роли извести служит хорошая сохранность растительных остатков в известковых штукатурных растворах. В качестве наполнителей штукатурных растворов под византийские, а начиная с XII века, и древнерусские росписи помимо песка, цемьянки, дробленного известняка или доломита использовали волокна льна, пеньки, солому злаков. При анализе штукатурок из Старой Ладogi, Новгорода, Пскова (XII — XIV вв.) обнаруживаются хорошо сохранившиеся растительные остатки. Однако в некоторых случаях растительные остатки не сохраняются, и в штукатурках можно видеть характерные пустоты, которые остались на месте волокон.

О прочности соединений, получившихся в результате взаимодействия извести и белка, можно судить по сохранности живописи

⁴ Итоговый отчет по теме "Разработка способов защиты произведений искусства от биоповреждений микроскопическими грибами". Отв. исполнитель Н. Л. Ребрикова. ГосНИИР, МК РФ. М., 1994. С. 112.

на казеиново-известковом связующем по грунтам, применявшимся для фрески. При высыхании известково-казеиновые краски дают прочный и атмосферостойкий красочный слой при условии, что связующее приготавливается из свежегашеной извести и свежего творога (или казеинового клея), смешанных в строго определенной пропорции. В Италии в XVI — XVII вв. в этой технике выполнялись росписи не только в интерьере, но и снаружи зданий. Молоко, разбавленный казеин или взбитое яйцо рекомендовалось добавлять в некоторые краски для их лучшего закрепления и при письме в технике чистой фрески по сырой штукатурке. Эти добавки не только не снижали прочности фресковой живописи, но даже увеличивали ее, так как казеин и белки яйца образуют с известью прочные водонерастворимые соединения [27].

Наименее био-и атмосферостоек красочный слой клеевой настенной живописи. В качестве связующего этих красок используются животный и растительный клеи. Клеевые краски с добавлением растительного связующего (отвара из зерен пшеницы или ржи, или мучного клейстера) менее стойки, чем с добавлением животного клея, но дают более бархатистые, мягкие тона. Эта техника настенной живописи широко использовалась в XVIII и XIX вв., особенно для росписи плафонов дворцовых зданий. Отвар ржаных или пшеничных зерен применяли в качестве связующего для некоторых пигментов и древнерусские художники. В помещениях влажных, с перепадами температуры, клеевое связующее разрушается микроорганизмами, в результате чего оно чернеет, теряет клеящую способность. Красочный слой начинает шелушиться и отслаиваться. В помещениях сухих и светлых росписи клеевыми красками сохраняются длительное время в неизменном виде.

Если через поверхность стен в интерьере памятника испаряется влага, мигрирующая в толще строительных материалов (капиллярный подъем влаги вследствие увлажнения грунтовыми водами или верховодкой фундамента и нижней части стен, протечки кровли, или длительное конденсационное увлажнение), то происходят солевое и биологическое разрушения настенной живописи и строительных материалов: штукатурки, белого камня, плитки, кладочных растворов и кирпича. В этих условиях повреждается даже наиболее устойчивая фресковая живопись. Причем для развития хемолитотрофных и хемоорганотрофных микроорганизмов в данном случае наиболее благоприятной является зона с высоким влагосодержанием, но не максимально обводненная, когда все поровое пространство заполнено водой. На освещенных и максимально обводненных участках стен и сводов развиваются мик-

робно-водорослевые ассоциации, трансформирующие только поверхностные слои штукатурки и живописи. Отслаивание, распыление и каверны образуются на прилегающих участках с выраженными термодинамическими изменениями состояния кладки. Развитие водорослей служит хорошим индикатором для определения переувлажненных участков кладки стен и столбов.

При недостатке кислорода в условиях высокой обводненности, настенная живопись и строительные материалы сохраняются хорошо, о чем свидетельствует, например, хорошее состояние фрагментов фресок, найденных при раскопках. Неблагоприятна для развития микроорганизмов и зона кристаллизации водорастворимых солей, которая расположена на границе фронта движения воды. Эта граница может колебаться в некоторых пределах, повышаться или опускаться в зависимости от сезонной увлажненности материалов. Зона активного испарения влаги не способствует росту микроорганизмов вследствие нестабильности влажностного режима и высокого осмотического потенциала.

Разрушение строительных материалов и стенописи при миграции влаги в толще строительных материалов происходит вследствие физико-химического воздействия воды и растворенных в ней солей. Происходят многократные акты растворения и переотложения минеральных веществ в различных формах (активные геохимические процессы). Развитие микроорганизмов с разными типами метаболизма усугубляет и интенсифицирует эти процессы, так как многие микроорганизмы выделяют агрессивные по отношению к древним строительным материалам метаболиты (биогеохимические процессы). Хемолитрофные микроорганизмы: нитрифицирующие и тионовые бактерии, окисляя соединения азота и серы, продуцируют минеральные кислоты, которые переводят карбонат кальция в растворимую форму, вызывая тем самым глубокие деструктивные изменения красочного слоя и штукатурки стенописи, а также строительных материалов, особенно белого камня и кладочных растворов. Хемоорганотрофные микроорганизмы могут разрушать минеральные соединения путем образования органических кислот, хелатирующих (комплексообразующих) соединений.

В древнерусских памятниках архитектуры высота капиллярного поднятия влаги, дождевых и талых вод, как правило, составляет 2,0 — 2,5 м от поверхности земли. Эта влага в виде минерализованных растворов насыщает поровое пространство строительных материалов. Степень насыщения зависит от времени года. К концу достаточно сухого лета уровень сверхсорбционного увлаж-

нения кладки снижается с 2,0–2,5 до 1,0 — 1,5 м от поверхности земли. Прогревание кладки в нижней части неотопливаемых каменных зданий из-за большой толщины стен происходит медленно, поэтому весной и в начале лета она подвергается интенсивному конденсационному увлажнению. Было показано, что наибольшие изменения тепло-влажностного состояния кладки происходят в зоне от 1,5 до 2,5 м. [28]. Биогенные процессы деструкции строительных материалов наиболее активно протекают в зоне от 0,5 до 1,5 м.

В зонах подсоса влаги, постоянных протечек и обильного конденсационного увлажнения складываются специфические экологические условия, характеризующиеся малым количеством доступного для микроорганизмов органического вещества, низкой температурой, меняющимся уровнем влажности. В этих условиях кроме литотрофных микроорганизмов может развиваться большое количество органотрофных микроорганизмов, преимущественно олигокарбофилов (развиваются на средах с низким содержанием органического вещества), психрофилов (холодолюбивых), к-стратегов, растущих медленно и способных использовать клетки других микроорганизмов.

В составе микрофлоры деструктированных строительных материалов (белый камень, штукатурка, плинфа, кирпич) в обследованных нами древнерусских памятниках северо-западной и северо-восточной Руси в ассоциациях с бактериями, актиномицетами, дрожжами и литотрофными бактериями были обнаружены микелиальные грибы. Численность грибных пропагул была, как правило, ниже численности колоний образующих единиц бактерий и актиномицетов, но в некоторых пробах она была довольно высокой и составляла более 10^4 и 10^5 на грамм пробы. Микроскопические грибы были представлены видами родов: *Acremonium*, *Verticillium*, *Sporotrichum*, *Tritirachium*, *Gliomastix*, *Scopulariopsis*, *Geomyces*, *Wardomyces*, *Phialophora*, *Acrodontium*, *Cladosporium*, *Hyalodendron*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Chaetomium*, *Epicoccum*.

Тип строительного материала оказывал влияние на преимущественное развитие тех или иных видов грибов. В микрофлоре белого камня, штукатурки и кладочных растворов доминировали *Verticillium lecanii*, *V. lateritium*, *Acremonium charticola*, *Acremonium* sp., *Tritirachium album*, *Sporotrichum* sp., *Gliomastix murorum*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *S. brumpti*, *Geomyces pannorum*. В пробах разрушенного красного кирпича среди других выделенных грибов преобладали темноокрашенные психрофильные виды *Phialophora verrucosa*, *Acrodontium* sp. и другие. Виды родов *Acremonium*,

Verticillium, *Gliomastix*, *Scopulariopsis* были более требовательны к уровню увлажненности строительных материалов, чем виды *Tritirachium alba*, *Sporotrichum sp.*, *S. roseum*, *Aspergillus versicolor* и *A. sydowii* которые могли развиваться в более сухих условиях (рис. 15).

Проведенные исследования показали, что в неотопливаемых памятниках существует сезонная динамика численности микроорганизмов в очагах биодеструкции строительных материалов. Осенью количество микроорганизмов уменьшалось по сравнению с данными летних анализов. Наблюдались изменения в соотношении групп микроорганизмов в зависимости от сезона, также как и в природных местах обитания (табл. 3). Грибы и актиномицеты могут функционировать при более низком водном потенциале, чем бактерии, поэтому при его уменьшении численность бактерий уменьшается, грибов и актиномицетов увеличивается.

Таблица 3

Численность микроорганизмов (КОЕ/г) в штукатурке, известняке и на поверхности настенной живописи Рождественского собора в Суздале

Исследуемый материал	Время отбора проб	Актиномицеты	Бактерии	Грибы
Отслаивающаяся штукатурка на ю-в пилястре, 30 см от пола	Март 1995 г.	$2,7 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^5$
Налеты солей на живописи XVII в. в сев. притворе, 150 см от пола	Март 1995 г.	0	н	н
Десуриктированная штукатурка ниже предыдущей пробы, 50 см от пола	Июль 1994 г.	н	$>10^6$	$4,0 \cdot 10^3$
	Март 1995 г.	$1,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^3$
Распыление верхнего слоя белокаменного саркофага в южн. притворе	Декабрь 1994 г.	н	$2,3 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$
	Март 1995 г.	$8,5 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
Белый тонкий налет на росписях XIX в., справа от входа в дьяконник, 160 см от пола	Март 1995 г.	$5,0 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	н
Кавернозное разрушение известняка, вост. стена жертвенника, 100 см от пола	Март 1995 г.	$5,8 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^3$	н

н — КОЕ/г < 10^3

При низкой температуре развитие микроорганизмов тормозится даже в условиях большой влажности, но при повышении температуры выше нуля степень обводненности субстрата становится решающим фактором. В неотопливаемых памятниках максимальная увлажненность нижних ярусов кладки приходится на конец весны, начало лета, когда ее температура еще довольно низкая. Затем температура поднимается, а влагосодержание оста-

ется достаточно высоким, и микроорганизмы начинают активно развиваться. Максимальное количество хеморганотрофных микроорганизмов, относящихся к разным группам, выделялось из cavern, наполненных деструктурированными до порошкообразного состояния строительными материалами.

Во многих древнерусских неотпапливаемых памятниках Северной и Центральной части России, росписи которых выполнены в комбинированной технике фреска плюс темпера и часто поновлены клеевыми красками или укреплены камедью и другими клеями. Нижние ярусы живописи, откосы окон, иногда отдельные участки на парусах и сводах покрыты маскирующей живописью белым налетом, в некоторых случаях с оттенками желтого или зеленоватого цвета. Можно видеть, что он наблюдается на наиболее холодных участках стен (рис. 16). Такой же налет на этих местах образуется и на штукатурке и иногда даже на кирпичной кладке. На более гигроскопичных материалах налет особенно плотен. Так, в пределах одного уровня на участках красочного слоя, написанных гигроскопичным феррогидритом (разновидностью охры), он более интенсивен. Наоборот, более гидрофобные участки живописи могут быть свободными от налета. Результаты микробиологических посевов и исследования с применением световой и растровой электронной микроскопии показали, что налет сформирован главным образом клетками микроорганизмов, доминирующую роль среди которых играют актиномицеты. Воздушный мицелий микроколоний актиномицетов, прижатых друг к другу, образует плотный, хорошо заметный налет (рис. 17). В составе налета были также обнаружены органотрофные бактерии, представители родов *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Rodococcus*, *Flavobacterium* и некоторые другие. Количество грибных пропагул в пробах было на два-три порядка меньше, чем колоний образующих единиц актиномицетов и бактерий. В посевах доминировали колонии *Cladosporium sphaerospermum*, зараженные микофильными грибами: *Verticillium lecanii*, *Geomyces pannorum*, *Hyalodendron sp.*, *Sporotrichum sp.* и актиномицетами, в некоторых случаях были обнаружены дрожжи. Однако развития колоний *C.sphaerospermum* в составе налета не происходило, хотя в нем было довольно много конидий этого гриба. По-видимому, его рост сдерживается актиномицетами и микофильными грибами, для которых конидии *C.sphaerospermum* могут служить питательным ресурсом. Значительное количество конидий этого гриба на поверхности стен можно объяснить большим удельным весом его конидий, обнару-

женных в воздухе обследованных памятников, и некоторой устойчивостью их к лизису актиномицетами.

Доминирование к-стратегов: актиномицеты, бактерии рода артробактер, микофильные грибы, — в данных микробных сообществах указывает на позднюю стадию микробной сукцессии и на их устойчивый, сложившийся характер. К-стратеги в микробных сообществах начинают развиваться и доминировать после того, как все источники легкодоступных органических веществ исчерпаны. Предположение о поздней стадии микробных сукцессий было подтверждено исследованием энзиматического спектра микроорганизмов, выделенных с росписей. Получены результаты, указывающие на возможность использования актиномицетами и микофильными грибами в качестве источника питания клеток бактерий и грибов, а также их экзополисахаридов. Это происходит благодаря наличию у них ферментов, действующих на компоненты клеточных стенок: глюканы, хитин, белки, липиды [29, 30, 31].

Формирование этого налета происходит вследствие конденсационного увлажнения гигроскопических материалов в условиях, препятствующих быстрому испарению влаги. В результате внутренняя поверхность стен в течение длительного времени остается переувлажненной, что способствует развитию микроорганизмов. Границы распространения этого налета зависят как от сорбирующих свойств материалов, подвергающихся конденсационному увлажнению, так и от микроклиматических условий памятника. В церкви Иоанна Предтечи в Толчкове, в Рождественском соборе Пафнутьево-Боровского монастыря этот налет по стенам четверика поднимался на высоту более 3 м от уровня пола. К концу августа — началу сентября граница его немного опускалась, так как более высоко расположенные участки стен полностью просыхали, и мицелий актиномицетов, теряя влагу, уменьшался в объеме (сокращалась развитая поверхность), и живопись под ним становилась более видимой. Образование налета микроорганизмов на гигроскопичных материалах в неотапливаемых памятниках, с одной стороны, мало зависит от питательной ценности субстрата, так как формирующие его микроорганизмы способны развиваться в условиях недостатка органического вещества. Налет образуется даже на поверхности штукатурки и кирпича. С другой стороны, на клеевой живописи, содержащей легко доступные источники питания, он развивается наиболее интенсивно и занимает на ней большие площади. Правда, следует отметить, что роль гигроскопичных свойств материалов стенописи прослеживается и в данном случае, так как земляные и некоторые другие гигроскопичные

пигменты зарастают сильнее. В целом красочный слой клеевой живописи более гигроскопичен, чем фреско-темперный. В ряде древнерусских неоттапливаемых памятников росписи укреплялись природными материалами, которые повлияли на сорбирующие свойства красочного слоя (повысилась гигроскопичность) и на его питательный статус для микроорганизмов. Исследователи отмечали, что вскоре после укрепления на росписях начиналось формирование плесневидного налета. Так, например, росписи XVII в. в церкви Иоанна Предтечи в Толчкове дважды укрепляли камедью и желтком куриного яйца. В Федоровском приделе собора Рождества Богородицы Пафнутьево-Боровского монастыря в начале 1980-х годов живопись XVII в. была расчищена от масляной записи и укреплена яйцом. После этого она стала покрываться бело-желтым налетом. В Дмитриевском соборе во Владимире живопись большого коробового свода (XII в.) в 1918 году была укреплена камедью. К концу 1960-х годов росписи были сплошь покрыты белым пушистым налетом с оттенками желтого цвета.

Налет, в котором доминируют актиномицеты, образуется и на более гидрофобных участках живописи, но процесс идет значительно медленнее. Так, например, в Дмитриевском соборе в 1968–1971 годах живопись большого коробового свода была укреплена синтетическими материалами с гидрофобными свойствами К-42 и ВАЭГА, позднее локальные укрепления проводились К-15/3. К началу 1990-х годов на живописи сформировался налет микроорганизмов, но с плотностью значительно меньшей, чем на живописи, которая в тех же условиях укреплялась природными клеящими веществами. Во время проведения обследования в 1994 году такой же налет был обнаружен на живописи XVII в. в Рождественском соборе Суздаля, расчищенной и укрепленной синтетическими материалами в начале 1970-х годов. Однако на поверхности масляной живописи (поздние записи) в этих же условиях маскирующего налета практически не было.

В Италии белый налет покрывает живопись и стены в криптах и в помещениях, расположенных ниже уровня земли. В условиях средиземноморского климата стены наземных сооружений не охлаждаются в зимнее время до такой степени, как в умеренно континентальном климате России. Но при интенсивном посещении подземных и полуподземных помещений также возникает проблема обильного конденсационного увлажнения росписей, штукатурки и камня. Во всемирно известной пещере Ласко на юге Франции после начала ее посещения публикой на росписях и стенах начал образовываться белый налет, получивший название

лунное молоко. Открытие пещеры для посещения вызвало сдвиг естественного равновесия между температурно-влажностным режимом воздуха пещеры и ее стен. Оно привело к повышению температуры воздуха в пещере и увеличению образования конденсата на стенах, что и спровоцировало рост микроорганизмов [32].

В отличие от зон капиллярного подъема влаги или протечек увлажнение конденсационной влагой в некоторых случаях недостаточно для выноса большого количества водорастворимых солей на поверхность стен. Смоделировать формирование этого налета в неотапливаемом памятнике можно с помощью влажного компресса, поставленного на незаросшие участки живописи на три-четыре недели. Микроорганизмы в составе налета не вызывают заметного разрушения поверхности фресковой живописи и штукатурки, хотя при этом ухудшаются эстетические свойства живописи. Но на клеевой и иногда на темперной живописи его формирование вызывает разрыхление красочного слоя, повидимому, как за счет усвоения связующего красочного слоя микроорганизмами, так и вследствие его большей обводненности. Это объясняется тем, что клетки микроорганизмов и особенно образуемые ими экзополисахариды сорбируют и удерживают большое количество влаги. Несмотря на одновременное развитие в маскирующем налете большого количества разных видов микроорганизмов, их рост не вызывает изменения цвета красочного слоя.

На более гидрофобных или менее увлажняемых конденсатом участках стенописи в неотапливаемых памятниках часто развиваются микроскопические грибы, образуя, как правило, темноокрашенные, серые и белесые налеты, отдельные серые и черные пятна. В Благовещенском соборе г. Сольвычегодска и в Рождественском соборе Саввино-Сторожевского монастыря (Звенигород) на масляной живописи (поновления стенописи, сделанные в XIX в.) черный налет, похожий на сажу, покрывал в одном случае сомкнутый свод жертвенника, в другом подобный налет развивался на ограниченном участке стены дяконника. Было установлено, что на этом месте было окно, впоследствии заложенное. И в том, и в другом случае это были более холодные участки кладки по сравнению с окружающими. Микологический анализ показал, что на масляной живописи и в том, и в другом памятнике развивается *Ulocladium sp.* Он известен как один из видов грибов, образующих сажистые налеты на строительных материалах в условиях конденсационного увлажнения (рис. 18). В Благовещенском соборе Сольвычегодска совместно с *Ulocladium sp.* развивался дрожжеподобный *Aureobasidium pullulans*, также образующий темные налеты.

Он выделяет слизистое вещество пулулан (экзополисахарид), облегчающий прикрепление *A. pullulans* к гидрофобным поверхностям. Он также является продуцентом липаз и органических кислот. Развиваясь на масляных лаках и красочном слое масляной живописи в условиях, благоприятных для активных метаболических процессов, *A. pullulans* вызывает глубокие деструктивные изменения, так как образует ферменты, гидролизующие льняное масло или другие растительные масла до щавелевой, уксусной и щавелевоуксусной кислот. Происходит разрушение связующего, и разрыхляется грунт. Он часто вызывает биодеструкцию лакокрасочных материалов не только в интерьерах, но и на открытом воздухе. Красочный слой масляной живописи на участках, зараженных грибами, имел больше шелушений и отслоений, чем на участках, свободных от налета. Развитие грибов привело к пигментации и защитного покрытия, и красочного слоя живописи. В Рождественском соборе Саввино-Сторожевского монастыря большие участки масляной живописи свода и стен Саввинского придела были покрыты черным налетом, который возник вследствие развития, главным образом, колоний *Cladosporium cladosporioides*. Рост грибов на живописи интенсифицировал ее разрушение и привел к пигментации верхних слоев. В алтарной части собора на масляной живописи в виде белесых пятен развивался *Acremonium sp.*

Однако при относительно низкой температуре, которая в неотапливаемых каменных памятниках сохраняется даже летом, рост на живописи, стенах и сводах грибов и других микроорганизмов, и соответственно, процессы биодеструкции протекают с небольшой скоростью. В отапливаемых памятниках, если происходят протечки, нарушена гидроизоляция или существуют условия для образования конденсата на стенах, рост микроорганизмов и разрушение материалов происходят более интенсивно. Часто активный рост микроорганизмов начинается при устройстве отопления в памятнике без учета теплофизических характеристик его конструкций. Например, интенсивное развитие грибов в отапливаемом памятнике вследствие конденсационного увлажнения произошло в Троицком соборе Александровской слободы. Масляная живопись на северной стене собора около окон и на их откосах на своде северного нефа была покрыта налетом, цвет которого менялся от темно-коричневого до черного. Особенно плотный налет был на откосах окон и на прилегающих к ним участках стен. Образование налета было связано с наиболее холодными участками стен собора, на которых вероятность образования конденсата, особенно в зимнее время, очень высока.

В результате микологического анализа было установлено, что совместное развитие *A. pullulans*, *C. sphaerospermum* и *C. cladosporioides* вызвало образование темного, похожего на копоть налета на больших участках живописи. *A. pullulans* доминировал на наиболее увлажняемых участках настенной живописи (откосы окон), на которых вследствие роста грибов образовались сплошные темно-коричневые и черные налеты, хотя численность изолятов рода *Cladosporium* в некоторых пробах также была высокой. На своде северного нефа грибы развивались по кракелпорам красочного слоя, образуя темно-коричневые и черные пушистые налеты. Со свода были выделены только менее требовательные к уровню увлажненности, чем *A. pullulans*, виды рода *Cladosporium* и единичные изоляты *Ulocladium sp.*, *Alternaria sp.* На участках живописи, зараженных грибами, активно шел процесс разрушения красочного слоя.

В отапливаемых памятниках конденсационное увлажнение возникает вследствие соприкосновения теплого воздуха с холодными поверхностями конструкций, обладающих недостаточными теплоизоляционными свойствами. Особенно интенсивно оно происходит в застойных зонах, так как слабое движение воздуха не способствует выравниванию температуры воздуха и поверхности стен, сводов. Грибы и другие микроорганизмы активно развиваются в сомкнутом своде, так как в случае отсутствия вентиляционных каналов под ним образуется воздушная подушка, в которой движение воздуха минимально. Различного рода экраны у стен, особенно у наружных, усиливают образование конденсата и способствуют более активному росту микроорганизмов в том случае, если они не изолируют полностью холодные поверхности от контакта с теплым и влажным воздухом внутри здания.

Повреждение грибами живописи и строительных материалов произошло в Рождественском соборе (XVIII в.) в селе Рождественно-Суворово под Москвой вследствие увлажнения нижней части стен верховодкой и конденсационного увлажнения. После завершения реставрации, воссоздания интерьера и введении отопления в 1990-х годах собор стал использоваться в качестве приходской церкви. Но стенопись собора, восстановленная в технике масляной живописи, быстро стала разрушаться. На стенах и столбах появились вздутия красочного слоя, на них и вокруг них серые и серо-коричневые пятна грибов, на отдельных участках сливающиеся в сплошной налет. Началось разрушение красочного слоя и штукатурки с образованием каверн. На деструктированной штукатурке появились пятна оранжевого и бежевого цвета. Разруше-

ние живописи и строительных материалов проходило по всему периметру стен и столбов, достигая двухметровой высоты от уровня пола и отличаясь особой интенсивностью в жертвеннике и на западной стене. Почти во всех пробах, отобранных с участков красочного слоя с темно-серыми налетами, был обнаружен *Acremonium (Gliomastix) murorum* (частота встречаемости 90%) в ассоциациях с *A. strictum*, *C. cladosporioides*, *C. sphaerospermum*, *Ulocladium hartarum*, *Alternaria alternata*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum*. Образование серо-коричневых пятен было связано с развитием *A. versicolor*, *P. chrysogenum*, *Sporotrichum sp.* В пробах деструктированной штукатурки были обнаружены актиномицеты и грибы. Среди выделенных грибов преобладали *Verticillium lateritium* (оранжевые колонии), *Sporotrichum sp.* (белые колонии), *A. strictum* (колонии с желто-розовым оттенком). В некоторых случаях плотность популяции *V. lateritium* в пробах деструктированной штукатурки оранжевого цвета составляла 100%. Виды родов *Verticillium*, *Sporotrichum* и *Acremonium* могут развиваться в условиях недостатка органического вещества, они устойчивы в составе насыщенных микробных сообществ, могут выступать в качестве пионеров заселения щелочных субстратов. Грибы в наибольшей степени заселяли красочный слой и грунт, содержащие органические связующие, а также верхние слои штукатурки. В более глубоких слоях известковой штукатурки преобладали актиномицеты.

На живописи и строительных материалах в памятниках архитектуры, подверженных периодическому или постоянному увлажнению, могут развиваться хемоорганотрофные и хемолитотрофные бактерии, актиномицеты, дрожжи и мицелиальные грибы. Развиваясь на строительных материалах, они участвуют в их биогеохимической деструкции.

В ассоциациях микроорганизмов в зависимости от условий окружающей среды доминируют те или иные группы. Некоторые ассоциации, по-видимому, достаточно устойчивы, так как микроорганизмы, их образующие, характерны для поздних этапов микробных сукцессий. Микофильные грибы в ассоциациях с актиномицетами и гетеротрофными бактериями, можно учитывать на средах, используемых для выделения актиномицетов (со слабощелочным значением pH). Они развиваются на них лучше, чем на обычных грибных срезах. Хемоорганотрофные бактерии рекомендуются выделять на разбавленные или "голодные" питательные среды. Очень полезной при проведении микробиологических исследований оказалась растровая электронная микроскопия, так

как она позволяет наблюдать развитие микроорганизмов непосредственно на изучаемом объекте.

Исследование видового состава и численности микроорганизмов на стенописи и строительных материалах помогает выявить участки с неблагоприятным тепло-влажностным состоянием конструкций. В сильно разрушенных строительных материалах, в составе визуально наблюдаемых налетов на живописи численность микроорганизмов на единицу веса или площади может быть очень высокой, она сопоставима с численностью микроорганизмов в почве. Однако, когда условия менее благоприятны для развития микроорганизмов, то их разнообразие может снижаться до одного или весьма ограниченного числа видов, поэтому даже относительно небольшое количество микроорганизмов в пробе, но при высокой плотности изолятов одного или двух видов указывает на их активное развитие на месте роста, на опасность биоповреждения.

Контроль увлажнения как средство ограничения биодеструкции

Архитектурная форма и применяемая строительная технология тех древних церковных зданий, которые сохранились до наших дней, обеспечивали устойчивость их конструкций и настенной живописи к воздействию окружающей среды благодаря используемым материалам, инерционности массивных каменных сооружений и наличия условий для воздухообмена и теплообмена. Состояние ограждающих конструкций для сохранения архитектурного памятника и его декора имеет решающее значение. Они требуют постоянного внимания и проведения мелких текущих работ. Несвоевременное их выполнение оборачивается большими затратами на дорогостоящую реставрацию настенной живописи в будущем.

Причины, способствующие переувлажненности конструкций памятника, а следовательно, их геохимическому и биогенному разрушению, обычно типичны для большинства древнерусских памятников. Часто территория, прилегающая к памятнику, находится в запущенном состоянии. Вследствие этого происходит засорение дренажных систем, поднятие уровня грунтовых вод, активизируется процесс их подсоса в кладку стен. Образование культурного слоя вокруг памятника также способствует капиллярному подосу в кладку стен. Нередко в неудовлетворительном состоянии находятся кровли памятников. Активное увлажнение стен

памятников происходит из-за неисправных водостоков, или изза недостаточного их количества для организованного водосброса с кровли. Иногда этому способствует их конструктивные недостатки (например, водометы) и состояние существующей отмостки вокруг памятника. Плохое состояние дверных и оконных заполнений часто приводят к неконтролируемой инфильтрации наружного воздуха, вследствие чего происходит глубокое охлаждение стен в зимнее время и обильное конденсационное увлажнение медленно прогреваемых стен в весенне-летний период.

При проведении реставрационных работ на памятнике прежде чем приступать к реставрации настенной живописи и декора интерьера, необходимо провести комплекс работ, которые обеспечили бы сохранность и защиту ограждающих конструкций от переувлажнения. Только в случае аварийного состояния живописи работы могут начинаться с ее укрепления. В этот комплекс входит выполнение определенных инженерно-строительных работ с соблюдением рекомендаций, разрабатываемых на основе практики реставрации памятников архитектуры. Подробнее с этими работами и рекомендациями можно ознакомиться в специальных изданиях. Здесь приведены только те из них, проведение и использование которых устраняет или уменьшает возможность возникновения биоповреждающих ситуаций:

- Устройство водоотвода с пристенных участков территории (отмостка), вертикальная планировка всей территории вокруг здания, дренаж подземных и поверхностных вод;
- Вертикальная и горизонтальная гидроизоляции фундаментов, подвалов, стен, цокольных частей зданий;
- Обеспечение высокого качества кровельных работ, грамотное изготовление водометов, водосточных труб, водосливов, капельников, гидроизоляция парапетов и гullyбиц;
- Тепло- и пароизоляция сводов, пазух стен на основе теплофизических расчетов;
- Устройство вентиляции чердачных, кровельных пространств, внутренних объемов глав ложных барабанов, труднодоступных частей декоративных кровель;
- Установка в окнах световых барабанов специальных жалюзийных решеток или клапанов-хлопушек;
- Уплотнение дверных и оконных проемов. Двери, используемые для входа в памятник, рекомендуется делать двойные с тамбуром и, если возможно, предусматривать воздушные завесы.
- Грамотная эксплуатация средств отопления и вентиляции;

— Использование воздушного дренажа подземных пристенных пространств цоколей и внутрисконной вентиляции. Для обеспечения воздушного дренажа фундамента в некоторых случаях предлагается использовать пустотелые кирпичи.

— Осторожное применение таких материалов как цемент, гипс, фасадные краски на основе ПВА и ПХВ. Для стен и цоколей из белого камня рекомендуется применять не просто известковую побелку, а укрепляющие и защитные покрытия на основе извести (лечебные штукатурки). На поверхности камня создается защитный жертвенный слой, который по составу мало отличается от известняка (свежегашеная известь и известняк, растертый до пылевидного состояния, разводятся водой до консистенции сметаны, затем для повышения адгезионных и прочностных свойств добавляется казеин и в некоторых случаях фунгицид, поверхность камня перед нанесением покрытия тщательно очищается) [33].

Особенную актуальность все вышеперечисленные работы и рекомендации приобретают при введении отопления в ранее неотапливаемых памятниках. В некоторых сложных случаях проблемы защиты от проникновения воды решаются с помощью инъектирования в нижнюю часть стен гидроизолирующих материалов или постоянно действующего электроосмоса.

В неотапливаемых памятниках архитектуры в теплый период года необходимо проводить регулируемое проветривание. Естественный организованный воздухообмен (проветривание в весенний период) должен обеспечить постепенное повышение температуры внутреннего воздуха и понижение влажности, тем самым уменьшая опасность выпадения конденсата на живописи и строительных материалах. Сопоставляя температуру и влажность наружного и внутреннего воздуха, выбирая наиболее подходящие их значения и регулируя количество поступающего и удаляемого воздуха, можно направленно воздействовать на микроклимат внутри здания-памятника [34].

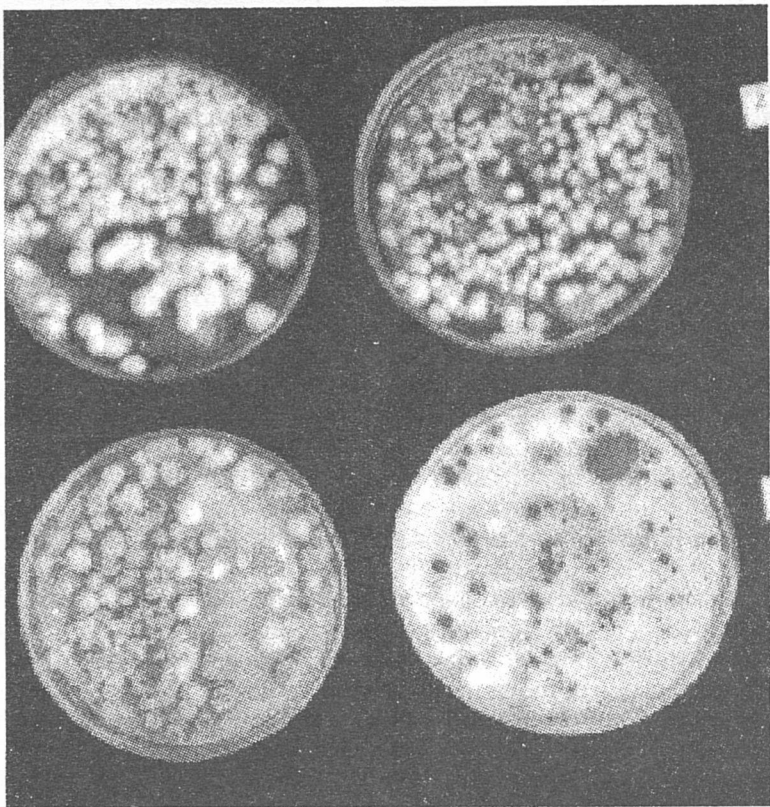


Рис. 15. Результаты посева проб разрушенной штукатурки из Успенского собора в Дмитрове: колонии *Sporotrichum sp.*, и *A. versicolor*, сверху среда Чапека с крахмалом, внизу среда Чапека, слева О разведение, справа I разведение

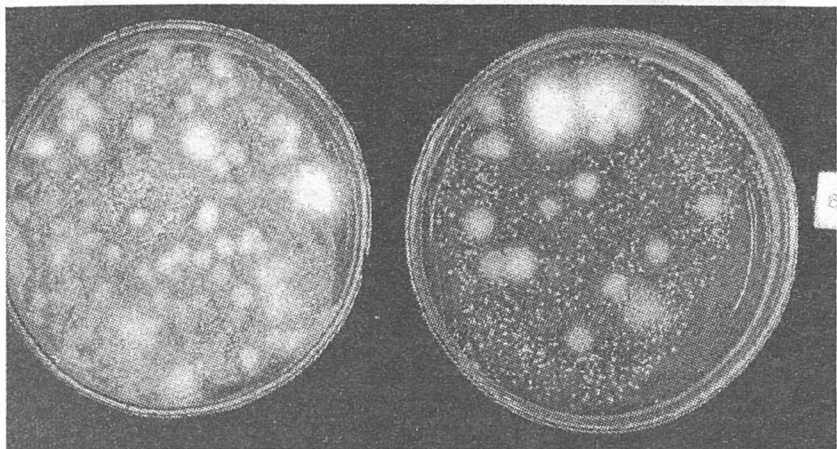


Рис.15а. Результаты посева проб на среду Чапека с крахмалом разрушенной штукатурки из Рождественской церкви в селе Рождествено--Суворово: мелкие колонии - актиномицеты, подупрозные колонии *Acromonium strictum*, белые колонии - *Sporotrichum sp.*, слева - 0 разведение, справа - I разведение

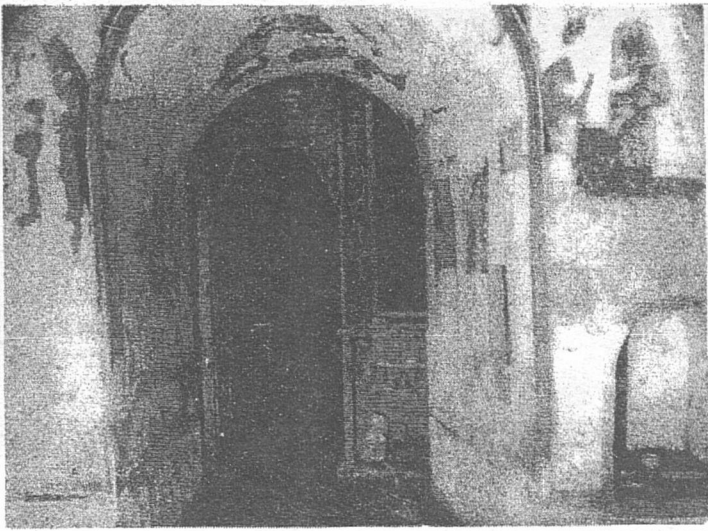


Рис. 16. Белый налет микробиологического происхождения на стенописях в ц. Иоанна Предтечи в Толчково (г. Ярославль)

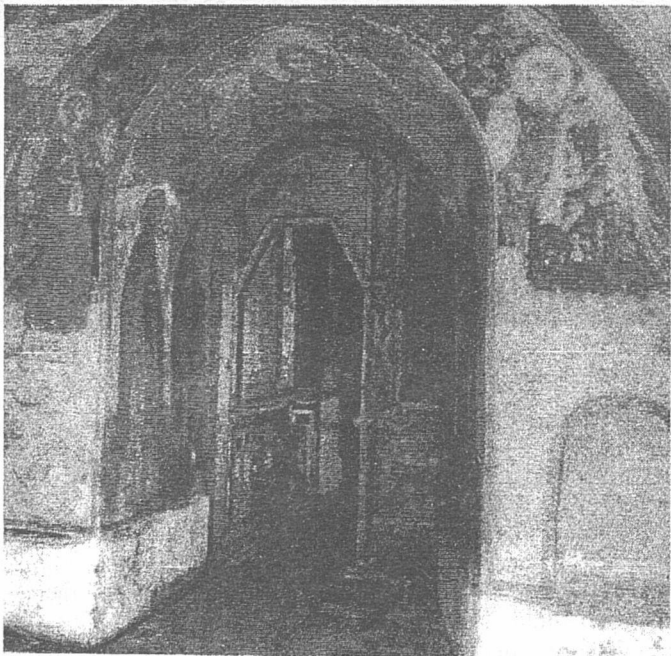


Рис. 16а. Тот же участок стенописи после удаления налета

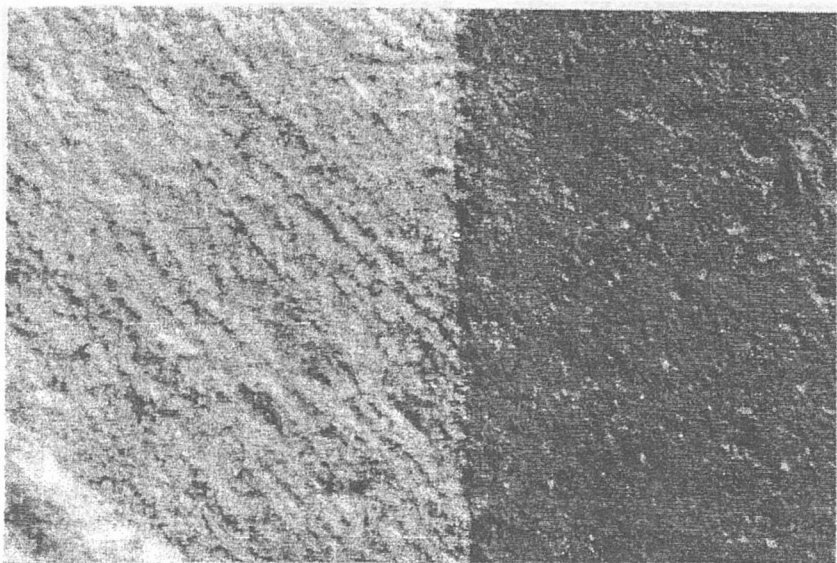


Рис.19. Белый налет микробиологического происхождения на стенописи в ц. Рождества Богородицы. Пробная расчитка, x5

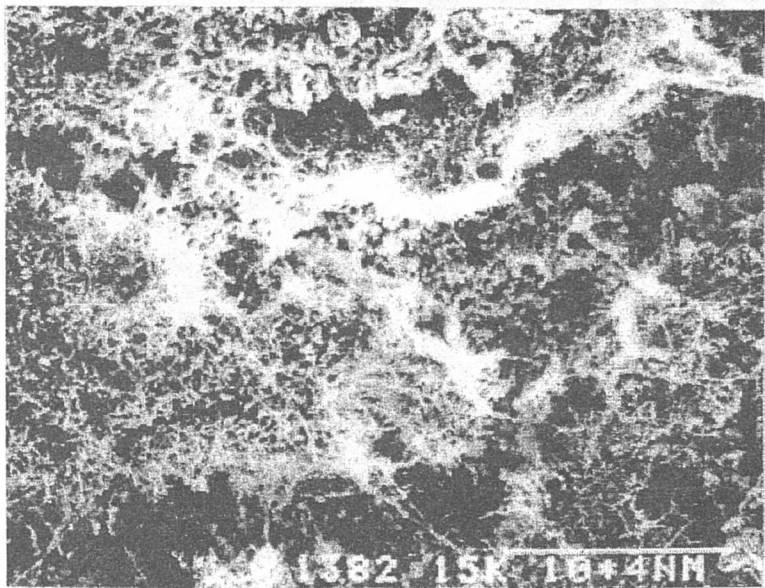


Рис.17а. Тот же налет сканирующая электронная микроскопия, x 500

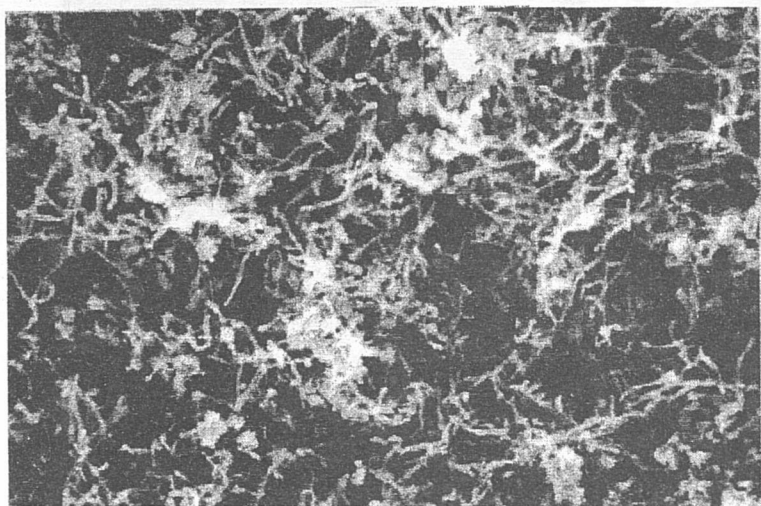


Рис. 17б. Тот же налет сканирующая электронная микроскопия, $\times 1000$

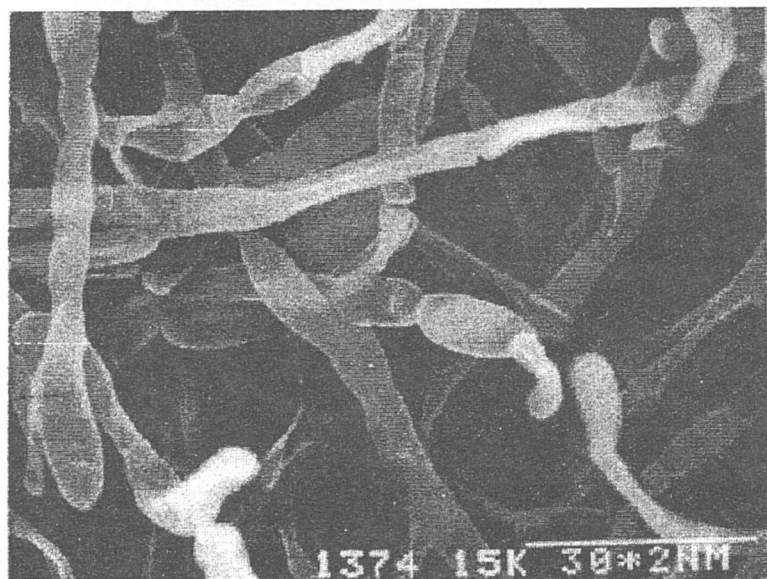


Рис. 17в. Тот же налет, сканирующая электронная микроскопия, $\times 10000$



Рис. 17г. Белый налет биологического происхождения на стенописи.

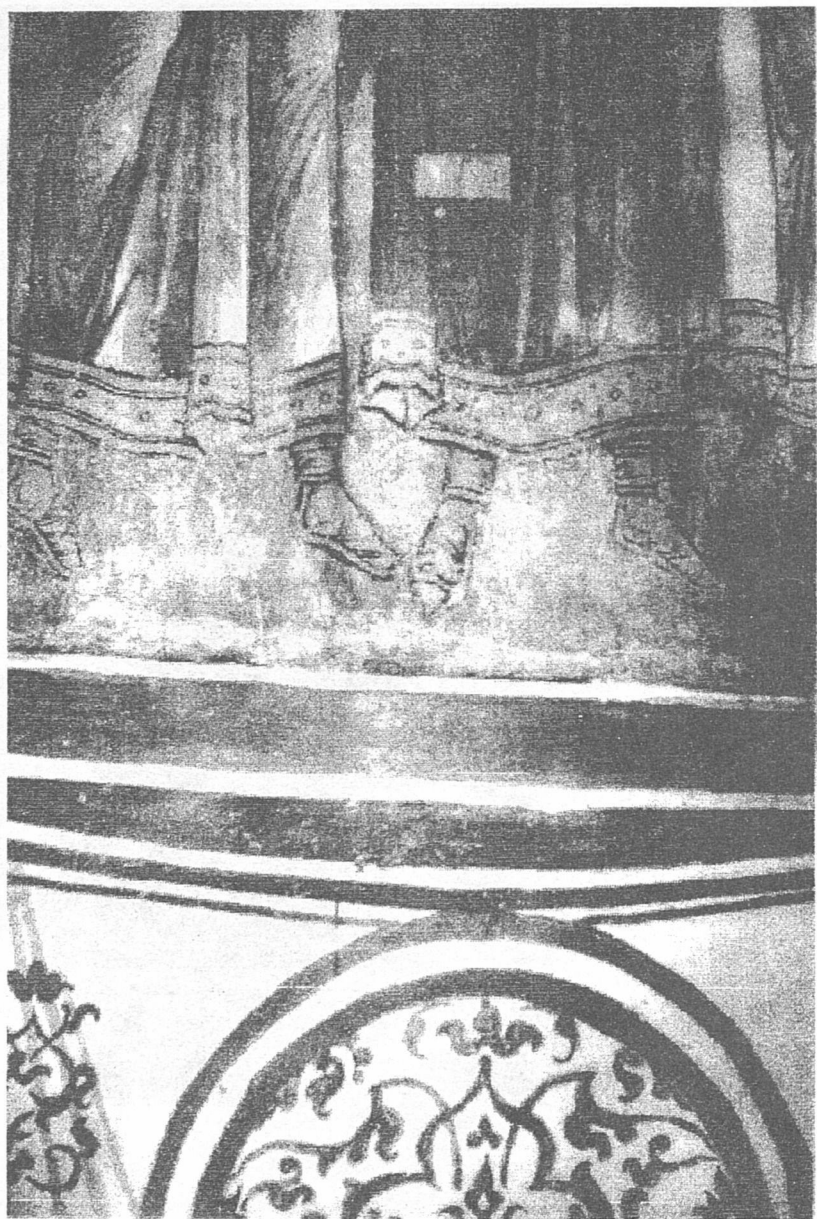


Рис. 17д. Белый налет биологического происхождения (контрольный участок) на стенописи после ее укрепления.

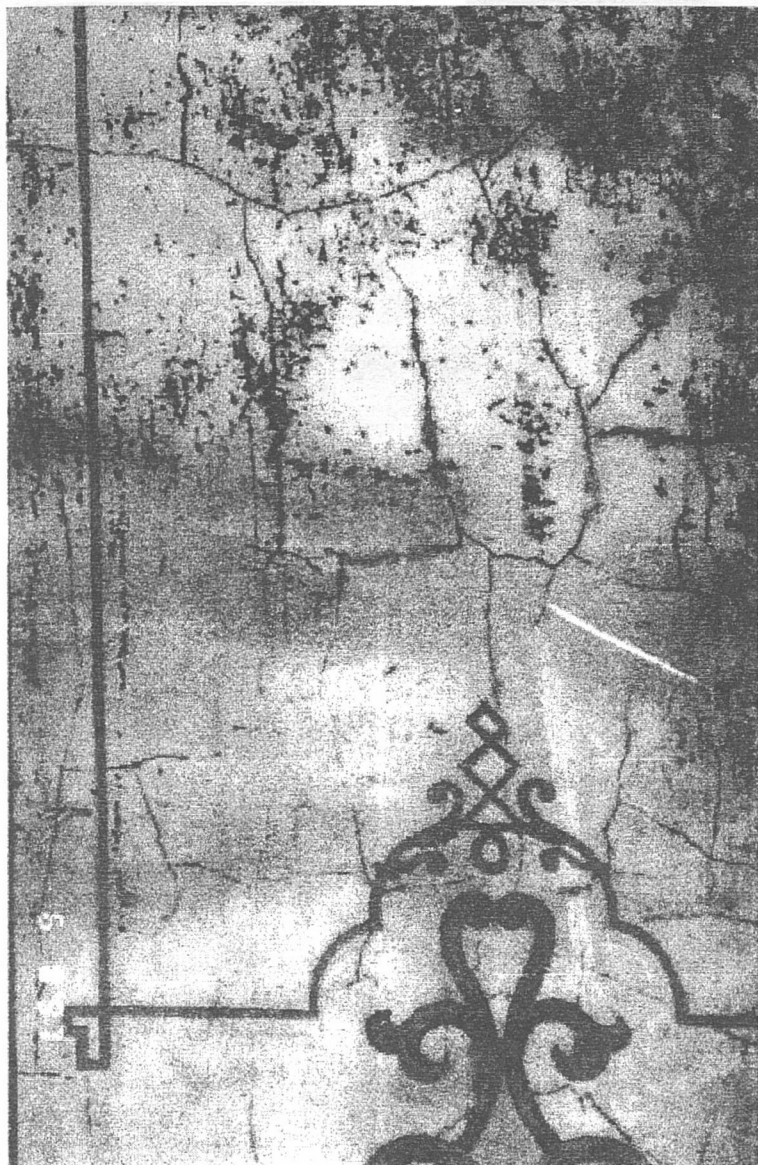


Рис. 18. Колонии темноокрашенных грибов на поверхности настенной масляной живописи



Рис. 18а. Колонии темноокрашенных грибов на поверхности настенной масляной живописи

Биоповреждение камня на открытом воздухе



Микроорганизмы, водоросли и лишайники, повреждающие камень

Каменные фасады, резной декор и скульптура из камня на открытом воздухе подвергаются воздействию атмосферных осадков, воздушных потоков, содержащих твердые частицы, резким сменам суточных и сезонных температур, приводящим к образованию конденсата и льда в поровом пространстве, а также биогенному воздействию вследствие развития микроорганизмов, водорослей, лишайников и высших растений. Совместное действие этих факторов вызывает естественное старение камня, называемое выветриванием. Более подвержены выветриванию осадочные породы. Скорость протекания процессов выветривания в загрязненной агрессивными газами атмосфере значительно возрастает. В результате воздействия агрессивных газов происходит разрыхление и изменение поверхности камня, усиливается сорбция сажевых частиц и других твердых компонентов, содержащихся в воздухе. Особенно быстро разрушаются в загрязненной атмосфере карбонатные породы камня. За последние десятилетия состояние зданий и скульптуры из известняка и мрамора на открытом воздухе резко ухудшилось в европейских странах, в том числе и в России. Применяемая при уходе за фасадами влажная или сухая пескоструйная очистка делает поверх-

ность камня микрошероховатой и более открытой для возобновления деструктивных процессов.

Характер и интенсивность разрушения зависят от породы камня (состав, пористость и структура), от локального микроклимата вокруг памятника (открытая возвышенность, низменность, близость к воде), от местоположения в сооружении (цокольная часть, ориентация по сторонам света, угол наклона, защищенность карнизами ит.п.). Большинство деструктивных процессов в камне и в строительных материалах протекают в присутствии воды, особенно при движении воды или меняющемся уровне увлажнения (при увлажнении, намокании, оттаивании). Поглощая и удерживая воду, микроорганизмы и низшие растения способствуют этим процессам.

В процессе биовыветривания камня особенно важно наличие влаги, поэтому любые факторы, способствующие хотя бы кратковременному ее задержанию, благоприятны для развития биодеструкторов. Некоторые из них требуют высокого уровня обводненности материала (водоросли, цианобактерии), другие удовлетворяются даже небольшими порциями конденсата, но любому живому организму в том или ином виде вода необходима для роста. Степень увлажненности камня зависит от пористости и структуры порового пространства, поэтому плотные известняки более устойчивы, чем пористые, а мрамор более устойчив, чем известняк. Породы с очень крупными порами, типа туфов, также устойчивы, так как вошедшая в них влага быстро высыхает. Таким образом, росту микроорганизмов и биообрастателей способствует пористость, шероховатость и фактурная обработка поверхности камня. Но даже наиболее устойчивый камень, например, полированный гранит повреждается водорослями в постоянной тени и вблизи водосточных труб.

В средней полосе и на севере России западные и южные стены памятников архитектуры больше промываются атмосферными осадками и быстрее высыхают после увлажнения в сравнении с северными и восточными, которые, дольше находясь во влажном состоянии, активнее сорбируют агрессивные компоненты воздуха и сажевые частицы. В результате на поверхности камня формируются плотные черные сульфатизированные корки, под которыми камень продолжает разрушаться. Под выступами и небольшими карнизами также возникают темные корковые наслоения из-за затрудненного промывания дождем. Корки обладают пониженной паропроницаемостью, что затем приводит к их отслаиванию.

Под отслаивающимися корками условия для микроорганизмов более благоприятны, чем на поверхности.

Большие колебания температуры приводят к конденсационному увлажнению и морозному выветриванию камня на южных фасадах. Физическое разрушение камня способствует росту организмов и биообрастателей. Вследствие большего увлажнения горизонтальные и имеющие небольшой угол наклона поверхности камня подвержены более интенсивному физическому, химическому и биологическому выветриванию, чем вертикальные или с большим углом наклона.

В условиях сверхсорбционного увлажнения камень может подвергаться биокоррозии, усиливающей и углубляющей физико-химические процессы деструкции камня. В основе механизма биокоррозии лежат физические процессы: расклинивающее действие набухших клеток и внеклеточных гигроскопичных веществ (экзополисахаридов), изменение паропроницаемости и сорбционной способности камня вследствие образования бионаслоений, а также химические процессы: действие продуктов метаболизма на минералы посредством кислотного гидролиза или в результате реакций обмена и комплексообразования. При биоразрушении камня происходит образование каверн, корковых отслоений, мучнистые разрушения или только трансформация верхнего слоя. Наблюдается изменение минерального состава, цвета, структуры, прочностных характеристик камня, появляются окрашенные пятна.

Памятники архитектуры и скульптуру из камня, а также археологические памятники могут повреждать разные группы микроорганизмов, водоросли, лишайники, мхи и даже цветковые растения. Наряду с хемолитотрофными бактериями (нитрифицирующими, тионовыми) и фотосинтезирующими организмами, не нуждающимися в органических веществах, в повреждении камня принимают участие микроорганизмы с другими типами метаболизма, зависящие от наличия органических веществ. Они образуют ассоциации с фотосинтетиками или хемолитотрофными микроорганизмами. Развитие тех или иных форм микроорганизмов и биообрастателей зависит от уровня увлажнения камня, который может варьировать от постоянного увлажнения (в фонтанах) до периодического (небольшими порциями конденсационной влаги), а также от климата местности. Например, в умеренном климате на камне в наземных условиях развиваются в основном зеленые и сине-зеленые водоросли (цианобактерии), а диатомовые водоросли встречаются только в фонтанах или редко в постоянно влаж-

ных местах, в тропиках диатомеи могут доминировать в составе обрастателей на стенах и руинах исторических зданий.

На цоколях исторических зданий в Москве, на расположенных в затененных местах белокаменных, украшенных резьбой и надписями саркофагах XVII-XVIII веков, из Донского и Спасо-Андрониковского монастырей были обнаружены нитчатые цианобактерии: виды родов *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Lyngbia*; зеленые водоросли: *Desmococcus vulgaris*, *Chlorococcum sp.*, *Stichococcus bacillaris*, *Chlorella sp.*, *Ulothrix punctata*, *Microspora sp.* С ними совместно развивались бактерии, окрашенные дрожжи и темноокрашенные грибы. При микроскопировании проб были видны водорослевые клетки, бактерии-сателлиты, фрагменты темноокрашенного мицелия, окрашенные и неокрашенные конидии, иногда с ростовыми трубками. В зависимости от преобладания тех или иных видов наземных аэрофильных водорослей цвет образуемых ими налетов на камне изменялся от зеленого, серо-зеленого до почти черного. Водорослевые налеты представляли собой пятна неправильной формы или образовывали сплошной покров на больших участках поверхности. Цианобактерии, зеленые водоросли — нитчатые *Ulothrix punctata*, *Microspora sp.* и одноклеточная *Chlorella sp.*, — предпочитали более влажные места обитания: ложбинки, горизонтальные поверхности, места рядом с водотоками и т.д. Из деструктированного известняка в кавернах и под отслаивающимися корками выделялись нитрифицирующие, тионовые и гетеротрофные бактерии, актиномицеты и мицелиальные грибы. В некоторых случаях там же были найдены клетки зеленых протококковых водорослей. Активность нитрифицирующих и тионовых бактерий была связана с зонами глубокой деструкции камня: кавернами, закрытыми тонкими корками, участками на границах с реставрационными цементными восполнениями утрат и разрушенной поверхностью камня под черными отслаивающимися корками.

Численность пропагул мицелиальных грибов колебалась от 10^3 на грамм пробы серо-черного налета на поверхности камня до 10^4 в пробах из каверн и из-под корковых отслоений. Количество клеток пигментированных и непигментированных дрожжей в пробах с поверхности камня составляла 10^5 на грамм пробы. В пробах, взятых на некоторой глубине от поверхности камня, она была небольшой. С водорослями и цианобактериями на поверхности камня были ассоциированы гетеротрофные бактерии, численность которых была порядка 10^6 на грамм пробы. Среди них преобладали пигментированные формы. В водорослево-микроб-

ных ассоциациях отсутствовали актиномицеты (в таких ассоциациях на камне в интерьере неотопливаемых памятников они весьма многочисленны). Но в зонах глубокой деструкции камня численность актиномицетов, также как и гетеротрофных бактерий, была высокой — более 10^6 на грамм пробы. По видовому составу грибы, обнаруженные в пробах измененного и деструктированного камня, разделились на две группы, которые условно можно назвать эпилитные и эндолитные. Термин эндолитные достаточно условен, так как обычно применяется к организмам, способным развиваться на некотором расстоянии от поверхности внешне мало поврежденного камня, в данном случае он относится к грибам, обнаруженным в зонах глубокой деструкции камня в ассоциациях с хемолитотрофными и гетеротрофными бактериями и актиномицетами. Среди эпилитов преобладали типичные представители эпифитной микофлоры: пигментированные дрожжи, в том числе *A. pullulans*, пигментированные мицелиальные грибы — виды рода *Cladosporium*, *Alternaria* и *Phoma*. Они являются обычными компонентами микофлоры воздуха, отличаются устойчивостью к воздействию солнечного света и поэтому часто встречаются на различных поверхностях на открытом воздухе. В составе эндолитных форм были выявлены виды родов *Acremonium*, *Verticillium*, *Sporotrichum*, *Scopulariopsis* и некоторые другие неокрашенные или имеющие светлую окраску виды. Эти микофильные виды грибов развиваются на поздних этапах микробных сукцессий. Они устойчивы в условиях насыщенных микробных сообществ.

В процессе преекспериментального исследования белокаменного портала Большого театра было проведено изучение микробных ассоциаций в зонах деструкции камня. Колонны портала на высоту около 4–5 м от стилобатной части были покрыты серыми и черными пятнами, располагавшимися преимущественно с подветренной стороны, и кавернами, образовавшимися под отслаивающимися домазками. Верхний слой камня и обмазки на окрашенных участках были сульфатизированным. В отобранных пробах были обнаружены аэрофитные микроорганизмы, но в небольшом количестве. Образование пятен произошло, по-видимому, вследствие сорбции влажным камнем кислых газов из городского воздуха, сажистых и других твердых частиц, содержащих токсичные для микроорганизмов вещества. В деструктированном материале из каверн были обнаружены гетеротрофные бактерии, актиномицеты и грибы, среди которых преобладали изоляты *Verticillium sp.*, и *Sporotrichum sp.* Таким образом, было установлено, что наиболее благоприятные для развития микроорганизмов условия создавались в кавернах.

Исследование проб с фасада Рождественского собора в Суздале показало, что в зонах деструкции известняка (каверны на высоте 0,5 и 1 м от уровня земли) совместно развиваются популяции микроскопических грибов (10^3 на грамм пробы, доминировали виды родов *Acremonium*, *Sporotrichum*), актиномицетов (10^4 на грамм пробы), хемоорганотрофных бактерий (10^6 на грамм пробы), в некоторых случаях также были обнаружены бактерии — нитрификаторы, но количество их было невысоким.

Состав водорослево-микробных ассоциаций исследовался также на памятниках из мрамора и гранита (Новодевичий и Донской монастыри в Москве). Степень их обрастания была меньше, чем известняков, а видовой состав грибов и водорослей более однообразен. В менее загрязненных местах, чем центральные районы крупного города, кроме водорослей, цианобактерий и микроорганизмов камень могут колонизировать лишайники, главным образом накипные. В отличие от нечувствительных к загрязнению воздуха эпилитных форм водорослей и цианобактерий, для роста которых необходимы затененные или сильно увлажняемые поверхности камня, лишайники не столь влаголюбивы. Они могут развиваться на освещенных сухих участках, увлажняемых периодически атмосферными осадками или конденсационной влагой. Лишайники являются уникальными первопоселенцами на скалах и валунах, для их роста достаточно даже небольших порций конденсата, образующихся на камнях при перепаде температуры воздуха. При отсутствии конкуренции эти медленно растущие организмы заселяют большие скальные поверхности, отдельные камни и валуны в суровых климатических условиях пустынь, горных массивов и субарктических регионов. Иногда свободными от них остаются только вертикальные, или имеющие отрицательный угол уклона поверхности, на которых не задерживается конденсационная влага.

Лишайники принимают активное участие в биогеохимических процессах выветривания камня. Для них особенно характерен процесс биотрансформации минеральных веществ, так как многие выделяемые ими соединения обладают комплексообразующим действием. Они образуют специфические лишайниковые кислоты и в некоторых случаях щавелевую кислоту. Талломы лишайников, также как и клетки водорослей, поглощают минеральные компоненты, входящие в состав пород, на которых они развиваются. В результате проведенных исследований было установлено, что в них содержится больше кальция, железа, магния и других элементов, чем в породах, служащих им субстратом. Благодаря биохимическим

мической активности лишайники способны проникать внутрь камня на значительную глубину не только по мелким трещинам и щелям, но и посредством растворения горных пород.

Исследование коллекции древних каменных изваяний XII-XIII веков Исторического музея в городе Днепропетровске (49 скульптур из песчаника, 13 скульптур из известняка), проведенное в связи с разработкой методики их реставрации, показало, что в условиях умеренного загрязнения воздуха (музей расположен на холме рядом с парком) накипные лишайники могут заселять карбонатные породы камня — известняки и песчаники с большим количеством карбонатного вяжущего. Можно предположить, что карбонатные породы камня оказывают нейтрализующее воздействие на кислые осадки, тем самым делая их менее токсичными для лишайников. В составе лишенофлоры памятников были обнаружены виды, известные как полеофильные, выдерживающие умеренное загрязнение: *Lecanora dispersa*, *Candelariella aurella*, *C. vitelina*, *Xanthoria candelaria*, *Placolecanora muralis*. Доминирующими видами были *L. dispersa* и *C. aurella*. На поверхностях с небольшими углами наклона (на головных уборах, плечах фигур) синузиды лишайников были представлены этими двумя видами, а на поверхностях с большим углом наклона развились в основном только талломы *L. dispersa*. Обрастание водорослями (*Desmococcus vulgaris*, *Ulothrix sp.*) наблюдалось по ходу естественных стоков воды, в крупных трещинах и на границе камня с почвой. В кавернах на скульптурах из известняка были обнаружены также клетки протококковых водорослей [35].

Каменные изваяния (II-III вв. до н.э.), обнаруженные в пустыне Кара-Кум на плато Устюрт в святилище Байте находились в приповерхностном слое почвы, частично выступая из нее. Все части изваяний, находящиеся выше уровня почвы были покрыты талломами лишайников. Синузиды лишайников на изваяниях из известняка состояли из видов родов *Caloplaca*, *Candelariella*, *Lecanora*: *Caloplaca decipiens*, *C. granulosa*, *C. lactea*, *Candelariella aurella*, *Lecanora sp.* Талломы лишайников, особенно виды рода *Caloplaca*, были прочно сцеплены с камнем и частично погружены в него, образовав измененный переходный слой [36].

В Восточной Сибири было проведено биологическое обследование наскальных рисунков памятника "Шишкинская писаница", "Саган-Заба" и "Орсо". Памятник "Шишкинская писаница" находится в верховьях р. Лены, датируется от неолита до IX-X вв. н.э. Петроглифы расположены на прибрежном скальном массиве, на высоте 20-30 м от уровня воды, на гладких вертикальных или с отрицательным углом наклона плоскостях красного песчаника с

небольшим количеством карбонатного цемента, ориентированных на юг и покрытых скальным загаром, защищенных от атмосферных осадков естественными козырьками. Увлажнение их атмосферными осадками и конденсационной влагой незначительно. Скальный массив "Шипкино" заселен растительностью, типичной для засушливых мест обитания. Карнизы и скальные выходы вблизи петроглифов, в меньшей степени открытые поверхности вблизи водостоков, падающих с массива, покрыты листоватыми и накипными лишайниками. Свободны от них только вертикальные или с отрицательным углом наклона поверхности. Именно такие поверхности использовались для рисунков. На плоскостях с петроглифами, где практически единственным источником увлажнения является конденсат, на одном участке были обнаружены небольшие талломы накипных лишайников: *Endocarpon pussilum*, *Aspicilia contorte* и *Lecanoga* sp. Микробиологический анализ проб песчаника, отобранных рядом с талломами *Endocarpon pussilum*, показал, что в них на два-три порядка больше хемоорганотрофных бактерий и микроскопических грибов (10^4 клеток бактерий и 10^3 грибных спорул на грамм пробы), чем в контрольных пробах без лишайников.

Памятник "Саган-Заба" расположен на западном берегу Байкала в Приольхонье, датируется от неолита до IX-X вв. н.э.. Петроглифы находятся на расстоянии трех-четырёх метров от поверхности озера, на высоте от 0,2 до 6 м от уровня воды, на плоскостях белого среднезернистого кальцитового мрамора, ориентированных на юг и покрытых патиной разного оттенка, состоящей из перекристаллизованного кальцита с примесью других соединений. Поверхности с изображениями имеют наклон, близкий к вертикальному, но в одной плоскости углы наклонов меняются от положительных к отрицательным в пределах нескольких градусов. Скалы подвергаются увлажнению в штормовую погоду, атмосферными осадками и вследствие частого образования туманов.

Все склоны мраморных скал памятника, имеющие даже небольшой положительный угол наклона покрыты эпилитными лишайниками. Только круто обрывающиеся к Байкалу плоскости с рисунками были относительно свободны от талломов лишайников. В трещинах скал росли мхи и травы, которые подпитывались водой из многочисленных карстовых полостей. При обследовании было обнаружено, что плоскости с рисунками заселены эндолитными формами водорослей. Не образуя поверхностных налетов, они развивались между частицами породы, которые были отделены от поверхности коркой перекристаллизованного кальцита с

зернами мрамора, толщиной до 5-7 мм. В этих условиях водоросли находят специфическую экологическую нишу для роста, светлая корка пропускает свет и воду, и в то же время служит хорошей защитой от чрезмерного солнечного света и быстрого высыхания. На поперечных разломах породы водорослевый слой выглядел как тонкая сине-зеленая полоса под белой коркой. Колонии водорослей находились в воздушных камерах, прикрепляясь группами к кристаллам мрамора. Рост водорослей в толще известняков и мраморов характерен для суровых климатических условий.

Микроскопический анализ проб выявил большое количество клеток цианобактерий (сине-зеленых водорослей) и небольшое количество одноклеточных зеленых водорослей. Цианобактерии были представлены колониальными видами *Gleocapsa sp.* и *Nostoc sp.*, в нижней, наиболее увлажняемой части массива, к ним присоединялась нитчатая *Stigonema sp.* Клетки *Gleocapsa sp.* доминировали на всех плоскостях и были обнаружены на высоте более двух метров, где другие цианобактерии отсутствовали. Клетки цианобактерий имели толстые слизистые оболочки, защищающие их от неблагоприятных воздействий. Вследствие роста водорослей мрамор приобрел серовато-черный оттенок. Верхний слой мрамора на участках, заселенных водорослями, был ослаблен и имел тенденцию к отслаиванию. На петроглифах "Саган-Забы" были отдельные талломы накипных лишайников золотисто-оранжевого цвета, которые были определены как *Caloplaca sp.* (рис. 19). Петроглифы памятника "Орсо" нанесены на мраморную плоскость прибрежного скального массива, расположенного относительно недалеко от "Саган-Забы". В отличие от "Саган-Забы", памятник небольшой по размеру, расположен на большой высоте и на значительном удалении от берега озера. Здесь также были обнаружены цианобактерии, развивающиеся в приповерхностном слое камня. Они заселяли только нижнюю часть памятника и участки, прилегающие к водотокам (рис. 20) [37].

Обследование показало, что наряду с процессами выветривания, а также актами вандализма, разрушение памятников происходит и вследствие деятельности биообразователей. Развитие их провоцируется изменением естественных факторов, защищающих памятники от намокания и обильного конденсационного увлажнения. Действительно, петроглифы обследованных памятников расположены на отвесных скальных плоскостях южной ориентации, покрытых скальным загаром или патиной, на которых скорость биологического выветривания камня минимальна. При этом вокруг них камень очень сильно колонизирован накипными

лишайниками и цианобактериями и имеет “трухлявый” верхний слой. Возраст и сохранность памятников свидетельствуют о наличии специфических условий, способствовавших их сохранению.

Нарушение этих условий, естественное или случившееся в результате деятельности человека, ведет к быстрому разрушению памятников. На городище “Манхай”, находящемся в 150 км от Шипкинской писаницы, вследствие уничтожения карнизов над плоскостями с рисунками начался интенсивный рост лишайников. Изменение гидрологического режима Байкала после возведения гидротехнических сооружений на Ангаре способствовало расширению границ колонизации цианобактериями плоскостей с рисунками на памятнике “Саган-Заба”.

Меры, ограничивающие процессы биологического выветривания камня

Практически все разрушительные процессы в камне, а биогенные особенно, протекают при участии воды. Присущая каменным материалам пористость, трещиноватость способствуют их влагонасыщению. Альго- и микробиологические повреждения каменной скульптуры, фасадов памятников архитектуры имеют очаговый характер и возникают на наиболее увлажняемых и затененных участках. Для защиты камня от чрезмерного увлажнения используют разные профилактические меры и средства.

Биоповреждению скульптуры и надгробий в парках и на кладбищах способствует запущенность прилегающей к ним территории, разрастание крон деревьев, загущенные кустарниковые насаждения. Вплоть до недавнего времени в некрополе Донского монастыря можно было видеть, как отсутствие регулярного ухода способствует биоповреждению даже наиболее устойчивых гранитных изваяний с полированной поверхностью. В условиях умеренного климата неглубокие арочные ниши, не защищая полностью скульптуру от намокания, препятствуют быстрому испарению влаги, тем самым благоприятствуя биоповреждению. В то же время кровля на столбах, устроенная над скульптурой, защищая от осадков и не задерживая движения воздуха, предохраняет от биологических и других повреждений камня. Устройство таких навесов не может быть универсальным решением, поскольку оно связано с изменением эстетического восприятия памятника. Превентивная консервация парковой и мемориальной скульптуры из камня на открытом воздухе включает укрытие на зиму, уход за окружающими деревьями и кустами, регулярное удаление загряз-

нений с поверхности, регламентируемые правилами текущего ухода. При проведении реставрационных работ необходимо использование защитных гидрофобных покрытий.

Фасады исторических зданий и их архитектурный декор должны защищаться с помощью вертикальной и горизонтальной гидроизоляции, а также с помощью защитных покрытий на основе минеральных вяжущих или элементоорганических соединений. Для памятников из известняка после предварительной очистки поверхности применяется известковая обмазка, так называемый жертвенный слой. Широко распространено в практике применение локальной гидрофобной защиты наиболее увлажняемых поверхностей (при отсутствия капиллярного подсоса влаги). В этом случае перед гидрофобизацией проводят биоцидную обработку камня, или смешивают биоцидные и гидрофобизирующие составы, или применяют гидрофобизаторы с биоцидным действием. В качестве гидрофобизаторов используются кремнийорганические или фторорганические соединения.

Однако не следует забывать, что на открытом воздухе в условиях, способствующих деструкции камня, и гидрофобизаторы, и биоциды подвергаются ускоренной деструкции, и через относительно короткий промежуток времени защитные покрытия приходится возобновлять. Чтобы увеличить длительность защитного действия, необходимо проведение комплекса мер, направленных на защиту памятника от грунтовой и атмосферной влаги. Его выполнение уменьшает будущие объемы консервационных и реставрационных работ на фасаде памятника и его каменном декоре.

Очень сложна проблема сохранения наскальных рисунков. Известны неудачные попытки их консервации. Наскальные рисунки являются компонентами сложной природной системы и находятся, как правило, в суровых климатических условиях. Без учета этого перенесение методов, используемых в практике консервации настенной живописи, скульптуры и памятников архитектуры, может привести к негативным результатам. В связи с этим перед проведением работ необходимо комплексное исследование всех факторов окружающей памятник среды, которые способствовали его сохранению на протяжении тысяч лет. Известны и более радикальные решения в области превентивной консервации камня: перенос скульптур, фрагментов архитектурного декора, наскальных рисунков в музейные условия с заменой их копиями для демонстрации на открытом воздухе, сооружение павильонов для экспонирования уникальной скульптуры и в исключительных случаях для сохранения особо ценных памятников архитектуры.



Рис. 19. Колонии лишайников на камне.



Рис. 19а. Колонии лишайников на камне

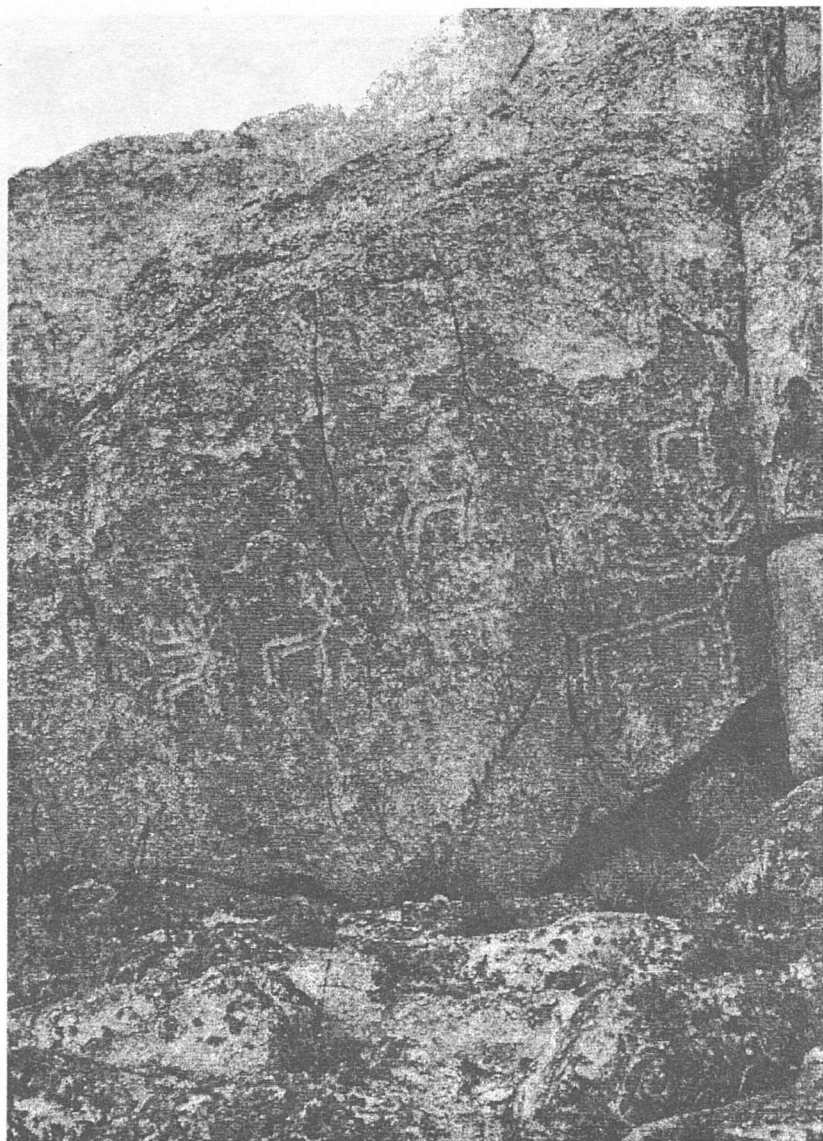


Рис.20. Общий вид памятника с петроглифами

Методы исследования микологического повреждения произведений искусства



Если при обследовании произведений станковой живописи, предметов прикладного искусства, книг, рукописей и документов обнаружены окрашенные или белые налеты, пигментация и другие деструктивные изменения, предположительно связанные с деятельностью грибов, то эти участки сначала исследуют под биноклем (МБС-9, МБС-10). Особенно тщательно осматривают вещи со следами затеков. Затем отбирают микропробы для микроскопирования и биохимических методов исследования, а также делают посевы на искусственные питательные среды.

Обследуя вещи, поступившие на реставрацию, важно получить возможно более полную информацию об условиях, в которых они пребывали в течение всего периода их существования. Микологическое исследование вещей в фондохранилищах предполагает анализ микроклиматических условий не только в помещениях, но и в витринах, шкафах с целью выявления причин, способствующих биоповреждению, и разработки рекомендаций по их устранению. В случае аварий принимаются неотложные меры для ликвидации их последствий.

Световая, люминесцентная и электронная микроскопия

Исследование микробиологических повреждений произведений искусства ставит перед исследователем задачу получения достоверной информации, располагая при этом очень небольшим количеством исследуемого материала. Когда условия для роста грибов были благоприятны, и повреждение свежее, то мицелиальные и спорноносные структуры грибов можно наблюдать, изучая произведение под стереоскопическим микроскопом (или бинокулярной лупой). Но в большинстве случаев приходится иметь дело с другими ситуациями. Например, условия хранения лишь незначительно превышают допустимые параметры влажности и температуры; наличие микрозон в перегруженных хранилищах, в герметизированных объемах; следы старых повреждений, когда о развитии грибов можно судить только по оставленным ими пигментным пятнам.

В микрозонах в составе пылевых загрязнений на экспонатах грибы могут развиваться в виде микроколоний, состоящих из нескольких слабо разветвленных нитей мицелия. Иногда в составе загрязнений на поверхности экспонатов можно наблюдать прорастание спор грибов — образование только неразветвленной ростовой трубки. Такие микроколонии уже невозможно наблюдать под бинокуляром. Для исследования состояния грибов на поверхности экспонатов (покоящихся спор — их количества и морфологических признаков, — различных стадий прорастания спор, формирования мицелия, наличия репродуктивных структур) необходимо приготовить препараты исследуемого материала с помощью предметного и покровных стекол и провести микроскопические исследования. Для этой цели следует использовать микроскопы с хорошей оптикой, позволяющие изучать прозрачные препараты при больших увеличениях. Из отечественных приборов этим задачам отвечают МБИ-15 и МБИ-16.

В силу особенностей строения клеточной стенки мицелиальных грибов, особенно спор, они плохо смачиваются водой, за исключением активно растущих гиф, в мембранах которых гораздо меньше поперечносшитых молекул биополимеров. Клетки грибов в водных препаратах образуют скопления, которые трудно изучать. Кроме того, вода быстро высыхает, часть водорастворимых соединений, присутствующих в составе загрязнений, переходит в раствор, исследуемый материал вместе с перемещением воды распространяется по всей площади препарата, что также затрудняет его изучение, если принять во внимание количество исследуемого

вещества. Как показал многолетний опыт обследований экспонатов, лучше всего для микроскопирования проб загрязнений с целью выявления структур грибов и изучения их морфологических характеристик пользоваться чистой молочной кислотой, которая представляет собой прозрачную вязкую жидкость. На предметное стекло наносится одна небольшая капля молочной кислоты, в которую помещается исследуемый материал, капля прикрывается покровным стеклом, и препарат можно микроскопировать даже в течение нескольких дней. Благодаря высокой вязкости молочной кислоты исследуемый материал, перенесенный на кончике препаральной иглы, остается в том месте, куда он был помещен. Молочная кислота хорошо смачивает гидрофобные споры и мицелий грибов, причем хорошо видны и неокрашенные и окрашенные структуры.

Чтобы повысить контрастность препаратов для световой микроскопии, можно использовать окрашивание исследуемого материала. В микологической практике для окрашивания мицелия грибов наиболее часто применяют следующие красители: метиленовый синий в виде спиртовых, водных, щелочных растворов, метиловый фиолетовый, генциановый фиолетовый, анилиновый синий. При учете почвенных грибов методом прямого микроскопирования препараты обычно красят карболовым эритрозинном. Мицелий и конидиеносцы грибов классов *Deuteromycetes* и *Ascomycetes*, представители которых чаще всего выделяются с поврежденных экспонатов, хорошо окрашиваются хлопчатобумажным синим, приготовленным следующим образом: к 2 мл молочной кислоты добавляются 2 г фенола, 1 мл глицерина, 2 мл воды, краситель вводится таким образом, чтобы его конечная концентрация была 0,2-1,0%, время окрашивания 10 минут.

Микроскопы МБИ-15 и МБИ-16, специальные люминесцентные микроскопы (типа МЛ-2) и другие позволяют пользоваться методом люминесцентной микроскопии для изучения микроскопических проб с поврежденных произведений. Он основан на том, что некоторые структуры клетки под воздействием лучей синефиолетового участка спектра определенной длины волны (до 360-365 нм), начинают светиться. Например, ярко-красным цветом светится хлорофилл. Используя источник УФ-излучения, можно в темноте видеть не только скопления клеток водорослей на камне и штукатурке, но и отдельные клетки, невидимые при обычном освещении. Структуры большинства видов грибов не обладают таким свойством, но приобретают его при окраске специальными

веществами флюорохромами. Основные достоинства люминесцентной микроскопии заключаются в высокой чувствительности, специфичности, четкости изображения, в возможности дифференцирования жизнеспособных и мертвых клеток (при окраске акридиновым оранжевым живые клетки грибов и других микроорганизмов светятся ярким зеленоватым цветом, мертвые — красным или оранжевым).

Методика⁵

Навеску исследуемой свежееотобранной пробы (около 1г) суспендируют в 100 г стерильной воды в течение 30 минут на качалке, готовят ряд разведений (1:100, 1:1000). Стерильной пипеткой берут 1 мл полученной суспензии и добавляют в нее раствор красителя с таким расчетом, чтобы его конечная концентрация была равна 1:1000, 1:10000 и т.д. (концентрация красителя подбирается экспериментально с учетом степени зараженности исследуемого объекта). Окраску проводят в течение 30-60 минут. После этого каплю суспензии помещают на предметное стекло и микроскопируют в отраженном синем свете с помощью микроскопа МЛ-2. При этом живые клетки грибов и других микроорганизмов люминесцируют зеленым цветом, а неживые клетки и органические частицы — красным. Подсчет клеток микроорганизмов и гиф грибов лучше проводить в камере Горяева, на каждом стекле подсчитывают не менее 20 полей зрения. Расчет количества клеток микроорганизмов (для количественной оценки) в 1 г пробы проводят по формуле: $x = aS_1/vS_2c$, где x — количество микроорганизмов в 1 г пробы; a — среднее арифметическое число микроорганизмов в одном поле зрения микроскопа; v — объем исследуемой суспензии (мл) на стекле; S_1 — площадь препарата (мкм²); S_2 — площадь поля зрения микроскопа (мкм²); c — разведение почвенной суспензии (пробы материала). Для проведения люминесцентного анализа требуются следующие реактивы и оборудование: люминесцентный микроскоп, покровные и предметные стекла, камера Горяева (или Тома), исходный раствор люминесцирующего красителя (аккредина оранжевого) в концентрации 1:500, колбы и пробирки

⁵ Приводится описание для исследования микроорганизмов в почве, навеска исследуемого материала может быть существенно уменьшена и соответственно изменен объем разведений.

со стерильной водой для приготовления разведений, чистые пипетки на 1 мл [38].

Разрешающая способность электронных микроскопов намного превосходит световые, так как длина волны потока электронов в сотни раз короче световых волн. Наибольшее распространение для изучения микробиологических повреждений живописных произведений получила сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Благодаря высокой разрешающей способности и большой глубине фокуса можно наблюдать микроскопические грибы и другие микроорганизмы непосредственно на поверхности исследуемого объекта, а также определить характер его разрушения.

Несмотря на то, что для СЭМ требуются небольшие пробы, кусочки размером в несколько миллиметров, иногда бывает невозможно отобрать такие пробы с интересующих исследователя участков. В таком случае для СЭМ пробы можно взять методом липких реплик. С этой целью к исследуемому участку прикасаются небольшим кусочком скотча, который затем прикрепляют специальным клеем к столику микроскопа липкой стороной вверх. Чтобы уменьшить деформацию клеточных структур в вакууме, пробы перед напылением можно фиксировать в 2,5%-ном растворе глутарового альдегида, затем их обезвоживают в спиртовых растворах возрастающей концентрации, заканчивая абсолютным спиртом. Клетки, имеющие толстые стенки, сохраняют форму и орнаментацию и без предварительной фиксации. Перед проведением исследований с помощью электронной микроскопии необходимо тщательно изучить объект с помощью стереоскопического микроскопа, а также исследовать пробы в просвечивающем световом микроскопе.

Выделение микроскопических грибов с музейных предметов на питательные среды

Основной особенностью отбора микробиологических проб для посева с произведений станковой живописи являются ограничения по размеру одной пробы и по их количеству. Реально исследователь в лучшем случае может рассчитывать на несколько крошечных частиц исследуемого материала. Вследствие этого очевидна невозможность применения некоторых методов выделения грибов из природных и искусственных субстратов, используемых в микологии. Например, количественный метод учета числа гриб-

ных клеток на грамм исследуемого материала с помощью серийных разведений пробы, так как для получения достоверных результатов в этом случае требуется, чтобы навеска пробы была не меньше 50-100 мг. Если на произведении есть визуально наблюдаемые налеты грибов, состоящие из мицелия и спор, или только мицелиальные, то обычно применяют микробиологический крючок, с помощью которого небольшое количество инокулюма переносят на поверхность агаризированных питательных сред. Посев делают отдельными уколами на поверхности среды в чашки Петри. Если при обследовании обнаружены только следы развития грибов в виде пигментных пятен или деструктивные изменения неясного характера, то небольшое количество исследуемого материала на кончике глазного скальпеля переносится на поверхность агаризированной среды в чашку Петри, при этом делается небольшой надрез поверхности среды. В одну чашку диаметром 9-10 см можно разместить до девяти проб. Соблюдая каждый раз правила асептики при взятии микропробы, один такой посев в чашке можно считать повторностью. Для выделения микромицетов со станковой живописи используют также стерильные ватные тампоны, с помощью которых берут мазок с поврежденного участка. В некоторых случаях можно использовать метод отпечатка. Из плотного пенопласта делают прямоугольные столбики сечением около 1 см². Перед посевом стерильным скальпелем снимают верхний слой пенопласта со столбика, сначала им прикасаются к поверхности питательной среды, чтобы его слегка увлажнить, а затем к поврежденному участку красочного слоя, грунта или оборота картины. После этого опять прикасаются к поверхности среды, делая или серийные отпечатки, когда заражение микроорганизмами достаточно сильное, или несколько отпечатков с разных участков.

Традиционные среды для выделения и культивирования грибов биодеструкторов — сусло-агар, агар Чапека. Развиваясь на произведениях искусства, микроскопические грибы часто находятся в экстремальных условиях существования — при низкой активности воды, низкой температуре в неотопливаемых помещениях, присутствии соединений тяжелых металлов, какими являются некоторые живописные пигменты. Благодаря высокой пластичности ферментных систем микроскопических грибов-полифагов, они адаптируются к таким условиям, и это необходимо учитывать при выделении их на искусственные питательные среды. Сусло-агар и среда Чапека содержат легко доступные всем грибам углеводы, поэтому при выделении грибов на эти среды быстрорастущие ко-

лонии так называемых сахарных грибов затрудняют развитие микромицетов, играющих важную роль в повреждении. Для выявления форм грибов, вызывающих разрушение произведений искусства, необходимо использовать в дополнение к стандартным среды, состав которых соответствует пищевым потребностям микромицетов и условиям их развития (рН субстрата, низкая активность воды, недостаток органического вещества). Выявлению адаптированных форм грибов способствует использование в дополнение к традиционным средам "голодного" агара (0,1% сахарозы + необходимые минеральные компоненты или 0,6 баллингового сула-агара), сула-агара с пониженной активностью воды до 0,95 (снижение активности воды достигается увеличением ее осмотического потенциала путем добавления либо глюкозы, либо NaCl), а также сред, селективных по источнику углерода.

Наши исследования и анализ публикаций по биоповреждениям произведений искусства показывают, что случаи развития актиномицетов на станковой живописи достаточно редки, в отличие от настенной живописи, штукатурки, деструкции камня в неотопливаемых памятниках, где они часто являются доминирующими формами. При исследовании микробиологических повреждений стенописи и каменной скульптуры на открытом воздухе необходимо использовать среды, предназначенные для выделения актиномицетов (среда Гаузе и среда Чапека с крахмалом). Таким образом можно получить дополнительную информацию о зараженности исследуемого объекта другими группами микроорганизмов⁶. Кроме того, виды грибов рода *Acremonium*, *Gliocladium*, *Scopulariopsis* и некоторые другие, развивающиеся при определенных условиях на живописных произведениях, лучше развиваются на этих средах, чем на традиционных "грибных".

Большое значение имеет интерпретация результатов посевов, сопоставление их с результатами микроскопирования и данными по условиям хранения и истории бытования исследуемого памятника. Главные трудности здесь связаны с тем, что на исследуемые объекты клетки микроорганизмов оседают из воздуха вместе с пылью и могут быть в составе загрязнений на поверхности предметов. Часть из них жизнеспособна, другие нежизнеспособны.

⁶ Среда, рекомендуемые для выделения хемогетеротрофных, хемолитотрофных и фотосинтезирующих бактерий, можно найти в микробиологических руководствах.

Покоящиеся, но сохранившие жизнеспособность клетки микроорганизмов в составе загрязнений, перенесенные на питательные среды, могут дать начало колониям грибов. Грибы из состава загрязнений и из очагов их роста на произведениях по результатам посевов на искусственные питательные среды можно различить по следующим признакам (если не рассматривать аварийные ситуации, связанные с массивованным проникновением воды в фонды). В составе загрязнений преобладают виды, доминирующие в составе микофлоры воздуха фондохранилищ. По данным микробиологического анализа воздуха в музейных помещениях это виды родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*. Следует также отметить большой процент грибных зачатков в воздухе, которые на средах развиваются только в виде мицелиальных колоний (группа грибов *Mycelia sterilia*). Однако те же самые виды пенициллов и особенно виды рода *Aspergillus* часто развиваются и образуют колонии также и на музейных экспонатах при нарушении температурно-влажностного режима хранения.

Грибы из очагов роста в пределах одного типа налета или характера пигментации, выросшие на средах в результате посевов, отличается от грибов из состава загрязнений большая однородность видового состава. Грибные колонии содержат множество однородных клеток, а в составе загрязнений обычно выявляются клетки более пестрого видового состава грибов, осевших из окружающей среды, в которой микроорганизмы диспергированы в большей степени, чем в очагах их развития. Конечно, надо иметь в виду, что даже в локальном очаге повреждения могут одновременно развиваться два-три вида грибов, а из старых загрязнений может быть выделен только один вид, так как остальные клетки грибов потеряли жизнеспособность. Но как правило, в таких случаях колонии грибов развиваются только в некоторых повторностях. Когда можно провести количественный учет колониеобразующих единиц микроорганизмов методом серийных разведений, численность микроорганизмов, развивавшихся на произведении и присутствующих в составе загрязнений, различается не менее, чем на порядок. Интерпретация результатов посева грибов с музейных предметов требует определенного практического опыта и сопоставления с результатами прямого микроскопирования, так как перенесение исследуемого материала на среды создает возможности для роста многих микроорганизмов. Те из них, которые обладают большей скоростью роста, могут ингибировать медленно растущие микроорганизмы, имевшие, в силу своих физиолого-биохимических свойств, преимущества перед быстрорастущими

Методы исследования микологического повреждения произведений искусства

грибами в реальных условиях повреждения. Использование селективных сред, за исключением предназначенных для выделения целлюлозоразрушающих грибов с холста и бумаги (среда Ван-Интерсона и другие), мало перспективно, так как большинство грибов-биодеструкторов являются полифагами, развивающимися на разнообразных субстратах в условиях повышенной влажности воздуха. Выделение грибов на искусственные питательные среды дает возможность определить их жизнеспособность, идентифицировать, а также выявить уровень заспоренности объекта.

Микроскопические грибы устойчивы к воздействию многих неблагоприятных факторов среды. В условиях, когда их жизнедеятельность невозможна, они переходят в состояние покоя, длительное время сохраняя жизнеспособность. Но многие клетки грибов относительно быстро ее теряют. Устойчивость клеток грибов зависит от нескольких причин. Микологи, обследовавшие музейные и библиотечные фонды, обращали внимание на то, что часто на предметах со следами старых повреждений, не подвергавшихся очистке и биоцидной обработке, клетки грибов в составе старых колоний нежизнеспособны. В то же время можно выделить грибы с предметов, не имеющих признаков биоповреждения, если они запылены, часто перемещаются и находятся в контакте с людьми. При параметрах рекомендуемого музейного и библиотечного микроклимата (ОВ 50-55% и температуре $18 \pm 1^\circ\text{C}$), грибы на музейных предметах находятся в состоянии покоя. Осевшие вместе с пылью из воздуха и попавшие на экспонаты вследствие контактов и передвижений клетки не претерпевают смены состояний. Клетки грибов, образовавшиеся в результате развития колоний на музейных предметах, после устранения причин, способствовавших росту грибов, переходят из активного состояния в состояние покоя, что может сопровождаться повреждением клеток. Поэтому грибы в старых повреждениях могут быстрее потерять жизнеспособность, чем грибы в составе загрязнений при других равных условиях.

Устойчивость клеток микроорганизмов определяется наличием у них специализированных покоящихся структур (различные виды спор и цисты) и глубиной покоя, зависящей от условий окружающей среды. Способность микроорганизмов и низших растений сохранять жизнеспособность, переходя в состояние покоя и анабиоза в условиях, не способствующих жизнедеятельности, а затем, при изменении условий, снова становиться метаболически активными, обусловлена эволюционно. Чтобы выжить в крайне суро-

вых условиях, эти первые формы живых существ на Земле должны были адаптироваться к резко меняющимся климатическим факторам. Полагают, что первые этапы развития жизни медленно прогрессировали вследствие длительных периодов анабиоза и чередования периодов активности и покоя. Но биологическая, адаптивная устойчивость микроорганизмов могла возникнуть только благодаря физико-химической устойчивости первичных биосоединений (высокомолекулярных органических соединений), послуживших основой первых живых систем.

Ранее было показано, почему микроклимат музейных фондов не способствует длительному сохранению жизнеспособности клетками микроскопических грибов. Эти теоретические предположения были подтверждены результатами исследований, проведенных в музейных фондах. Они показали, что рекомендуемые условия хранения не способствуют длительному сохранению жизнеспособности грибов как в составе загрязнений, так и в старых повреждениях. Так, например, микроскопический анализ старых грибных налетов на предметах конского убранства (из собрания Оружейной палаты), образовавшихся вследствие аварии системы водоснабжения пятнадцать лет назад, выявил наличие клеток грибов. Они были представлены большим количеством одинаковых крупных, шиповатых спор овальной формы, собранных иногда в цепочки, фрагментами грибного мицелия с деформированными стенками и даже несколькими конидиеносцами гриба, относящегося, безусловно, к роду *Aspergillus*. В результате посевов на искусственные среды выяснилось, что клетки гриба полностью потеряли жизнеспособность. Стерильные налеты грибов на бумаге, содержащие многочисленные споры гриба из рода *Ulocladium*, были обнаружены нами в редких книгах из собрания Музея древнерусского искусства им. Андрея Рублева. Обследование музейных предметов, в основном прикладного искусства XVII в. из разных материалов (собрание Оружейной палаты), хранившихся в шкафах и имевших незначительные загрязнения, показало, что процент жизнеспособных структур грибов в составе загрязнений был небольшим. Этот вывод был получен на основании сопоставления данных микроскопического анализа и результатов посевов проб загрязнений на искусственные среды. Однако рассчитывать на быструю гибель грибов вследствие выдерживания предметов в комнатных условиях нельзя. Проведенные исследования показали, что спустя 3,5 года после тяжелой аварии в Российской государственной библиотеке зараженность переплетной кожи снизилась по

отношению к исходному уровню только в 10 раз и продолжала оставаться еще весьма высокой — 10^7 спор на см^2 поверхности [39].

Клетки грибов более устойчивы в толще материалов, чем на открытых поверхностях, так как многие материалы, особенно природные биополимеры, оказывают протекторное действие. Практика показывает, что больше жизнеспособных клеток грибов сохраняется в складках холста под подрамником, под профилактическими заклеяками красочного слоя. В толще пострадавших от намокания книг и документов, которые сцементировались в единые блоки и хранились до начала реставрации в течение 35 лет в очень сухих условиях, часть спор и мицелия грибов сохранили жизнеспособность, тогда как клетки грибов на поверхности блоков полностью потеряли жизнеспособность [40]. Слишком низкая влажность воздуха ведет к повреждению материалов памятников и одновременно обеспечивает условия для более длительного сохранения жизнеспособности микроорганизмов.

Исследования жизнеспособности клеток микроорганизмов подтверждают необходимость обязательного проведения микологических анализов при обнаружении в фондах или на вновь поступивших вещах следов развития грибов. Учитывая факт потери со временем жизнеспособности грибами в музейных условиях, а также возможность нового заражения спорами грибов из воздуха и при контактах с людьми, следует признать допустимой в некоторых случаях механическую очистку зараженных предметов. Тем не менее не снимается проблема применения антигрибных средств в неотопливаемых памятниках и в случаях больших аварий в фондах, когда невозможно быстро высушить большое количество материалов, и ущерб от развития грибов превосходит все негативные последствия биоцидной обработки.

Биохимические методы определения микробной контаминации

Обнаружить микроорганизмы на произведениях станковой живописи и других материалах можно биохимическими методами. Из большого арсенала этих методов, позволяющих определять специфические клеточные компоненты, внутриклеточные и внеклеточные метаболиты микроорганизмов, распространение при исследовании биоповреждений получили немногие. Это определение в пробах общего белка, аденозинтрифосфата (АТФ) и ферментов, участвующих в процессе дыхания. Определение белка в

пробе проводится, если в анализируемом материале содержится только микробный белок или другие белки присутствуют, но возможно сделать четкие контрольные пробы, позволяющие количественно их разделить. Определение АТФ и дыхательных ферментов свидетельствует о присутствии жизнеспособных микроорганизмов в пробе. Эти методы не позволяют определить видовой состав микроорганизмов, участвующих в биоповреждении, но зато они экспрессны, качественные результаты могут быть получены практически в любых условиях, а в лаборатории использование этих методов дает количественные данные, служащие весьма ценным дополнительным материалом для результатов микробиологического анализа.

1. Определение АТФ в пробе

Аденозинтрифосфат (АТФ) содержится во всех живых клетках, поэтому обнаружение ее может служить индикатором присутствия живых клеток микроорганизмов в пробе. В неживых клетках содержание АТФ настолько мало, что им можно пренебречь. Метод измерения АТФ в пробе основан на явлении биолюминесценции: энергия, высвобождающаяся в ходе химической реакции, преобразуется в световую. Поскольку в молекуле АТФ есть две макроэргические связи, то в ходе ферментативной окислительно-восстановительной реакции, инициированной люциферин-люциферазным комплексом (люциферин и фермент люцифераза были выделены из природных источников и получены в кристаллическом виде), при отщеплении остатков фосфорной кислоты освобождается энергия. Эта энергия используется для возбуждения молекул люциферин-люциферазного комплекса, а последующее возвращение молекул в стабильное состояние сопровождается излучением в видимой области спектра. На первой стадии люциферин реагирует с АТФ. При этом образуется люцифериладенилат, который остается прочно связан с каталитическим центром люциферазы. Под действием кислорода воздуха связанный с ферментом люцифериладенилат окисляется, причем продукты окисления образуются в возбужденном состоянии и, переходя в основное состояние, испускают свет. На каждую молекулу окисленного люциферина испускается один квант света [41,42].

Световую эмиссию измеряют фотометрически люминометром (LUMAC M 1500 P) в относительных световых единицах (RLU).

Методы исследования микологического повреждения произведений искусства

Яркость свечения зависит от концентрации вступающих в реакцию молекул.

Схематически реакцию можно представить в виде двух последовательных этапов. Этап I: люциферин + люцифераза + АТФ → люциферин-люцифераза — АМФ + пирогосфат. Этап II: люциферин-люцифераза — АМФ + O₂ → дегидролюциферин + люцифераза + CO₂ + АМФ + hν.

Методика

В колбу со стерильной дистиллированной водой количественно переносят навеску исследуемого материала для получения суспензии спор или делают смыв с загрязненной поверхности. В специальной кювете смешивают 100 мкл пробы и 100 мкл экстрактора для АТФ, через 1 минуту добавляют 100 мкл люциферин-люциферазного комплекса. (Реактивы для измерения АТФ продаются в наборе). Кювету помещают в счетную камеру прибора. Свечение измеряют в относительных световых единицах.

Люциферин-люциферазная реакция чувствительна к солям, белкам, неполярным органическим соединениям, которые являются ингибиторами люциферазы. Присутствие ферментов, участвующих в синтезе или гидролизе АТФ, может привести к искажению результатов анализа.

Метод высоко чувствительный, но он имеет существенное ограничение. Определение АТФ в спорах грибов находится на грани его разрешающей возможности. Количество АТФ в клетках связано с уровнем их метаболической активности. Наиболее метаболически активны молодые растущие клетки. В старом мицелии и спорах уровень метаболизма значительно ниже, вместе с ним падает количество АТФ. Кроме того, толстые уплотненные клеточные оболочки спор препятствуют экстракции АТФ, вследствие чего трудно определить истинное его количество. По мнению некоторых исследователей он мало подходит для изучения покоящихся структур микроорганизмов. По мнению других — для определения жизнеспособных спор грибов необходимо модифицировать методику определения, например, увеличить время экстракции АТФ из клеток [43].

В Италии с поврежденной шелковой ткани XIX в. (церковное облачение) грибы выделяли на питательные среды и одновременно определяли уровень АТФ в пробе. Результаты микологического и биохимического анализов были схожими. В пробах, посева

которых не дали начала роста колониям грибов, уровень АТФ был очень низким, и, наоборот, в пробах, в которых в результате посевов были обнаружены жизнеспособные клетки грибов, уровень АТФ был высоким [44].

2. Определение белка

Все жизнеспособные и нежизнеспособные клетки микроорганизмов-биодеструкторов содержат белок, поэтому его определение на поверхности или в толще неорганических материалов и органических небелковых материалов является одним из методов обнаружения микроорганизмов.

Метод Бредфорда

Наиболее простым методом определения белковых веществ признан метод, основанный на изменении окраски предварительно приготовленного реактива при взаимодействии его с молекулами белка. Он обладает высокой чувствительностью и поэтому может быть применим в случае низкой концентрации белка. Реактивом на белок служит краситель Кумаси-Ж250, имеющий минимальную чувствительность к веществам небелковой природы. Окрашивание красителя в синий цвет разной интенсивности происходит в результате связывания его сульфогрупп с аминокислотными остатками в белке. Эта реакция позволяет определить присутствие белка в количестве от 10^{-7} до 10^{-9} г/мл в исследуемой пробе [45].

Методика

Отбор проб с зараженной поверхности осуществляется стерильным скальпелем или микробиологической петлей (соскоб), а в некоторых случаях при помощи липкой ленты (метод реплик). Иногда с сильно деструктурированных участков, не подлежащих восстановлению, можно взять в качестве пробы небольшое количество исследуемого материала.

Для проведения анализа необходимы следующие инструменты и реактивы: скальпель или петля, ступка с пестиком, пробирки, пипетки на 1 мл, кварцевый песок, реактивы А и В, оптический стандарт.

Приготовление реактива А. Фосфатный буфер $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ готовят из 0,2М растворов двух солей. Раствор 1: 71,644 г

Методы исследования микологического повреждения произведений искусства

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,8 л дистиллированной воды и доводят водой до 1,0 л. Раствор 2 : 31,306 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,8 л дистиллированной воды и доводят до 1,0 л. К 61 мл раствора 1 добавляют 39 мл раствора 2 и доводят до 200 мл дистиллированной водой. Реактив может храниться 1 год.

Приготовление реактива В. 100 мг красителя Кумаси-Ж250 растворяют в 50 мл 94%-ного этилового спирта при комнатной температуре и добавляют 100 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Полученный раствор доводят до 1,0 л дистиллированной водой. Реактив следует хранить в темной склянке при комнатной температуре, срок хранения до 1 года.

Для проведения анализа навеску пробы (100-200 мг) растирают в ступке с кварцевым песком и добавляют 5 мл реактива А. Через 2-3 минуты полученную смесь фильтруют через бумажный фильтр (для быстроты определения фильтрование можно исключить и работать с мутным раствором). Пипеткой переносят 1 мл фильтрата (или суспензии) в пробирку с 5 мл реактива В (красителя). Появление голубого окрашивания свидетельствует о присутствии белка в исследуемой пробе.

Этот метод позволяет выявить белок в загрязнениях, однако он не дает ответа на вопрос о жизнеспособности присутствующих клеток микроорганизмов.

Метод определения белка с амидовым черным

Наряду с вышеописанным способом обнаружения белков заслуживает внимания фотометрический метод определения белка по цветной реакции с амидовым черным красителем (амидошварц 10В). Белок, содержащийся в исследуемой пробе, нанесенной на бумажный фильтр, удерживает аликвотные количества молекул красителя. По количеству связанного с белком красителя судят о наличии белка в пробе. Метод весьма чувствителен, позволяет определить микроколичество белка в пробе. В лабораторных условиях достаточно прост и не требует длительного времени. Определению не мешает наличие примесей других органических и неорганических веществ.

Методика

Исследуемую пробу (соскоб, навеску) помещают количественно в стерильную воду, встряхивают для приготовления суспензии клеток микроорганизмов. Приготовленный раствор из откалиб-

рованного капилляра наносят на бумажный фильтр по капле, давая подсохнуть (не более 1 мкг однократно). На один бумажный фильтр можно наносить несколько разных проб. После высушивания фильтр погружают на 5-7 минут в 0,5%-ный раствор амидошварца 10В в 7%-ной уксусной кислоте. После окрашивания фильтр промывают в 7%-ной уксусной кислоте до полного обесцвечивания фона и еще несколько раз в воде. Промывку следует проводить очень осторожно без резких встряхиваний, чтобы не смыть адсорбированную волокнами фильтра пробу. В местах присутствия белка фильтр остается окрашенным в темно-синий цвет. Далее подсушенные и вырезанные окрашенные участки фильтра помещают на 5-10 мин при комнатной температуре в 2,5 мл элюента для освобождения красителя. После полного перехода красителя в раствор элюаты фотометрируют на спектрофотометре при длине волны 630 нм против контроля — элюата с неокрашенным фильтром. Имея калибровочную кривую, можно количественно определить содержание белка в пробе. Сравнительную оценку разных проб можно дать без составления калибровочной кривой.

Приготовление красителя. 500 мг амидошварца 10В растворить в 100 мл 7%-ной уксусной кислоты.

Приготовление элюента. Раствор 1: 0,5% ЭДТА в трис-НСI-буфере (рН — 7,6). Раствор 2: к 100 мл 50%-ного этилового спирта добавить 0,1 мл раствора 1. Элюент : к раствору 2 добавить 1г NaOH, получится 0,25М раствор NaOH в 50%-ном спирте, содержащем 0,0005% ЭДТА.

Необходимое оборудование: колбы, бумажные фильтры, пипетки, спектрофотометр.

В случае развития микроорганизмов на материалах, содержащих белковые вещества в виде связующих, микробный белок можно определять, так как в предусматриваемых условиях экстракции, связанный белок не переходит в раствор. Конечно, в данном случае необходимы дополнительные контрольные пробы.

3. Определение живых и метаболически активных грибных клеток

Метод позволяет выявить живые клетки микроорганизмов и фрагментов мицелия, а также оценить их количество.

Суть метода заключается в следующем: участвующий в процессе дыхания микроорганизмов внутриклеточный фермент дегидрогеназа восстанавливает 2,3,5-трифенилтетразолий хлорид (ТТХ)

до 2,3,5-трифенилформаза (ТФФ). При этом водорастворимый бесцветный ТТХ превращается в нерастворимый в воде ТФФ красного цвета (метод ТТХ-ТФФ). Окрашивание проводят в трис-НСI-буфере в течение суток. По интенсивности окраски колориметрическим способом измеряют количество ТФФ.

Методика

Навеску воздушно-сухой пробы помещают в широкие пробирки, добавляют раствор ТТХ, растворенного в 0,1М трис-НСI-буфере (рН-7,6). Полученную суспензию инкубируют в течение 24 часов при 30°C. Концентрацию ТТХ следует подбирать экспериментально (от 0,1 до 2,0%). Для экстракции образовавшегося ТФФ суспензию заливают ацетоном с четыреххлористым углеродом (90:10%), оставляют на 2 часа, время от времени энергично взбалтывая. Затем суспензию фильтруют через плотный фильтр. Плотность красной окраски фильтрата измеряют на колориметре при длине волн 485 нм. Количество формаза рассчитывают по стандартной калибровочной шкале, составленной на чистый формаза [46].

Известны некоторые модификации этого метода, где окрашивание проводится за более короткое время (от 1 до 24 часов), для экстрагирования используют метанол, для активизации дегидрогеназной активности в пробу добавляют раствор глюкозы. Однако этот метод требует длительного времени и наличия сложного оборудования. В настоящее время в Биологической лаборатории ГосНИИР М.Б. Дмитриевой разработан экспресс-метод выявления жизнеспособных микроорганизмов, позволяющий определить живые споры и мицелий в течение одного часа и не требующий специального лабораторного оборудования. Он является модификацией метода ТТХ-ТФФ. Скорость реакции окрашивания зависит от скорости проникновения реактива (ТТХ) через клеточные стенки мицелия и спор. Клеточные стенки мицелия, и тем более спор, обладают гидрофобными свойствами и препятствуют проникновению реактива. С целью повышения их проницаемости без нарушения протопласта и без торможения процесса дыхания был проведен ряд экспериментов. Лучшие результаты были получены при использовании 10%-ного раствора КОН, в сочетании с 2%-ным раствором ТТХ. Для темноокрашенных грибов оказалось наиболее эффективным добавлять ТТХ спустя 10-15 секунд после погружения мицелия. Для некоторых грибов с темноокрашенными

спорами эффективность метода можно повысить, если действие КОН сопровождать механическим разрушением клеточных стенок в ступке. Выявление жизнеспособных клеток микроорганизмов и мицелия грибов можно проводить непосредственно в музейных условиях.

Методика

Пробы (соскобы) с поврежденной поверхности помещают на предметное стекло в каплю 10%-ного раствора щелочи и добавляют каплю 2%-ного раствора ТТХ в трис-НСI-буфере (рН 7,6). По наличию и плотности окрашивания можно через 10-15 минут, а в некоторых случаях сразу после добавления ТТХ, судить о присутствии жизнеспособных спор и фрагментов мицелия. Реакцию окрашивания желательно проводить при температуре 20°C, понижение температуры будет замедлять реакцию. Мертвые клетки и мицелий (например, после дезинфекции или при старом заражении) остаются неокрашенными.

Для проведения анализа необходимо иметь чистые предметные стекла, пипетку, скальпель (или пегло), переносной микроскоп и заранее приготовленные растворы КОН или NaOH (10%-ный) и трис-НСI-буфер (рН-7,6). Приготовление раствора 1: 1 г щелочи растворяют в 10 мл дистиллированной воды; раствора 2 : 24, 23 г трис-(оксиметил)-аминометана растворяют в 1 л дистиллированной воды. К 50 мл полученного раствора добавляют 38,4 мл 0,2М НСI. 0,2М раствор НСI получают добавлением к 1 л дистиллированной воды 18,5 г 40%-ной НСI.

Предложенный метод позволяет за 0,5 часа (и меньше) выявить присутствие жизнеспособных микроорганизмов *Aspergillus versicolor*, *Chaetomium chartarum*, *Alternaria alternata*, *Acremonium murorum*, *A.charticola*, *Penicillium chrysogenum*, *P.verrucosum* var. *cyclopium*, *Scopulariopsis* sp., *Stachybotris* sp., многих актиномицетов, бактерий, зеленых и синезеленых водорослей. Дальнейшее усовершенствование метода предполагает: 1) подбор реагентов, в наименьшей степени повреждающих мицелий и споры, и 2) включение процедур, инициирующих прорастание покоящихся спор, что позволит существенно повысить чувствительность метода [47].

Биостойкость реставрационных материалов



Требования к биостойкости реставрационных материалов необходимо соотносить с условиями хранения и биостойкостью материалов реставрируемого памятника. С одной стороны, это могут быть музейные фонды с регулируемым микроклиматом, который обеспечивает защиту от микробиологических повреждений всех нестойких материалов, а с другой стороны — памятники архитектуры с нерегулируемым микроклиматом и памятники на открытом воздухе.

Биостойкость синтетических реставрационных материалов в условиях музейных фондов с регулируемым микроклиматом не имеет большого значения. Помещения фондов должны обеспечивать микробиологическую безопасность всех находящихся в них материалов, в том числе и легко повреждаемых. Материалы большинства музейных экспонатов подвержены биоразрушениям. Отреставрированные с использованием устойчивых реставрационных материалов предметы из дерева, кожи, тканей все равно будут нуждаться в условиях хранения, обеспечивающих биологическую безопасность. Снижают биостойкость реставрируемых материалов — бумаги, тканей, кожи и других, — природные клеи, особенно мучные, делая их более привлекательными и уязвимыми для насекомых и микроорганизмов. В аварийных ситуациях и в случае нарушений режима хранения проклеенные природными

клеями предметы или их отдельные участки повреждаются быстрее. В процессе массовой реставрации документы, отреставрированные с применением мучного клея, могут повреждаться микроскопическими грибами при прессовании, так как они долго остаются увлажненными.

Низкая биостойкость является отличительной особенностью клеев из природных материалов, используемых в реставрации: осетрового клея, кожного клея, мездрового клея, желтка куриного яйца, растительных камедей, мучных клеев, казеина. С давних времен для придания растительным и животным клеям большей биостойкости использовали поддубливание их квасцами. Чтобы предотвратить развитие гнилостных бактерий, желтковую эмульсию подкисляли с помощью уксуса. Известно использование для защиты клеев антисептических средств: камфары, гвоздичного масла, карболовой кислоты (фенола), тимола, β -нафтола, формалина или уротропина (продукта конденсации аммиака с формальдегидом, в кислой среде разлагающегося с выделением формальдегида). Позднее для защиты желтковой эмульсии был предложен стрептомицин. Все названные соединения являются веществами-консервантами, призванными обеспечить биоустойчивость растворов клеев на время работы с ними. Поскольку большинство из них летучи (растворы клеев лучше хранить закрытыми), то они либо полностью испаряются из клеевых пленок, либо остаются в них в небольшом количестве в связанном виде, не обеспечивающим их биостойкость.

В коллоидных растворах и эмульсиях природных соединений, не содержащих антисептиков, быстро развиваются бактерии, дрожжи, а на поверхности — мицелиальные грибы. Природные клеи в виде пленок и введенные в состав реставрируемых произведений, потеряв большую часть содержащейся в них воды, становятся недоступными для роста бактерий. Если высыхание клеев проходит замедленно, то участки экспонатов, укрепленные ими могут быть повреждены плесневыми грибами. В музеях, библиотеках и архивах хранится большое количество предметов из природных материалов, содержащих природные клеи, или отреставрированных с их применением, которые при параметрах микроклимата, рекомендуемых для хранения этих предметов, не повреждаются микроорганизмами. По мере протекания процессов естественного старения пленки природных полимеров, в большей степени это относится к животным клеям, становятся несколько более устойчивыми, чем свежеприготовленные. Однако при нарушении условий хранения вещи, отреставрированные с применением

природных клеев или изготовленные с их использованием, повреждаются микроскопическими грибами в первую очередь в силу их высокой питательной ценности и гигроскопичности (для пластификации некоторых природных клеев в их состав вводят дополнительно гигроскопичные вещества). Бактериальное повреждение высохших клеевых пленок в помещениях с регулируемым микроклиматом возможно только в аварийных условиях.

В связи с тем, что большинство отечественных музеев имеют фондохранилища с нестабильным микроклиматом, в реставрационной практике проводились изыскания биоцидов-консервантов пролонгированного действия. Стали применяться биоциды, которые должны были обеспечить биостойкость природных клеев как на время работы с ними, так и в составе отреставрированных произведений. В качестве таких биоцидов для мучного клея рекомендовалось применять бензойную, сорбиновую, салициловую кислоты, пентахлоренолят натрия (ПХФNa), натрий фтористый, метиловый эфир параоксибензойной кислоты (нипагин), 4,5,6-трихлорбензоксазолин-2 (трилан), этиловый эфир тиосульфаниловой кислоты (эсулан), для осетрового клея—салициловую, бензойную кислоты, двуххлористую ртуть (сулему), сульфаниламид (стрептоцид), парахлорметакрезол (Рашит, Превентол СМК (Р)⁷) в виде натриевой соли, ортофенилфенол (оксидифенил, Превентол О(Р), Довицид А), 2,2'-диокси-5,5'-дихлордифенилметан (дихлорофен, Превентол Г-4), ПХФNa, четвертичные аммониевые соли (ЧАС): хлорид додециламиддиметилбензиламиноуксусной кислоты (=хлорбензилат додециламида диметиламиноуксусной кислоты, квартолит, препарат ГИПХ 200), алкилбензилдиэтиламмоний хлорид (катамин А), алкилтриметилбензиламмоний хлорид (катионат-10), алкилдиметилбензиламмоний хлорид (катамин АБ, препарат ГИПХ 130), дихлорэтилен-1,2 бисдиметилкарбодексиметил аммоний (этоний), цетилпиридиний хлорид (цетазол, ЦПХ), лаурилпиридиний бромид (стеринол), параалкилбензилпиридиний хлорид (катапин), комплекс катамина АБ с поливинилпирролидоном (катапол).

В составе мучных клеев эффективность защитного действия ЧАС была низкой. Одной из причин этого является зависимость биоцидного действия ЧАС от рН среды. ЧАС эффективны при нейтральных и слабощелочных значениях рН, при повышении

⁷ Превентол – под этим названием известна серия биоцидных препаратов немецкой фирмы Байер.

кислотности среды их активность сильно снижается. Так, например, при подкислении осетрового клея до pH 3 антимикробная активность катамина АБ снижалась до нуля. Хлорированные фенолы и ЧАС оказались мало пригодны для желтковой эмульсии, так как оказывали на нее разрушающее действие, проявляющееся сразу после введения биоцидов. Для защиты желтковой эмульсии предлагалось использовать натрий фтористый, буру с борной кислотой, или сочетание буры с борной кислотой и стрептомицином, в последнее время были рекомендованы полимерные биоциды — полигексамитилenguанидин гидрохлорид (метацид) или полигексаметилenguанидин фосфат (фогуцид).

Обеспечить неопределенно длительную защиту клеев достаточно сложно. Некоторые биоциды недостаточно эффективны. Высокоэффективные биоциды токсичны и оказывают значительное воздействие на физико-химические свойства защищаемых материалов. Биоциды пролонгированного действия со временем теряют активность, окисляются (при этом происходит изменение их цвета), гидролизуются (иногда также с образованием окрашенных соединений), частично испаряются, в условиях высокой влажности вымываются и т.д. Кроме того, многие предложенные биоциды оказывают негативное действие на свойства клеев и на материалы памятников, с которыми клеи, содержащие биоциды, контактируют. В связи с этим набор веществ-антисептиков для природных клеев, оставшихся в практическом использовании, невелик. Это нипагин, ПХФNa, натрий фтористый, катамин АБ, этоний, метацид, превентол СМК, превентол О.

В памятниках архитектуры с нерегулируемым микроклиматом используются реставрационные материалы на основе природных соединений, защищенные биоцидами, либо модифицированные природные материалы, обладающие более высокой биостойкостью, чем исходные, например, модифицированный желток (желтковая эмульсия, в которую добавляется насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$), либо более биостойкие синтетические полимерные материалы. Важны также сроки ведения работ в неотапливаемом памятнике. Время проведения работ следует выбирать с расчетом достаточно быстрого высыхания применяемых клеев. Оптимальным временем ведения работ на настенной живописи, на иконостазах в неотапливаемых каменных зданиях Северной и Центральной России является вторая половина июля–август. Для памятников на открытом воздухе используют элементарорганические соединения или только минеральные вяжущие.

Синтетические полимеры существенно превосходят по биостойкости природные, но некоторые из них обладают пониженной биостойкостью. Среди полимеров, используемых в реставрации, относительно биостойки полибутилметакрилат, поливинилбутираль, паралоид Б-72 (сополимер этилметакрилата и метилметакрилата), примал (эмульсия паралоида и аминокформальдегидной смолы). К соединениям с пониженной биостойкостью относятся поливинилацетатная дисперсия (Мовилит 60 — клей на основе ПВА, используемый в реставрационной практике), поливиниловый спирт, производные целлюлозы, например, клюгел Е (клей на основе карбоксиметилцеллюлозы), клюгел Г (клей на основе гидроксипропилцеллюлозы), тилоза МХ300п (клей на основе метилгидроксиэтилцеллюлозы), клей на основе ацетата целлюлозы и отечественные клеи на основе метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы марки "О".

Оценка устойчивости материалов, предлагаемых для укрепления и гидрофобизации камня, к повреждению их микроскопическими грибами была проведена по заказу Института консервации Поля Гетти в Блумфелдском колледже в Нью-Джерси. На основании проведенных испытаний⁸ были получены данные о низкой устойчивости продукта АЯК (на основе дисперсии ПВА), продукта Имрон 192С (полиуретановый полимер), продукта Акрилоид Ф-10 (на основе полибутилметакрилата) и продукта консервант Н40 (гидрофобизатор из класса силоксанов), в то же время некоторые продукты, относящиеся к тем же классам полимеров, что и нестойкие материалы, были высоко устойчивы. Среди наиболее устойчивых называются продукты Роплекс АК 234 (акриловый полимер в виде эмульсии, акриловая дисперсия), продукт АЯА (на основе дисперсии ПВА), продукт Теговакон В (кремнийорганическое соединение из группы этилсиликатов). Однако в заключении этой работы сказано, что фирмы-производители продуктов не всегда представляют полную информацию о составе продуктов. В частности, в некоторых испытанных полимерах могли содержаться биоциды, или другие присадки, обладающие биоцидным действием [48]. Следует учитывать также, что испытания проводились в условиях конденсационного увлажнения и отсутствия воздухооб-

⁸ Образцы продуктов наносили на стекла, инфицировали споровой суспензией с высокой концентрацией спор, суспензия спор была составлена из 6 широко распространенных видов микроскопических грибов, выдерживалась в условиях влажной камеры в течение 5 месяцев.

мена. В этих условиях даже нейтральные подложки, например стекло или фарфор, способны поддерживать ограниченный рост микроскопических грибов, и только вещества, в состав которых входят токсичные компоненты или специально введенные биоцидные вещества, полностью ингибируют рост грибов. На биостойкость материала оказывает также воздействие подложка, на которую он наносится. Поэтому результаты лабораторных исследований необходимо дополнять данными натурных испытаний, которые соответствуют условиям эксплуатации материала. При испытании в условиях влажной камеры нами были получены данные о низкой грибостойкости одного кремнийорганического продукта из класса этилсиликатов, которые указывали на то, что он не только не препятствует развитию грибов, но и используется ими в качестве источника питания, служит неплохим субстратом. Эти выводы противоречат данным многолетних натурных испытаний. Причина роста грибов в лабораторных условиях связана, по-видимому, с наличием низкомолекулярных соединений, оставшихся после взаимодействия продукта с образцами известняка. В натурных условиях эти соединения быстро вымываются атмосферными осадками или выветриваются другим путем.

Памятники на открытом воздухе, настенная живопись и камень в зданиях с нерегулируемым микроклиматом повреждаются ассоциациями, состоящими из бактерий с разными типами метаболизма, актиномицетов, микроскопических грибов и водорослей, с теми или иными выраженными доминирующими формами. С целью получения более достоверной информации лабораторные исследования биостойкости реставрационных материалов лучше проводить в условиях, благоприятных для роста биодеструкторов, требующих для своего развития различных параметров окружающей среды. Кроме того, результаты биостойкости материалов, полученные на свежеприготовленных образцах, полезно сравнивать с данными исследований образцов, подвергшихся испытанию на воздействие различных факторов окружающей среды, особенно воды.

Чтобы определить устойчивость к вымыванию, согласно нормам ASTM 6271.1, воздействие влаги на памятник имитируют следующим образом. Образцы помещают в 100-кратный по отношению к весу использованного продукта или покрытия объем воды, которую меняют 5 раз в течение дня. Хотя в ходе ускоренных испытаний равновесные для предельной растворимости испытуемых материалов концентрации не успевают достигаться, условия для выщелачивания создаются достаточно тяжелые. 2000

л/м² воды соответствует норме атмосферных осадков в 2000 мм, это трехгодовая норма осадков для стран Северной Европы.

Многочисленные работы по исследованию биостойкости синтетических полимерных материалов в разных условиях эксплуатации показали, что кроме полимеров, представляющих собой модифицированные природные материалы (эферы целлюлозы и другие), небioстойки и некоторые виниловые полимеры, а также их производные. Учитывая имеющиеся данные о пониженной биостойкости водных дисперсий ПВА, было проведено исследование сополимера винилацетата с 2-этилгексилакрилатом (ВА-2ЭГА) и сополимера винилацетата с этиленом (СВЭД), используемых в реставрационной практике (табл. 4).

Таблица 4

Рост грибов на средах, содержащих реставрационные материалы в качестве единственного источника углерода

Реставрационные материалы	Биомасса, мг сухого веса на 20 г среды	
	<i>Tritirachium album</i> 2В	<i>Ulocladium</i> sp. 4С
Желток куриного яйца		
1,0%	138±5,0	61,5±1,2
0,5%	127±2,0	31,1±2,0
0,1%	18±0,8	8,7±0,3
ВА-2ЭГА		
1,0%	27,4±1,9	19,1±3,8
0,5%	26,4±2,1	5,8±1,2
0,1%	12,3±1,8	5,2±1,3
СВЭД		
1,0%	11,8±0,7	5,4±1,3
0,5%	16,5±0,5	5,4±1,8
0,1%	8,8±0,4	2,8±0,7

Проведенное исследование показало, что сополимеры на основе винилацетата могут не только повреждаться метаболитами грибов в присутствии других доступных органических веществ, но и ассимилироваться ими. Биомасса, образованная тест-культурами грибов, зависела от концентрации полимеров в среде, возрастая при изменении ее от 0,1 до 1,0%. Питательная ценность исследованных материалов была значительно меньше питательной ценности желтка куриного яйца, использованного в качестве контроля (для ВА-2ЭГА в 4-5 раз, для СВЭД в 10 раз). Испытания в условиях влажной камеры образцов штукатурок с незакрепленными пигментами, обработанных ВА-2ЭГА и СВЭД и инфицированных спорами грибов, подтвердили полученные результаты. На образцах, укрепленных ВА-2ЭГА, разви-

тие грибов соответствовало категории материалов с пониженной биостойкостью [31]. Наблюдения в ряде неотапливаемых памятников после окончания реставрационных работ на участках стенописи, укрепленных с применением ВА-2ЭГА в некоторых случаях показали развитие колоний грибов. В связи с этим использование в памятниках с нерегулируемым микроклиматом материалов на основе ПВА не исключает необходимости применения экологических и химических способов защиты их от биоповреждений. В Польше для их защиты были рекомендованы стеринол (ЧАС) и трибутилолово оксид (ТБТО) [49]. Однако, проведенные нами исследования показали, что использовать препараты ЧАС для этих целей нежелательно, так как в силу катионной активности они оказывают дестабилизирующее действие на дисперсии ВА-2ЭГА и СВЭД.

В биологической лаборатории ГосНИИР были также проведены испытания на устойчивость к воздействию плесневых грибов семи акриловых дисперсий, рекомендованных для использования в реставрационной практике. Большинство акриловых дисперсий были фунгистойки (высоко устойчивыми были АК-202, АК-234, АК-243). Были выявлены две дисперсии с пониженной биостойкостью: АБВ-16 и АК-211. Пониженная биостойкость АБВ-16 связана с большим содержанием в его составе (49%) небистойкого винилацетата. Состав АК-211 от высоко биостойкого АК-202 отличается только содержанием метакриловой кислоты.

Методы антимикробной обработки произведений искусства



Антимикробная обработка произведений искусства — это крайняя вынужденная мера, проводимая только при наличии обоснованных показаний. Решение о проведении обработки принимается только на основании микробиологических исследований поврежденных экспонатов с учетом ее возможных отдаленных последствий. Памятники культуры различного возраста и состояния сохранности состоят, как правило, из разнородных материалов. Необходима всесторонняя проверка воздействия предлагаемых способов дезинфекции на их свойства.

Выбор дезинфицирующих средств и методов, используемых в музейной и библиотечной практике, крайне ограничен, что связано со спецификой обрабатываемых материалов, условиями хранения и возможностью их изучения и экспонирования.

До сегодняшнего дня нет надежных методов “ускоренного старения”, которые бы адекватно воспроизводили процессы естественного старения материалов. В области консервации музейных ценностей, как ни в какой другой, важен накопленный в течение десятилетий опыт использования тех или иных способов и требуется крайне осторожный и взвешенный подход к выбору и внедрению новых методов антимикробной обработки.

На основании исследований, выполненных у нас и за рубежом, показано, что полностью безопасных методов фунгицидной и бактерицидной обработки памятников культуры с точки зрения их сохранности нет. Действительно, с одной стороны необходимо воздействие, которое вызывало бы гибель клеток микроскопических грибов, в том числе и спор с толстыми оболочками, приспособленных к неблагоприятным факторам окружающей среды, а с другой стороны, при этом не должно оказываться никакого влияния на обрабатываемые материалы, главным образом, на природные полимеры. Решение о практической дезинфекции музейных ценностей это, как правило, компромисс, наиболее приемлемый в той или иной ситуации. Так, например, в случае заражения микроскопическими грибами отдельных предметов хорошие результаты получаются при ручной обработке их подходящими фунгицидными растворами. Если применение растворов невозможно, используют прокладки из фильтровальной бумаги, пропитанные фунгицидами. В каждом случае заражения музейных предметов грибами должны быть рассмотрены все возможные альтернативные обработки. При этом следует учесть все имеющиеся сведения о результатах воздействия на обрабатываемые материалы, опыт практического применения того или иного метода, ценность и уникальность обрабатываемых объектов, условия их хранения и использования после обработки, необходимость разборки или транспортировки предметов.

Физические методы антимикробной обработки

К ним относятся гамма-облучение, ультрафиолетовое облучение, микроволновое воздействие, воздействие низкими температурами, лазерная обработка. Облучение гамма-и УФ-лучами разрушает ферменты, молекулы ДНК и другие биополимеры, которые необходимы для жизнедеятельности организмов. Нарушается их метаболизм, они могут погибнуть. Электромагнитное излучение высокой энергии подразделяется на три области спектра: гамма, рентген и дальний ультрафиолет. Они имеют энергию приблизительно от 10^2 эв (УФ) до 10^7 эв (гамма).

1. Гамма-облучение

Гамма- облучение, в зависимости от дозы, может быть летально для всех стадий развития насекомых и микроорганизмов,

включая спорообразующие бактерии. Преимуществом гамма-облучения является способность глубоко проникать в материалы, что позволяет обрабатывать их в упакованном виде. Глубина проникания зависит от энергии лучей, плотности объекта или материала и удельной массы упаковочного материала. Одновременно может быть обработано большое количество разнообразных по составу материалов. Другое преимущество — радиация не загрязняет обрабатываемые поверхности какими-либо химическими соединениями (применяемые дозы не приводят к образованию радиоактивных изотопов). При наличии специального оборудования процесс облучения быстр и прост, обработанные предметы могут быть использованы сразу после дезинфекции.

Недостатком облучения является то, что высокая энергия, воздействию которой подвергаются материалы, вызывает возбуждение и ионизацию молекул, вследствие чего химические связи разрываются. Образовавшиеся в молекулах полимерных соединений радикалы могут рассматриваться как химические загрязнения. Высоко реакционноспособные радикалы могут впоследствии вступать в различные реакции, и нежелательные процессы взаимодействия могут продолжаться по окончании облучения. Другой недостаток — кумулятивность воздействия радиации. Последствия каждой обработки облучением могут усугубляться предыдущими воздействиями. Одной из проблем, сопровождающих облучение таких материалов как бумага и кожа, является тот факт, что они становятся более чувствительны к новым микробиологическим атакам после обработки.

Биологический эффект гамма-облучения зависит от поглощенной дозы и скорости ее получения, температуры облучаемой среды, типа и возраста организмов. Бактерии и микроскопические грибы более устойчивы к облучению, чем более высокоорганизованные организмы. Стерилизацию насекомых вызывает доза около 0,1 кГр, летальная доза для них — около 1 кГр (0,1 Мрад). Она на порядок ниже, чем для микроскопических грибов и в 20-25 раз ниже, чем для спорообразующих бактерий.

Чувствительность микроскопических грибов к гамма-облучению меняется в зависимости от вида и штамма; дозы, необходимые для уничтожения разных видов и штаммов грибов, варьируют в интервале от 2 до 18 кГр. Наиболее устойчивые к гамма-облучению виды относятся к родам *Helminthosporium*, *Paecilomyces*, *Stemphylium* (*Ulocladium*), *Rhizopus* [50-51]. Увеличение температуры во время обработки значительно повышает летальное действие облучения. При температуре 50°C достаточно дозы 0,5 кГр, чтобы

убить грибы, и наоборот, при снижении температуры доза должна быть увеличена. При высокой активности микроскопических грибов устойчивость их к облучению ослабевает, поэтому эффективность обработки снижается в сухих условиях и при недостатке кислорода, когда грибы пребывают в состоянии покоя.

Рекомендуемые минимальные дозы облучения для уничтожения различных видов грибов значительно расходятся. Этому можно найти частичное объяснение в разных методах оценки эффективности облучения. Кроме того, результат фунгицидной обработки зависит от многих причин: штаммовой и родовой радиостойчивости грибов, изменчивости микроскопических грибов и возможности их адаптации, плотности обрабатываемой популяции, наличия зрелых спор у облучаемых грибов (споры более устойчивы, чем вегетативные клетки), физиологической активности клеток грибов, защитных свойств сред, в которых находятся клетки микроорганизмов. Вот почему для чистых культур грибов (облучение проводилось в водном растворе или на искусственных питательных средах) минимальная фунгицидная доза облучения определена в 10 кГр, но при облучении грибов, развивающихся на бумаге, эта доза недостаточна для наиболее устойчивых видов. Летальный эффект для всех видов достигается только при дозе 18 кГр. В то же время есть сообщение, что для дезинфекции документов облучением после аварии в одном из архивов Шотландии оказалась достаточной доза 4,5 кГр. Успешный результат обработки такой малой дозой, возможно, объясняется несколькими обстоятельствами: поверхностным развитием грибов, практически отсутствием зрелых спор (старые проросли, а вновь образовавшиеся еще не созрели), высокой влажностью обрабатываемых материалов, повышенной физиологической активностью клеток грибов.

Существуют противоречивые мнения по поводу величины доз радиации, которые вызывают изменения свойств обрабатываемых материалов. Основные реакции, происходящие в материалах и изменяющие их свойства, — полимеризация соединений с двойными связями, разрыв полимерных цепей (реакция особенно интенсивно протекает в присутствии кислорода), поперечное сшивание полимеров, образование двойных связей и выделение газов (CO , CO_2 , CH_4).

За счет полимеризации и образования поперечных сшивок увеличивается молекулярный вес и уменьшается подвижность молекул. Это приводит к возрастанию разрывной прочности и температуры размягчения, снижению эластичности, растворимости и

кристалличности природных волокнистых материалов и синтетических полимеров.

Исследовалось влияние облучения на различные материалы музейных фондов. Наиболее полно изучено воздействие дезинфицирующих доз гамма-облучения на бумагу. Изменения химических свойств бумаги — степени полимеризации, медного числа, значения рН, а также механических свойств — прочности на разрыв, устойчивости к двойным перегибам, — наблюдали до и после старения при облучении дозой 10 кГр, а по данным некоторых исследователей, даже меньшей. Величина этих изменений зависит от вида бумаги: чем больше в ней чистой целлюлозы, тем сильнее изменения. Многие исследователи отмечают “остаточное” разрушающее действие радиации на бумагу: процесс старения облученной бумаги ускоряется, снижается биостойкость некоторых ее сортов, что также указывает на ускорение деструктивных процессов [52, 53].

Дерево менее чувствительно к воздействию радиации, чем бумага и хлопок. Степень устойчивости зависит от вида древесины, влагосодержания и присутствия фенолов и лигнина. По-видимому, лигнин в процессе облучения играет роль протектора по отношению к целлюлозе. Всё же неоднократные повторные облучения приводят к разрушению дерева.

По результатам исследований в Болгарии природных и синтетических связующих и смол (эмульсии воск/яйцо, льняного масла, мастикса, канифоли, даммары, поливинилацетатных дисперсий, поливинилового спирта, акриловых эмульсий и кремнийорганического соединения), наиболее радиочувствительным оказалось льняное масло, небольшое изменение которого отмечалось уже при облучении дозой 5 кГр. Облучение дозой 40 кГр вызывало изменения всех связующих и смол, за исключением эмульсии воск/яйцо, наиболее значительно изменялось льняное масло, канифоль и ПВА дисперсия (Мовелит Д50). Из исследованных семнадцати минеральных и растительных пигментов (в состав изучаемых пигментов не были включены свинцовые белила, радиочувствительность которых отмечает большинство исследователей) облучение дозой 4 кГр вызывало изменение золотистой охры, натуральной сиены, марса светло-и темно-коричневого, ультрамарина и кадмия желтого. Облучение икон XIX века, в составе красочного слоя которых были такие пигменты, как охра, глауконит, сажа, киноварь + окись железа, свинцовые белила, большими дозами: 25 кГр, 32 кГр, 45 кГр, — не выявило различий между облученными и необлученными иконами [54].

Колориметрические измерения облученных образцов пигментов, смешанных с животным клеем, проведенные итальянскими исследователями, показали, что наибольшим хроматическим изменениям подвержены свинцовые белила и желтая окись свинца. Эти изменения были значительны уже при дозе 5 кГр. При дозе 10 кГр снижался блеск всех исследованных образцов, а цветовые изменения пигментов увеличивались, особенно окиси свинца. При такой дозе менялась и вязкость животного клея, что указывает на воздействие гамма-облучения на структуру белковых молекул [55]. По данным других исследователей, которые изучали действие гамма-облучения на пигменты, только свинцовые белила изменяются под воздействием больших доз облучения 200 кГр [56].

Эксперты аналитической лаборатории по консервации Смитсоновского института США называют безопасной дозой гамма-облучения для материалов живописи величину почти на два порядка меньшую, чем в других работах — 0,06 кГр [57].

По данным некоторых исследователей, дерево, мел, частицы золота, входящие в состав золоченого декора, не изменяются при облучении дозой 10 кГр [58]. Другие считают, что для полихромной масляной и темперной живописи на дереве, а также инкрустированных на клею предметов, безопасны только дозы от 0,25 до 0,5 кГр [59].

Кожа в результате облучения может размягчаться, снижается температура ее гидротермической усадки и прочность на разрыв [60]. Действие радиации изучали на растворах коллагена, изменения свойств которых наблюдали при облучении дозой от 0,03 до 2 кГр [61]. Коллаген в составе соединительной ткани обладает большей устойчивостью к воздействию радиации, чем его водные экстракты, поэтому кожа и пергамент могут выдерживать большие дозы, чем изолированный коллаген. Дубление в некоторой степени защищает от радиационного повреждения. Поперечные сшивки полипептидных спиралей, образовавшиеся при дублении, ограничивают радиационно-индуцированную структурную дезорганизацию коллагеновых молекул.

Французские ученые полагают, что поскольку вредное воздействие гамма-облучения на бумагу общеизвестно, оно не должно использоваться для дезинфекции книг и графики. Но можно однократно облучить этнографические и археологические предметы из кожи и пергамента, если дезинфекция эффективна при дозе 10 кГр [62]. Другие исследователи считают, что разрушение кожи и пергамента начинается уже при облучении дозами 3 и 5 кГр [63, 64].

Проходя сквозь вещество, интенсивность пучка гамма облучения ослабевает. Для того, чтобы иметь требуемую дозу в менее облучаемых зонах предмета, следует "передозировать" другие зоны. Эта передозировка является минимальной для нетолстых и неплотных предметов. Например, толщина, ослабляющая интенсивность гамма облучения в два раза, у воды равна 11 см, у дерева — 20 см, у свинца — 1,1 см. При проведении обработки нужно учитывать геометрию предмета, источник облучения, а также плотность обрабатываемого вещества. Облучение не обеспечивает защиты от повторного заражения обработанных предметов микроорганизмами и насекомыми.

2. Ультрафиолетовое облучение

Ультрафиолетовое облучение имеет более низкую энергию, чем гамма и рентгеновское, и проникновение его ограничено. УФ-лучи оказывают фотохимическое действие, вызывая возбуждение электронов и последующий разрыв химических связей. Фотоокисление негативно действует на биополимеры. В зависимости от поглощенной дозы эти изменения становятся необратимыми, и наступает гибель микроорганизмов.

УФ-облучение разрушает органические материалы, поэтому в музейной практике известно его использование в основном для дезинфекции воздуха, музейного оборудования, для обработки поверхности штукатурки без красочного слоя в памятниках архитектуры и других неорганических материалов. Наилучшие результаты по бактерицидному и фунгицидному действию дают УФ-лучи, 90% излучения которых приходится на полосу 254 нм.

3. Микроволновое излучение

Микроволны обладают энергией от 10^{-6} до 10^{-4} эв и имеют частоту от 500 до 50000 МГц с длиной волны от 1 м до нескольких мм. Действие микроволн отличается от излучения высокой энергии. Различают два механизма преобразования энергии микроволн в тепловую. Первый — электропроводность. В проводниках под действием микроволнового излучения заряды плюс и минус перемещаются в противоположном направлении; трение, возникающее при перемещении молекул, вызывает нагрев. Второй — диэлектрический эффект. Материалы с полярными группами или с достаточно высоким влагосодержанием поглощают энергию

излучения, которая преобразуется в колебания внутри молекул, приводящие к образованию тепла. Диэлектрические потери тем больше, чем меньше межмолекулярные расстояния, поэтому потери больше в плотных веществах (жидкости) и слабее в газах и твердых веществах, так как в последних молекулы фиксированы химическими связями.

Микроволновый нагрев характеризуется тремя особенностями: 1. Обратный температурный градиент в диэлектриках, энергия легче выделяется с поверхности, чем из глубины, поэтому температура в толще обрабатываемого материала выше. 2. Длина волны 12,2 см находится в том же масштабе, что и обрабатываемый объем, отсюда высокая энергетическая отдача. 3. Молекулы воды ориентируются в электрическом поле в зависимости от степени их ассоциации друг с другом и связей с субстратом, движение молекул воды, структурно связанных в бумаге, древесине, ограничено, диэлектрические потери невелики, тогда как для свободной воды потери значительны.

Недостатком микроволновой обработки является то, что глубина проникновения микроволн в обрабатываемый материал ограничена, недопустимо присутствие металлов, так как образование при этом большого количества тепла может вызвать обугливание или загорание. Применение микроволн для деконтаминации микроорганизмами пищевых продуктов известно уже давно. В области консервации микроволны для сушки книг впервые были применены в Варшавской центральной лаборатории консервации в 1947 г. Первые попытки были неудачны, так как многие книги были повреждены в результате теплового воздействия. Тогда же было выявлено фунгицидное действие микроволнового излучения. В начале 1960-х гг. в Ленинграде (Санкт-Петербурге) в библиотеке Академии наук была установлена камера, в которой использовались токи высокой частоты (микроволны) для сушки и одновременной дезинфекции книг и документов на бумаге. При эксплуатации камеры также были случаи термического повреждения обрабатываемых предметов [65,66]. Тепловой эффект, вызываемый микроволнами, при одной и той же частоте излучения и напряженности электрического поля зависит от вида обрабатываемого материала, толщины и степени его увлажнения, поэтому в толще обрабатываемых материалов, особенно плотно упакованных, температура может существенно различаться в разных точках. Локальный подъем температуры сверх допустимых пределов приводит к термическому повреждению различных материалов.

В 1986 г. во Франции была создана микроволновая установка для сушки плоских документов, графики и тканей, в которой обрабатываемые предметы располагаются на конвейере, движущемся возвратно-поступательно в микроволновом поле с определенной скоростью. Два генератора с магнетотроном в 2450 МГц и мощностью, регулируемой от 0 до 800 Вт, преобразуют электрическую энергию в энергию микроволн и питают два плоских аппликатора, между которыми проходит ленточный конвейер с обрабатываемыми материалами. На этой установке в Национальном научно-исследовательском центре консервации графических документов Франции были определены условия обработки в микроволновом поле, при которых погибают споры и мицелий микроскопических грибов на зараженных документах и произведениях искусства. Проведенное исследование показало, что на эффективность обработки, помимо времени экспозиции, существенное влияние оказывает толщина стопки обрабатываемых материалов. Было установлено, что 100%-ная гибель спор и мицелия культур (28 штаммов грибов, относящихся к 28 видам) при скорости конвейера 4 м/сек, средней мощности 400 Вт и частоте микроволн 2450 МГц при экспозиции в микроволновом поле 5 минут 30 секунд достигалась в стопках, состоящих не менее, чем из 12 листов, при этом температура внутри них изменялась от 500 до 550°C. В связках с большим количеством листов и при более длительной экспозиции наряду со стерилизующим действием отмечалось небольшое пожелтение бумаги. Работы по изучению возможности использования микроволн для одновременной сушки и дезинфекции документов, книг и графики продолжаются [67].

Главный фактор возможного повреждения обработанных микроволнами материалов — тепловое воздействие. Облучение микроволнами с частотой 2450 МГц в течение 3 минут не вызывает изменений окрашенных шерстяных волокон, 4-х минутная экспозиция уже приводит к незначительному изменению цвета природных и кислых красителей шерсти. При обработке в микроволновом поле высокой напряженности дерево может обугливаться и возгораться. От чрезмерного нагрева повреждаются плотно упакованные материалы. Существует опасность размягчения клеев и испарения смол.

4. Действие низких температур

Снижение температуры замедляет жизненные процессы, которые протекают в живых организмах. Вследствие этого угнетается их активность и рост. Большинство видов микроскопических гри-

бов не могут развиваться при температуре ниже 5°C , за исключением некоторых психрофильных видов, входящих в состав родов *Cladosporium*, *Fusarium*, *Phialophora* и некоторых других. Минимальные температуры, при которых, по мнению ряда исследователей, возможен метаболизм этих видов, достигают -5°C -7°C , однако, активность обменных процессов даже у психрофилов при экстремальных температурах ограничена. Низкие температуры могут вызывать гибель вегетативных клеток микроскопических грибов, но споры сохраняют жизнеспособность длительное время и не могут быть уничтожены этим методом. Торможение прорастания спор и метаболизма микроскопических грибов холодом нашло применение как способ предупреждения биоповреждений музейных и библиотечных коллекций, пострадавших в результате аварий и стихийных бедствий.

В последнее время в разных странах поврежденные водой музейные коллекции и документов сначала замораживают, а затем сушат в вакуумной камере. В отличие от тепловых обработок такой способ обеспечивает минимальное повреждение экспонатов. Эта технология не является новой, но применяется сравнительно недавно. Чтобы избежать заражения коллекций плесневыми грибами, а также деформации предметов, намокших вследствие аварий или стихийных бедствий, их помещают в холодильники с температурой около -18°C , затем сушат в вакуумных камерах. Сушка вакуумом через замораживание происходит посредством сублимации льда в пар, минуя жидкую фазу. Для удаления влаги необходимо, чтобы давление паров вода/лед было ниже 4,5 торр (1 торр = 1 мм рт.ст.). Время сушки зависит от степени обводненности пострадавших предметов; при этом необходим контроль влагосодержания, чтобы избежать пересушивания. Эта технология распространена в США, использовалась Венской Национальной библиотекой, применялась для ликвидации последствий повреждения водой книг и графических документов в библиотеке Академии наук в Санкт-Петербурге и намокших книг в Музее истории и реконструкции Москвы.

Главным преимуществом сушки вымораживанием является то, что вода сублимируется из льда в пар. При этом набухание материалов и повреждение их водой минимальны, и поэтому даже книги и документы на мелованной бумаге после высушивания не слипаются, уменьшается усадка кожи и других материалов. Из исследований свойств материалов при низких температурах известно, что эластичность и максимальная ударная прочность дерева возрастают, особенно при высоких значениях влагосодержа-

ния. Древесина не становится хрупкой до тех пор, пока температура не опускается значительно ниже -20°C . Среди клеев природного происхождения только у казеина прочность на отрыв клеевого шва снижалась на 10% под действием низких температур. Возрастает прочность текстиля и волокон; нежелательных воздействий на свойства этих материалов низкие температуры не оказывают. Единственные материалы, которые становятся хрупкими и ломкими, — это поливинилхлоридные соединения и поперечношитые эпоксидные смолы.

Фумигация

Фумигация — метод уничтожения насекомых и грибов в объектах посредством выдерживания их в воздухонепроницаемой камере с токсичным газом. В зависимости от свойств, концентрации, времени экспозиции, температуры, относительной влажности в камере и давления газ может оказывать инсектицидное или фунгицидное и бактерицидное действие. После обработки газ разбавляется или инактивируется и выбрасывается в атмосферу. В более совершенных конструкциях камер обработанный газ может конденсироваться и использоваться повторно. Первые сведения о фумигации документов относятся к концу XVII века, когда письма из местностей с эпидемией чумы окуривали можжевельником, хлором или сернистым газом.

Главное преимущество фумигации перед дезинфицирующими жидкостями состоит в том, что газы проникают в материал глубже, чем жидкости. Скорость диффузии фумиганта в пористые обрабатываемые материалы тем больше, чем меньше его молекулярный вес и упругость паров. Например, пары синильной кислоты — высокоэффективного инсектицидного средства — обладают большой скоростью диффузии, так как ее молекулярный вес равен 27, а упругость паров при 25°C — 739 мм (по условной шкале силы проникания по Галлю синильная кислота имеет максимальное значение 100). Формальдегид — молекулярный вес 30, упругость паров при 25°C 1,5 мм — обладает лишь поверхностным действием. Окись этилена — молекулярный вес 44, упругость паров при 20°C 1096 мм — хорошо диффундирует в материалы (сила проникания 78 условных единиц), уступая лишь синильной кислоте среди фумигантов, используемых в музейной, архивной и библиотечной практике. При пониженном давлении проникание паров и газов лучше, и более кратковременная экспозиция достаточна для обработки.

Фумигация дает возможность обработки большого количества материала одновременно. Материал может обрабатываться в упаковке, если упаковочный материал проницаем для газа. Недостатком фумигации является токсичность газов для окружающей среды и людей, работающих с фумигированными материалами. Одна из проблем применения газов для обработки музейных и библиотечных коллекций — остаточные их количества, которые, несмотря на аэрацию, остаются в материале после обработки. Для фунгицидной обработки памятников культуры используется небольшое количество веществ в газо-или парообразном состоянии, каждое из них имеет свои достоинства и недостатки.

1. Окись этилена

Окись этилена (ОЭ), C_2H_4O — самое низкомолекулярное, высоко реакционноспособное эпоксидное соединение. Это токсичный, воспламеняющийся газ с большой проникающей способностью. Он эффективен в отношении бактерий, грибов и насекомых на всех стадиях развития. Используемые бактерицидные концентрации газа варьируют от 250 г/м^3 , экспозиция 48 часов или 500 г/м^3 , экспозиция 24 часа до 800 г/м^3 , экспозиция 3 часа. ОЭ может быть использована либо в чистом виде, либо в смеси с двуокисью углерода (10% ОЭ и 90% CO_2) или фреона, что делает ее более безопасной и более удобной в обращении. Окись этилена использовалась ранее достаточно широко для дезинфекции книг, документов, архивов и музейных объектов. Фунгицидная обработка живописных произведений, пострадавших от наводнения во Флоренции, проводилась ОЭ (550 г/м^3 , экспозиция 6 часов, температура $20^\circ C$) в камерах французской фирмы “Малле” [68]. В результате многочисленных обработок ОЭ не наблюдалось каких-либо нежелательных действий на обрабатываемые материалы. По мнению некоторых европейских экспертов, во многих случаях нет приемлемой альтернативы фумигации ОЭ. В настоящее время обработка рекомендуется только в случае необходимости и в соответствии со строгими регламентациями.

В последнее время применение ОЭ связано с большими проблемами, так как было показано, что газ обладает канцерогенным действием. Анализ показал, что при начальной концентрации 500 г/м^3 после 10 промывочных циклов концентрация ОЭ внутри ка-

меры была 600-700 вч/млн⁹, что соответствует 1,2 г/м³—1,4 г/м³. После 75 промывочных циклов концентрация ОЭ обычно оставалась выше 4 вч/млн. Достичь уровня 1 вч/млн (стандарт США) можно только в результате очень длительной промывки. Возникает также проблема использования смесей ОЭ с фреоном, так как фреон рассматривается как разрушитель озонового слоя атмосферы.

Материалы, содержащие жиры и белки, такие как кожа, пергамент, мех, шерсть, шелк и некоторые синтетические материалы, а также бумага (особенно влажная) задерживают значительные количества ОЭ. Были определены остаточные количества окиси этилена снаружи и внутри книг, обработанных ОЭ (концентрация 500 г/м³, экспозиция от 15 до 20 часов). При экспозиции 15 часов остаточное количество ОЭ менялось от 10 до 30 мг/кг, а при экспозиции 24 часа — от 30 до 70 мг/кг соответственно снаружи и внутри книг. Поэтому существует вероятность, что концентрация ОЭ вблизи обработанного материала может значительно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК) и создавать угрозу здоровью работающих в фондах людей. Количество задержанной материалом ОЭ зависит от коэффициента его адсорбции и коэффициента диффузии газа, а также от температуры.

При хороших, как правило, практических результатах обработки ОЭ (отсутствии видимых изменений обработанных предметов) существует проблема взаимодействия ее с некоторыми соединениями. Гидролиз эпоксидного кольца ОЭ может происходить и в кислых, и в щелочных условиях, в результате чего получается этиленгликоль. Во влажных обработанных материалах, содержащих хлорид-ионы, обнаружен токсичный этиленхлоргидрин. При обработке поливинилхлоридных материалов образуется высокотоксичный 2-хлорэтанол.

В результате фумигации ОЭ может происходить алкилирование свободных аминогрупп в аминокислотах и белках. Свободные гидроксильные и карбонильные группы в белках и целлюлозе могут реагировать с ОЭ, образуя эфиры. ОЭ взаимодействует с сульфгидрильными группами белков и других полимеров. SH-связи между молекулами цистеина разрываются, это вызывает изменения структуры кератина — основного компонента шерсти и других природных полимеров. ОЭ инициирует реакцию полиме-

⁹ вч/млн—весовые части фумиганта на миллион весовых частей воздуха.

ризации, которая катализируется в присутствии железа. В некоторых случаях под действием ОЭ могут окисляться медь и бронза.

Проведенные исследования и наблюдения показали, что кожа, пергамент, синтетические материалы, влажная бумага, краски и лаки могут повреждаться в результате обработки ОЭ. Реакция ОЭ с полимерами вызывает изменение химических свойств материалов.

Возможно взаимодействие ОЭ с фунгицидами, которыми были ранее обработаны экспонаты или которые были введены в состав реставрационных материалов. Во Франции в Национальном музее народных традиций и искусства во время продувки воздухом после фумигации ОЭ костюмов, сложенных в картонные коробки, произошло обугливание вещей в одной из коробок вследствие экзотермической реакции между ОЭ и остатками пентахлорфенолята натрия, использованного ранее для фунгицидной обработки тканей. Для уменьшения вероятности экзотермических реакций предложено уменьшить концентрацию ОЭ до 125 г/м^3 , использовать ее в смеси с азотом или фреоном, для продувки вместо воздуха пропускать инертные газы, обрабатываемые предметы не укладывать плотно [69].

В США в последние годы, несмотря на наличие в крупных музеях вакуумных камер разного объема, ОЭ не используется из-за опасности для здоровья людей.

2. Формальдегид

Формальдегид, CH_2O — был открыт в конце XIX в., и вскоре были обнаружены бактерицидные и фунгицидные свойства его растворов и паров. Высокая дезинфекционная способность формальдегида и его относительная безвредность для обрабатываемых материалов явились основанием для широкого внедрения его в практику дезинфекции архивов, библиотек и музеев.

Формальдегид плохо проникает в обрабатываемые материалы, поэтому его используют прежде всего для обработки поверхностей. При обработке парами формальдегида книги нужно ставить на корешок и раскрывать, также по возможности раскрывать и разворачивать музейные предметы.

Эффективная концентрация формальдегида для дезинфекции воздуха и оборудования в помещениях — 4 г/м^3 (есть данные, что достаточно 2 г/м^3) при температуре 20°C и ОВ ниже 70%, время экспозиции не менее четырех часов, начиная со времени полного

испарения формалина или параформальдегида, используемых для получения формальдегида. Формалин — это водный 34-37%-ный раствор формальдегида, стабилизированный метанолом (8-15%-ным). Параформальдегид (параформ), $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{O}-)_n\text{H}$, где $n=8-100$, — полимеризованный формальдегид в твердой форме.

Дезинфекция формальдегидом в камерах библиотечных, архивных материалов и графики практикуется в России с 1930-х годов. Российской государственной библиотекой был разработан следующий режим дезинфекции книг в камере. Формалин используется из расчета 150 мл/м³, время пребывания книг в камере при комнатной температуре 24 часа. При этом необходимо обеспечить развешивание книг, чтобы был свободный доступ дезинфектанта ко всем участкам, поврежденным плесневыми грибами [70]. Государственная публичная библиотека им. Н.Е. Салтыкова-Щедрина в Санкт-Петербурге рекомендовала дезинфекцию книг в вакуумном автоклаве при разрежении 750 мм рт. ст., ОВ 70-85%, температуре 30-45°C и расходе формальдегида не менее 1 г на 1 кг бумаги [71].

Значительно более высокие концентрации формалина, используемые для дезинфекции книг, документов и графики в камере, в сравнении с концентрациями его при дезинфекции воздуха, поверхности стен и оборудования помещений связаны, по-видимому, прежде всего с низкой упругостью его паров и, следовательно, малой скоростью диффузии в волокнисто-пористые обрабатываемые предметы. Различия в количестве формалина, необходимого для эффективной камерной дезинфекции (от 40 до 150 мл на м³), объясняются прежде всего вариациями условий проведения дезинфекции, которые определяют ее эффективность, — временем экспозиции, температурой, ОВ, а также в некоторых случаях неполным испарением формалина, степенью загрузки камеры, физиологическим состоянием спор и мицелия грибов, уровнем зараженности обработанного материала. В вакуумных камерах количество формальдегида, необходимого для эффективной дезинфекции, значительно меньше при прочих равных условиях, так как при частичной эвакуации воздуха облегчается проникновение фумиганта в поры обрабатываемого материала.

Повреждающее действие формальдегида на микроскопические грибы и другие микроорганизмы состоит в алкилировании белков и нуклеиновых кислот. Реакция ускоряется при повышенных температуре и ОВ. Формальдегид реагирует со свободными аминоклассами белков кожи, пергамента, животных клеев и белковых связующих живописи, вследствие чего они становятся жесткими и

могут быстрее разрушаться. Поэтому формальдегид используется только для дезинфекции бумаги, дерева, помещений и оборудования. На металлы он оказывает корродирующее действие.

Формальдегид или растворы формалина ранее широко использовались для дезинфекции в библиотеках, архивах и фондах графики музеев, в том числе и для профилактики биоповреждений в помещениях книгохранилищ и музейных фондов. Однако, появившиеся сведения о его высокой токсичности и канцерогенности привели к тому, что его применение было исключено из числа профилактических мероприятий, а полистная и камерная дезинфекция, а также дезинфекция оборудования и помещений проводится очень ограниченно и по неотложным показаниям.

После дезинфекции формальдегид нейтрализуется аммиаком. Во время обработки часть формальдегида может конденсироваться и полимеризоваться на обрабатываемых поверхностях. Полимеризация формальдегида — обратимая реакция, поэтому после окончания дезинфекции помещения, нейтрализации и тщательного проветривания небольшое количество формальдегида может оказаться в воздухе вследствие выделения его с обработанных поверхностей при реакции деполимеризации. Как альтернатива дезинфекции формальдегидом помещений (без экспонатов), может быть использовано УФ-облучение с помощью бактерицидных ламп.

Известно использование формальдегида в виде аэрозоля, который получают путем пропускания формалина через специальные распылители с подогревом или без него, иногда с добавкой поверхностно-активных веществ для дезинфекции библиотечных фондов, пострадавших от намокания (исключая рукописи на пергаменте и книги в пергаментных и кожаных переплетах). Этим методом проводилась дезинфекция фондов библиотеки Российской академии наук в Санкт-Петербурге, пострадавших в результате тушения пожара водой¹⁰ [72, 73]. При такой обработке не требуется полной герметизации помещений и дополнительного увлажнения воздуха. Известно также применение слабых концен-

¹⁰ Без расстановки и раскрытия книг и документов дезинфекция не может быть полностью эффективна, так как формальдегид плохо проникает в толщу материалов. Неэффективность этого метода была выявлена при обработке фондов Исторической библиотеки и некоторых архивов, зараженных плесневыми грибами вследствие нарушения условий хранения.

траций формальдегида в виде паров и аэрозолей для обработки пещер и погребальных камер с росписями.

В музейной практике формальдегид рекомендовался для дезинфекции графики, коллекции которой очень уязвимы с точки зрения повреждения плесневыми грибами. Описания процесса дезинфекции графики парами формальдегида в герметизированном объеме (испарение формальдегида достигается в результате реакции между формалином (40 мл) и перманганатом калия (10 г) из расчета на 1 м³), а также способа ее дезинфекции с использованием листов фильтровальной бумаги, увлажненной 5%-ным водно-спиртовым раствором формальдегида (пропитанные фунгицидом листы помещаются между зараженными листами графики), были включены в инструкции Министерства культуры для хранителей музеев (1984 г.). Однако, следует отметить, что обработка формальдегидом затрудняет или делает невозможным удаление пигментных пятен на бумаге, следов жизнедеятельности грибов в процессе реставрации произведений. Формальдегид, по-видимому, действует как сшивающий агент для сложных органических молекул пигментов грибов, придавая тем самым им дополнительную устойчивость к окислительным воздействиям. Удаление пигментных пятен на графике в реставрационных мастерских чаще всего проводится растворами хлорамина, обладающими отбеливающим и дезинфицирующим действием, поэтому перед реставрацией не требуется специальной биоцидной обработки зараженных произведений. В том случае, если в хранилище есть графика со следами повреждения плесневыми грибами, необходимо провести микологический анализ с целью проверки жизнеспособности клеток грибов и только по результатам анализа принимать решения об обработке или отказе от нее с учетом всех обстоятельств.

В последних публикациях американских специалистов по камерной дезинфекции памятников культуры формальдегид даже не рассматривается как один из возможных фумигантов для этих целей. Французские специалисты в последнее время считают недопустимым использование этого соединения из-за его токсичности для людей. Однако, ряд исследователей допускают применение формальдегида для дезинфекции помещений. Как уже отмечалось выше, у нас в библиотеках и архивах до сих пор используется формальдегид в случаях крайней необходимости, что связано с одной стороны с его относительной безвредностью для документов на бумажной основе, графики и произведений из неорганических материалов, а с другой стороны — отсутствием альтернативной обработки, отвечающей всем предъявляемым требовани-

ям. В медицинской практике дезинфектантам из класса альдегидов, в которую входит формальдегид, сейчас большее предпочтение отдается глутаровому альдегиду.

3. Тимол

Тимол (2-изопропил-5-метилфенол), $C_{10}H_{14}O$ — относится к фенольным соединениям. Используется в виде растворов в органических растворителях и паров, плохо растворим в воде. Пары получают сублимацией кристаллов при небольшом нагреве. Как фунгицид тимол значительно уступает формальдегиду. Тимол с начала века широко применялся в музеях, архивах и библиотеках. Он используется и в настоящее время.

В классической работе Г.Д. Плендерлиса рекомендовалось 57 г тимола на 1 м^3 камеры, испарение его проводилось с помощью электролампы, зараженные материалы выдерживали в течение двух недель при умеренном подогреве в течение двух часов ежедневно [74]. Позднее польские и французские исследователи подвергли сомнению эффективность этого режима дезинфекции. Однако, в публикациях английских и голландских биологов-консерваторов середины 1980-х годов сообщалось, что достичь фунгицидного эффекта можно, испарив 20 г тимола на 1 м^3 камеры и выдержав обрабатываемые предметы в ней в течение 3-х суток. Как уже указывалось, эффективность фунгицидной обработки зависит от многих причин, и поэтому, особенно в случае использования таких слабых фунгицидов как тимол, необходим микологический контроль ее качества.

Пары тимола имеют невысокую проникающую способность, поэтому, если в камере обрабатываются книги, они должны быть раскрыты, другие предметы — расположены свободно. Кроме того, необходимо дополнительно установить в камере вентилятор.

В случае необходимости фунгицидной обработки культурных ценностей надо сбалансировать ее эффективность с возможными негативными воздействиями на обрабатываемые материалы и безопасностью для людей. В Англии осторожная позиция консерваторов в музеях и архивистов по отношению к музейным и архивным фондам привела к тому, что относительно слабый фунгицид тимол оказался одним из наиболее широко используемых. Тем более, что он считается некоторыми реставраторами мало токсичным. Это мнение основывается на его использовании в качестве антисептика в некоторых лекарствах.

Для дезинфекции рукописей с миниатюрами, станковой живописи на холсте, а также небольших коллекций применяются прокладки из фильтровальной бумаги, пропитанные раствором тимола. Листы фильтровальной бумаги помещают ненадолго в 5%-ный спиртовой раствор тимола. После того, как избыток раствора тимола стечет, листы слегка подсушивают под тягой и упаковывают вместе с обрабатываемым произведением. Иногда листы, пропитанные раствором тимола, помещают между двумя листами чистой фильтровальной бумаги и только после этого кладут сверху и снизу обрабатываемого документа. В случае дезинфекции живописи дезинфицирующие прокладки могут контактировать только с оборотом. Упаковочный материал должен быть плотным, многослойным. Листы фильтровальной бумаги извлекают спустя две недели или месяц в зависимости от степени зараженности материалов и других условий.

Тимолом обрабатывают кожу, пергамент, станковую живопись, материалы, которые нельзя подвергать формалиновой дезинфекции. Однако, следует иметь в виду, что тимол размягчает масляные краски, лаки, некоторые пластмассы (особенно плексиглас, который становится липким), синтетические клеи. Он также воздействует на некоторые виды чернил, используемых в литографии, поэтому при его применении необходимы некоторые меры предосторожности. Известно применение растворов тимола для дезинфекции настенных росписей.

Альтернативой тимола иногда называют ортофенилфенол и его натриевую соль. Ортофенилфенол и тимол относятся к одному классу химических соединений. Как фунгицид ортофенилфенол более эффективен, чем тимол. Он широко использовался для обработки книг и документов, пострадавших от наводнения во Флоренции. В то же время он недостаточно летуч, чтобы служить эффективным фумигантом. В качестве прокладок для зараженных книг и документов рекомендуется использовать листы фильтровальной бумаги, пропитанные 5%-ным спиртовым раствором ортофенилфенола или 5%-ным водным раствором его натриевой соли. Высушенные прокладки размещают в книге между страницами так, чтобы между соседними прокладками было несколько страниц (примерно 3 мм толщиной). Книгу помещают в пластиковый пакет и оставляют в нем по крайней мере на месяц, после чего прокладки удаляют. Прокладки значительно увеличивают толщину блока, поэтому во время обработки книгу не следует плотно закрывать.

4. Другие газы или пары

Окись пропилена (ОП), C_3H_6O — газ, близкий по своим свойствам окиси этилена. Как и ОЭ, он используется в медицине и пищевой промышленности. Молекулярная масса ОП — 58. Он обладает меньшей биологической активностью, чем ОЭ. Более удобен в работе, так как его хранение и транспортировка проще, и он менее токсичен для персонала.

Фунгицидная активность ОП исследовалась на зараженных рукописях и других архивных материалах в биологической лаборатории ГосНИИР. Исследования проводили в вакуумных камерах при температуре $20^{\circ}C$. Было установлено, что для свободно расположенных в камере материалов, зараженных грибами, эффективной была обработка ОП в концентрации 200 г/м^3 в течение 20 часов, или в течение 2 часов при концентрации ОП 800 г/м^3 . Чтобы провести фунгицидную обработку плотно упакованных архивных материалов, необходимо выдерживать их в течение 24 часов при концентрации ОП 1000 г/м^3 . Начиная с концентрации 800 г/м^3 ОП вызывает изменение цвета нестойких органических красителей. В том случае, если рукописные материалы инфицировались плесневыми грибами искусственно (использовали культуры *Aspergillus versicolor* и *Penicillium chrysogenum*) и при этом создавалась большая споровая нагрузка на них (что сопутствует только тяжелым аварийным ситуациям), 100%-ная эффективность дезинфекции для свободно расположенных в камере сухих материалов обеспечивалась при концентрации ОП 400 г/м^3 в течение 20 часов. Для влажных материалов было достаточно меньшей концентрации ОП.

Предварительные исследования влияния ОП на органические красители и физико-механические свойства некоторых материалов показали, что жесткие режимы обработки вызывают негативные изменения, прежде всего нестойких органических красителей, поэтому их использование нежелательно. Режим 400 г/м^3 в течение 20 часов следует, по-видимому, считать предельно допустимым. Эти данные по ОП согласуются с результатами исследования влияния ОЭ на обрабатываемые материалы, полученными в разных лабораториях. ОЭ в концентрации 500 г/м^3 при экспозиции 24 часа не вызывает изменений материалов, используемых в миниатюрной живописи. До и после старения в климатической камере отмечено лишь уменьшение адгезивных свойств казеина и яичного белка. Более жесткие режимы вызывают изменения свойств не только белковых связующих, но и других материалов, таких как бумага, кожа и пергамент.

Озон, O_3 — токсичный газ, предлагался для дезинфекции графики, рукописей на бумаге и пергаменте и других документов со следами повреждения плесневыми грибами, с одновременным отбеливанием пигментных пятен. Камера для обработки рукописей озоном была запатентована в Великобритании в 1980-е годы. Однако широкого распространения этот способ не получил. Озон обладает сильным окислительным действием, по-видимому, даже превосходящим действие растворов хлорамина или перекиси водорода, используемых в реставрационной практике для этих целей.

Бромистый метил, CH_3Br — известный в музейной практике фумигант, высоко эффективный инсектицид. Фунгицидное же действие оказывает только в больших концентрациях. Добавка углекислого газа к бромистому метилу позволяет увеличить эффективность фунгицидной обработки, т.е. использовать бромистый метил в более низких концентрациях. Но все-таки они остаются достаточно высокими, что создает проблему остаточных количеств этого газа в обработанных материалах.

Пары парадихлорбензола, другого известного инсектицида, также обладают фунгицидным действием в больших концентрациях и при длительных экспозициях, например, в случае камерной обработки книг и деревянных предметов парами парадихлорбензола для уничтожения точильщиков.

Некоторые эфирные масла, природные соединения с широким спектром антимикробного действия, оказывают фунгицидное действие и в отношении плесневых грибов. Упругость их паров позволяет использовать их в качестве фумигантов. В биологической лаборатории ГосНИИР изучается возможность их применения, а также других соединений из класса терпенов и терпеноидов.

5. Контролируемая газовая среда

С помощью мембранной технологии, обеспечивающей селективную сорбцию газов, или используя специальные адсорбенты, внутри замкнутых объемов можно создать газовую среду, не содержащую вредных примесей, обогащенную азотом и с низким содержанием O_2 . Такая газовая среда при оптимальных уровнях $ОВ$ и температуры благоприятна для сохранения уникальных предметов. Что касается возможности использования лимита кислорода для борьбы с плесневыми грибами, то было показано, что метаболизм аэробных мицелиальных грибов полностью останавливается при снижении содержания кислорода до 0,5%.

ливается только при концентрации O_2 , составляющей десятые доли процента (0,1–0,2%). Однако, жизнеспособные споры грибов в этих условиях могут сохраняться долго. Исследования свойств материалов в витринах с контролируемой газовой средой показали, что в процессе длительного хранения нежелательно снижение концентрации O_2 ниже 1–2%. Главным фактором, регулирующим рост грибов в этих условиях, является ОВ, которая в витринах с контролируемой газовой средой поддерживается на заданном уровне. Если экспонаты были перед помещением в такую витрину подвергнуты антимикробной обработке, реконтаминация их клетками микроорганизмов в витрине исключается, так как мембраны задерживают пыль и клетки микроорганизмов, содержащихся в воздухе.

Жесткий лимит кислорода (на уровне десятых долей процента) используется для контроля роста грибов на влажных археологических находках или на экспедиционных этнографических материалах, но только для кратковременного хранения на период транспортировки и предконсервационной обработки. Находки помещают в пластиковые мешки, в которых с помощью кислородпоглощающих веществ создают условия, препятствующие метаболизму аэробных мицелиальных грибов.

Твердые вещества и жидкости, используемые в качестве биоцидов

1. Неорганические соединения

Борная кислота и неорганические бораты. Борная кислота, H_3BO_3 ($LD_{50}=3000$ мг/кг), и бура (натрия тетрабората декагидрат), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ($LD_{50}=4500-6000$ мг/кг) используются в виде 3-5%-ных водных растворов в соотношении 1:1 или 3:2 для защиты деревянных конструкций в интерьерах (препараты ББ 11 и ББ 32), обладают антипиренными свойствами, хорошо проникают в дерево, малотоксичны. Они недостаточно устойчивы к вымыванию, поэтому для защиты дерева на открытом воздухе их применяют в сочетании с другими веществами, с которыми они образуют устойчивые комплексы. На поверхности обработанного этими препаратами дерева в некоторых случаях появляются очаги плесневых грибов. Обладая хорошей биологической активностью против дереворазрушающих грибов, они недостаточно эффективны против плесневых грибов. Это связано, по-видимому, с тем, что в результате диффузии эти вещества распределяются в более

глубоких слоях дерева, а количество их, оставшееся на поверхности и в приповерхностном слое недостаточно для ингибирования развития плесневых грибов. В соотношении 7:3 борная кислота и бура применялись при обработке полиэтиленгликолями мокрого археологического дерева. Для защиты желтково-водной эмульсии в 1960-х годах рекомендовалось использовать смесь этих веществ в соотношении 2:1 в концентрации 2-3% к весу желтка.

Известно применение для ингибирования роста водорослей, цианобактерий, лишайников на памятниках культуры из камня препарата Полибор, активным ингредиентом которого является другой неорганический борат — натрия октоборат тетрагидрат ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в виде 5%-ного раствора. Он также обладает гербицидной активностью. Полибор — высоко эффективный биоцид, ингибирующее действие его проявляется не сразу, но зато оно достаточно устойчиво. Имеются данные, что этот препарат обеспечивает защиту камня от повторного обрастания на несколько лет. Полибор производится американской компанией Боракс.

Активным ингредиентом препарата Эрлит для защиты древесины от биповреждений является тетрафторборат аммония, $\text{NH}_4[\text{BF}_4]$ (20%). В его состав входят также сульфат меди $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (28%), бихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28%). Компоненты растворяются в растворе NH_4OH , в пересчете на аммиак 24%. Эрлит в процессе высыхания фиксируется на волокнах древесины. Он трудно вымываем, поэтому может применяться для обработки внутренних и внешних деревянных конструкций. Эрлит значительно менее токсичен, чем составы для защиты древесины, в которые входят хлорированные фенолы.

Натрий фтористый, NaF (ПДК $2\text{мг}/\text{м}^3$) — в концентрации 1% используется для защиты мучного клея, применяемого в реставрации графических произведений (Вильнюсский реставрационный центр), токсичен. В чистом виде и в составе различных композиций он широко известен как консервант древесины. В некоторых случаях фторид натрия применяется в сочетании с соединениями бора. Один из биоцидных составов для внутренних деревянных конструкций: борная кислота — 25%, фторид натрия — 50%, сода кальцинированная — 25% (% по массе). В начале 1960-х гг. рекомендовался для защиты желтковой эмульсии. Для предупреждения роста грибов на штукатурке и других строительных материалах вследствие протечек и аварий в фондохранилищах библиотек и архивов предлагалась обработка стен 5%-ными растворами или взвешями натрия фтористого или натрия кремнефтористого. Сведения о применении натрия фтористого для защиты строительных

материалов от биоповреждений противоречивы, так как предполагается, что в составе строительных материалов натрий фтористый превращается в малорастворимый кальций фтористый, биологическая активность которого намного ниже.

Кремнефторид натрия, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (ПДК $1,0 \text{ мг/м}^3$), растворим менее, чем натрий фтористый, но значительно больше, чем кальций фтористый. Известен как консервант древесины и кож в процессе их производства. В реставрационной практике кремнефторид натрия или кремнефторид цинка и кремнефторид магния рекомендовались для защиты каменной скульптуры от биообрастания. Фторсиликаты на поверхности карбонатных пород камня местами образовывали плотные корочки, которые обесцвечивали поверхность камня и растрескивались. На граните они обеспечивали защиту камня от повторной реколонизации лишайниками на 5 лет без видимых побочных эффектов.

Медный купорос, сульфат меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в виде 5%-ного раствора применяется как биоцидное средство при ликвидации последствий протечек, для обработки строительных материалов в экспозиционных залах и фондохранилищах. Добавляется в воду (0,0001%), циркулирующую в фонтанах для ингибирования роста водорослей.

Перекись водорода (пероксид водорода), H_2O_2 , используется как дезинфицирующее средство для памятников из камня карбонатных пород (известняков и белого мрамора). В 5%-ной концентрации перекись водорода вызывает гибель клеток микроорганизмов, водорослей, лишайников. При большом количестве бионаслоений на камне используют повторные обработки или более концентрированные растворы перекиси. Применение перекиси водорода может дать локальный эффект побеления камня, так как происходит окисление органических веществ, придававших окраску камню. Поэтому при расчистке не следует подвергать камень продолжительному воздействию растворов перекиси водорода. В процессе реставрации графики для удаления пятен плесневых грибов с бумаги используют перекись водорода 3%-ной концентрации в сочетании с аммиаком той же концентрации, при этом одновременно происходит отбеливание бумаги и ее антимикробная обработка. Дезинфицирующим действием обладают и другие отбеливатели, используемые при реставрации произведений графики: хлорамин Б, 0,25%-ный раствор перманганата калия в сочетании с 5%-ным раствором щавелевой кислоты (только для бумаги, не содержащей древесной массы).

Гипохлорит натрия, NaClO , применяется для хлорирования воды в фонтанах с целью ингибирования роста водорослей и других микроорганизмов в концентрации 2-3·10⁻⁴%. В Италии он рекомендован для включения в перечень продуктов для очистки камня от водорослей и лишайников в концентрации 2-7% по активному хлору. Нежелательно его использование в концентрациях, превышающих рекомендуемые, так как обладая сильным окисляющим действием, он может вызвать локальное осветление камня или последующее пожелтение обработанных участков. Предполагается, что среди других биоцидов на основе активного хлора он обладает наименьшим повреждающим действием. Сильное отбеливающее действие гипохлорита натрия и гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ограничивает область их применения неокрашенными карбонатными породами камня.

Аммиак, NH_3 , в виде 2,5%-ного раствора используют для размягчения наслоений лишайников и водорослей, чтобы облегчить процесс их удаления. 10%-ный раствор аммиака обладает слабым биоцидным действием. Использоваться должен с осторожностью, так как гидроокись аммония (сильно щелочной раствор) вызывает изменение цвета камня, содержащего оксид железа, и не может быть использован на породах камня с глинистым вяжущим (некоторые виды песчаников). При расчистках с использованием аммиака может также измениться цвет гранита.

2. Элементарорганические соединения

Соединения ртути

Фенилмеркурацетат (фенилацетат ртути, церезан, Асепт Х31), $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCOONH}_2$, ЛД₅₀=24 мг/кг, — высокотоксичное соединение, растворим в спирте, ацетоне, бензоле, эффективный фунгицид. Это соединение широко использовалось в необрастающих покрытиях для деталей оптических систем, для древесины, металлов, для защиты текстиля, бумаги. Он использовался в различных условиях эксплуатации — в водной среде, в тропиках, в почве, но сейчас его применение ограничено в силу высокой токсичности для человека и опасности загрязнения окружающей среды. Кроме того органические соединения ртути коррозионно активны по отношению к цветным металлам.

В 1970-х гг. фенилацетат ртути в концентрации 0,01% в сочетании с параклорметакрезолом в концентрации 0,3% в смеси растворителей (скипидар и ацетон 2:1) рекомендовался после проведения проверки в отношении возможных негативных воздействий на живописные материалы для обработки станковой масляной живописи на холсте, темперной живописи на деревянных основаниях, икон, полихромной скульптуры и декора с целью дезинфекции и обеспечения длительной защиты от повторного заражения в условиях нестабильного микроклимата. Скипидар в качестве растворителя в данном биоцидном составе используется потому, что он не растворяет лаки, а ацетон ускоряет испарение растворителей. Даже несколько повторных обработок этим составом, по свидетельству польских исследователей, не вызывают нежелательных побочных эффектов [75]. Чтобы достичь хороших результатов при дезинфекции живописи на деревянных основаниях и деревянной полихромной скульптуры, в некоторых случаях необходимы двух-трехкратное нанесение препарата. Для настенной живописи рекомендовался тот же состав, но в спиртовом растворе. Обработка должна была проводиться методом опрыскивания трехкратно с интервалом в 3-7 дней.

Зараженные грибами пастели и акварели предлагалось обрабатывать следующим образом. Экспонат помещается между двумя листами фильтровальной бумаги в размер обрабатываемого произведения, пропитанными до насыщения 1%-ным раствором фенилртутного ацетата в этиловом спирте и подсушенными почти до сухого состояния. Чтобы пастели с шелушащимся красочным слоем не соприкасались с фильтровальной бумагой, можно использовать специально изготовленные картонные рамки. Произведение между дезинфицирующими листами упаковывается в полиэтиленовый пакет, который запечатывается. При температуре 40°C время, необходимое для достижения дезинфицирующего эффекта, по данным польских микробиологов, — 3 дня. Было исследовано воздействие паров фенилртутного ацетата на бумагу, на 56 акварельных красок и на 96 пастелей. Никаких изменений оттенков красок или их более глубокого проникновения в бумагу в результате обработки в парах фунгицида не наблюдалось. Обработанные таким образом пастели и акварели были длительное время устойчивы к микробиологическим атакам [75].

Известно использование этого состава для обработки настенной живописи и штукатурки, поврежденных микроскопическими грибами, на одном из сводов Кентерберийского собора в Англии

в середине 1980-х гг. О каких-либо негативных последствиях в результате этой биоцидной обработки позднее не сообщалось [76].

(Фенилмеркуртиометил) триметоксисилан, $C_6H_5HgSCH_2Si(OCH_3)_3$, МТФ, представляет собой прозрачное бесцветное масло, растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах, опытное производство Иркутского института органической химии. Наличие химически активных метоксигрупп в этом соединении делает его способным образовывать на поверхности различных материалов биоцидный слой, химически связанный с поверхностью материала. Достоинством ртутькремнийорганических соединений является то, что они мало вымываются водой из обработанного ими материала, благодаря чему обеспечивается длительная защита и минимальное загрязнение окружающей среды. Рекомендуются для защиты оптических приборов, текстиля и других волокнистых материалов. В области реставрации и консервации культурных ценностей МТФ испытывался для защиты бумаги от повреждений грибами и скульптуры из камня от развития биообрастателей. Препарат обладает высокой биологической активностью, но не нашел практического применения по причине высокой токсичности и нестабильности его в чистом виде (при хранении препарата в ампулах через короткое время образуется темный осадок) и в растворах, что не давало возможности получить воспроизводимые результаты.

Соединения олова

Трибутилолово оксид, $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$, ТБТО, $LD_{50}=87-100$ мг/кг, представляет собой маслообразную бесцветную жидкость, растворяется в органических растворителях, обладает высокой альгицидной, фунгицидной и бактерицидной активностью, токсичен. Выпускается фирмой Мерк (ТБТО-Мерк), фирмой Викамол Лтд. (Талтокс-Викамол Лтд.), в России Редкинским заводом в Тверской области. Поверхность камня, обработанная этим соединением, приобретает гидрофобные свойства, которые сохраняются в условиях полевых испытаний в течение двух-трех лет. Минимальная фунгицидная концентрация составляет в среднем 0,1 мг/л. Для защиты скульптуры из белого камня от обрастания водорослями и цианобактериями применяются 1,5–2%-ные растворы в толуоле. ТБТО довольно быстро теряет свои защитные свойства в почве и в воде, тогда как на воздухе его защитные свойства сохраняются длительное время. Препарат в сравнении с органическими биоцидами более устойчив к УФ-облучению. Он

применяется для защиты древесины (0,6–0,7 кг на 1 м³), для защиты клеев и полимерных материалов (0,2–1,0% в зависимости от назначения), для защиты текстильных материалов специального назначения (0,1–0,6% от веса ткани в зависимости от условий эксплуатации). Для предотвращения роста водорослей на настенной живописи польскими исследователями было предложено использовать препарат Ластанокс ТА, производимый фирмой Лахема (Чехия), активным ингредиентом которого является трибутилолово оксид. Препарат представляет собой разбавляемую водой устойчивую эмульсию. Для обработки настенной живописи использовали 1%-ные растворы Ластанокса в спирте. Препарат наносился путем распыления трехкратно с интервалом 3–7 дней и обеспечивал длительную эффективную защиту поверхности красочного слоя настенной живописи, штукатурки и камня от развития водорослей и цианобактерий. В настоящее время из-за высокой токсичности ТБТО и препараты на его основе используются ограниченно.

ТБТО в сочетании с четвертичными аммониевыми соединениями (ЧАС). Для удаления и предупреждения развития водорослей, цианобактерий и лишайников на стенах памятников архитектуры и на скульптуре из камня рекомендуется использовать препарат Талтокс 20 (фирма Франк В. Джоэл Лтд.). Поставляется в виде жидкого концентрата, который разводится водой (в 20 раз), в его состав входят ТБТО и ЧАС. Фирма Викамол Лтд. также выпускает препарат, содержащий ТБТО и ЧАС — Талтокс Q или Мурозол 20. Трибутилолово нафтенат в сочетании с ЧАС применяется для защиты от биоповреждений настенной живописи и памятников на открытом воздухе. Эти вещества обладают синергетическим антимикробным действием, так как их токсичное влияние на микробные клетки различно, что повышает качество обработки. Биологическая эффективность этих препаратов высокая, а возможное негативное воздействие, оказываемое ими на материалы памятников, незначительно. Известно применение ТБТО и ЧАС, растворенных в 70%-ном изопропиловом спирте, для подавления роста грибов и предупреждения их развития на потолочных росписях в монастырской церкви периода барокко (Швейцария). Обработка была проведена в конце 1970-х годов с целью временной защиты живописи на период, необходимый для полного выявления и устранения всех микроклиматических условий, способствовавших биоповреждению живописи.

3. Органические соединения

Соединения фенольного типа

Ортофенилфенол (2-оксидифенил), ЛД₅₀=2480 мг/кг (Довисайд 1, Доу Кемикал; Топейн С, Ай Си Ай; Превентол О (Р), Байер) и его натриевая соль, ортофенилфенолят натрия, ЛД₅₀=2500 мг/кг (Довисайд А, Доу Кемикал; Топейн ВС, Ай Си Ай, Мистокс ВФА, Катоманс). Ортофенилфенол плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, ацетоне и других органических растворителях, его натриевая соль значительно больше растворима в воде. Обладает фунгицидной, бактерицидной и слабой альгицидной активностью. Недостаточно эффективен в тяжелых условиях эксплуатации. Среди других биоцидных фенольных соединений эти вещества одни из наименее токсичных. Они широко применялись в процессах реставрации органических материалов (кожи, текстиля, бумаги, дерева). Ортофенилфенол особенно рекомендовался для защиты кожи (путем введения в количестве 1,5–2,5% в смазку), а также текстиля. Прокладки из фильтровальной бумаги, пропитанные растворами ортофенилфенола и его натриевой соли, использовали для дезинфекции книг и документов. Эти вещества добавляли в качестве фунгицидов в природные клеи. Практика применения этих веществ показала, что в области реставрации и консервации музейных ценностей предпочтительнее применение ортофенилфенола, чем его натриевой соли, оказывающей негативное воздействие на текстильные волокна животного происхождения в силу щелочности ее растворов. Ортофенилфенол обладает антиокислительными свойствами. Имеются данные, что он задерживает процессы старения органических материалов, в состав которых он введен, оживляет их цвет и блеск. Известно применение Превентола О (Р) в виде 1%-ного спиртового раствора для антифунгальной обработки музейного текстиля (Центральный институт реставрации в Риме) [44]. Раствор ортофенилфенола в этиловом спирте (лизол) использовался для ингибирования роста лишайников на гранитных валунах с петроглифами.

Пентахлорфенол, ПХФ, С₅С₆ОН, ЛД₅₀=146–175 мг/кг (Довисайд ЕЦ 7, Доу Кемикал) и его натриевая соль, ПХФNa, С₅С₆ONa, ЛД₅₀=180 мг/кг (Довисайд Г, Сантобрит, Монсанто), в прошлом применялись очень широко в процессах консервации и реставрации органических материалов. Эти соединения обладают высокой фунгицидной и инсектицидной активностью. Недостатками их является большая токсичность и негативные воздействия

на обрабатываемые материалы. Вследствие их окислительного действия ускоряется старение бумаги, текстиля, дерева. Эти антисептики оказывают воздействие на некоторые пигменты красочного слоя станковой масляной и темперной живописи. На свету в условиях повышенной влажности хлорированные фенолы могут диссоциировать, отщепляя свободный хлор, который является сильным окислителем, вследствие чего они проявляют коррозионную активность по отношению к обрабатываемым материалам. Учитывая токсичность и воздействие, оказываемое на материалы, их применение должно быть минимально и находиться под жестким контролем. ПХФ и ПХФNa вместе с другими биоцидами в России применялись для биозащиты памятников деревянного зодчества. За рубежом ПХФ входит в состав серии препаратов, известных под общим названием Ксиламон, рекомендуемых для фунгицидной и инсектицидной обработки произведений искусства из дерева и на деревянных основах. Ксиламон фирмы Байер (в качестве растворителя используется уайт-спирит) после проверки в Институте художественного наследия в Брюсселе был рекомендован для инсектицидной и фунгицидной обработки полихромной скульптуры и резных алтарей (с оборота), мебели. Однако в последние годы вследствие возросших требований безопасности персонала и посетителей музеев, а также к уровню загрязнения окружающей среды применение такого рода препаратов ограничено.

В реставрационной практике ВХНРЦ им. И.Э. Грабаря в качестве дезинфицирующих растворов ПХФ и ПХФNa используются ограниченно для икон, сильно зараженных плесневыми грибами (в основном на гипсовых грунтах) и для золоченого декора, также сильно зараженного плесневыми грибами. ПХФNa во многих музеях и реставрационных организациях применяется в качестве биоцида для клеев: осетрового, мездрового и кожных клеев, используемых в процессе реставрации живописных произведений (1% от веса сухого клея), иногда для мучного клея (1% от веса муки).

Неоднократно наблюдалось, что применение ПХФNa в рекомендуемой концентрации 1% от веса сухого клея в условиях, благоприятных для роста микроскопических грибов, в некоторых случаях не может обеспечивать пролонгированную защиту клеевых пленок (для 10%-ного клея концентрация биоцида в готовом растворе клея будет составлять 0,1%, а для менее концентрированных клеев еще меньшую величину). Для надежной защиты клеевых пленок в этих условиях требуется большее содержание

биоцида. В результате проведенных исследований было показано, что природные клеи, содержащие ПХФНа, сильнее желтеют в результате ускоренного старения под действием света, чем контрольные или клеи с другими биоцидами, что связано, как уже было сказано выше, с его окислительным воздействием на природные полимеры. Однако, сколько-нибудь заметного воздействия на материалы памятника находящегося в составе клея биоцида замечено не было.

Парахлорметакрезол (4-хлор-3-крезол, 3-метил-4-хлорфенол), $C_{11}H_7Cl_2O$, $LD_{50}=1800$ мг/кг (Рашиг; Превентол СМК, Байер), растворяется в спирте, ацетоне, скипидаре, плохо в воде, его натриевая соль растворима в воде. Высоко эффективный фунгицидный препарат, обладает хорошими дезинфицирующими свойствами. В Польше применялся в реставрационной практике в чистом виде и в смеси с другими биоцидами для дезинфекции масляной, темперной и настенной живописи, пергамента, пастелей, акварелей, полихромной скульптуры, бумаги, кожи, тканей, аудиовидеоматериалов, воздуха в хранилищах, в качестве консерванта для клеев. Выше описано его применение в сочетании с фенилтрутным ацетатом. После пропитки 10%-ным спиртовым раствором парахлорметакрезола листы фильтровальной бумаги можно использовать в качестве дезинфицирующих прокладок. Исследование воздействия парахлорметакрезола (биоцидных паров или биоцидного раствора) на пигменты красочного слоя живописи не выявило изменений пигментов. При проведении более широких испытаний было обнаружено его негативное воздействие на красочный слой живописи в технике яичной темперы [77]. Натриевая соль парахлорметакрезола рекомендовалась для защиты клеев растительного и животного происхождения в концентрации 0,3-0,5% относительно объема готового клея [78]. Эта биоцидная добавка вызывала небольшое пожелтение клеев. Кроме того, для парахлорметакрезола и его соли нельзя исключить свойственную хлорированным фенолам диссоциацию вследствие воздействия света во влажных условиях с отщеплением свободного хлора. Превентол СМК используется в реставрационной и музейной практике и в настоящее время, известно его применение в одном из итальянских музеев в виде 1%-ного спиртового раствора для фунгицидной обработки музейных тканей (церковное облачение, шелк).

Дихлорофен (2,2'-Диокси-5,5'-дихлордифенилметан), $LD_{50}=1200$ мг/кг (Превентол Г-4, Байер), слабо растворим в этиловом спирте, ацетоне, обладает фунгицидной, бактерицидной активностью,

использовался в процессе консервации и реставрации органических материалов и для защиты клеев. Имеются сведения, что в небольших концентрациях дихлорофен недостаточно эффективен для защиты клеев, а применение его в более высоких концентрациях нежелательно, так как вследствие этого в процессе старения клеевые пленки сильно желтеют, а также изменяются свойства коллоидных растворов и эмульсий природных полимеров. Сведений о применении его в настоящее время в музейной и реставрационной практике нет.

Салициланилид, продукт конденсации салициловой кислоты и анилина, $LD_{50}=5000$ мг/кг, (Ширлан, Ай Си Ай), растворяется в спирте, хлороформе, трудно в воде, обладает хорошей фунгицидной активностью и слабой бактерицидной, применяется для защиты текстильных материалов, бумаги, в производстве пленочных материалов. Мало токсичный биоцид (растворы оказывают раздражающее действие на кожу), но недостаточно стойкий к климатическим воздействиям. Позднее появились данные, что он более токсичен ($LD_{50}=2000$ мг/кг). В музейной практике использовался в процессах обработки мокрого дерева, текстиля и архивных материалов, а также в качестве антисептика для клеев. Сведений о применении его в настоящее время в музейной и реставрационной практике нет.

Нипагин, метиловый эфир параоксibenзойной кислоты, $LD_{50}=1000$ мг/кг, растворяется в спирте, ацетоне, до 2,5 г/л в воде, при 15-ти минутном кипячении растворяется до 5,0 г/л, обладает бактериостатическим и фунгистатическим действием, используется как консервант в парфюмерной промышленности. Выпускается Вязьминским заводом синтетических и душистых веществ (Смоленская область). Чистый нипагин представляет собой порошок светло-серого цвета. В лабораторных условиях, используя его высокую растворимость в спирте и плохую в воде, можно очистить технический нипагин от примесей. После исследования его эффективности в качестве консерванта художественных красок и проведения проверки на отсутствие негативного воздействия на пигменты и связующее (исследовалась палитра казеиново-масляных и гуашевых красок Ленинградского завода художественных красок "Черная речка" и Подольского комбината художественных материалов) он был рекомендован взамен использовавшегося для этих целей фенола. В отличие от летучего фенола нипагин обеспечивал защиту красок не только при хранении в виде паст, но и в виде пленок во влажных условиях. Для защиты художественных гуашевых красок с минеральными пигментами необ-

ходимо было ввести нипагин в количестве 1% от веса краски, с органическими пигментами — 2%, для казеиново-масляной температуры — 1%. Для защиты грунтованных холстов нипагин рекомендовалось вводить в шпихту в количестве 1% к весу холста.

Однако вытеснить фенол нипагину не удалось, так как в заводских условиях из-за плохой растворимости нипагина в воде необходимо было постоянно перемешивать связующее и краски в чанах, чтобы добиться равномерности распределения нипагина в готовых красках и обеспечить защиту связующего в производственном процессе, что создавало дополнительные трудности. Зато нипагин нашел применение в реставрационной практике для защиты мучных клеев, использующихся в процессе реставрации тканей, графики, книг и документов, в концентрации 0,5–1% от объема приготовленного мучного клея. Он значительно менее токсичен и более индифферентен по отношению к клею и материалам памятников, чем применявшийся ранее для этих целей ПХФНа и значительно более эффективен, чем также применявшаяся для этих целей бензойная кислота. Проведенные исследования показали, что нипагин может обеспечить биостойкость клеевых пленок в течение 1–1,5 лет. Отсутствие более длительного эффекта защиты связано, по-видимому, с частичным испарением биоцида (летучесть нипагина составляет 12–13%).

Четвертичные аммониевые соединения

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) — катионно-активные поверхностно-активные дезинфектанты широкого спектра действия, бесцветны, стабильны, обладают моющими свойствами. Недостатки: будучи высоко активны в отношении вегетативных форм микроорганизмов, спорцидны только в высоких концентрациях; их активность зависит от присутствия органического вещества, солей, ионов кальция и магния; они несовместимы с анионно-активными веществами, биоцидное действие зависит от рН среды, они наиболее активны при нейтральных и слабощелочных значениях рН, в кислых средах эффективность их значительно снижается.

Катамин АБ, технический продукт, содержащий 48–49% по массе катионного ПАВ — смеси алкилбензилдиметиламмоний хлоридов $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$, где $n=10-18$. Бесцветная или желтая прозрачная жидкость. Хорошо растворим в воде и полярных органических растворителях. ЛД₅₀ варьирует по разным источникам от 240 до 1000 мг/кг. Обладает бактерицидными,

фунгицидными, альгицидными, лишеноцидными свойствами, гидрофобизатор для глинистых минералов, эмульгатор, но в определенных условиях может быть деэмульгатором. Рекомендован для дезинфекции икон, настенной живописи, камня в виде 2–3%-ных спиртовых растворов, для дезинфекции масляной живописи — 2–3%-ной эмульсии в пинене, как консервант для осетрового и кожного клеев. Добавка катамина АБ в животные клеи вызывает незначительный сдвиг рН клея в щелочную сторону и уменьшает его адгезионные свойства. Катамин АБ и другие ЧАС благодаря их стабильности использовались в реставрационной и музейной практике как дезинфектанты с длительным остаточным действием, но при наличии движения влаги в материалах или высокой влажности воздуха они быстро вымываются, так как хорошо растворимы в воде. Существуют многочисленные зарубежные аналоги катамина АБ, которые используются для борьбы с бактериями, грибами, водорослями и лишайниками, развивающимися на произведениях искусства: алкилдиметилбензиламмоний хлорид (Бензалкониум хлорид) — Превентол Р50, Р80, Р90 — фирма Байер; Гиамин 3500 — фирма Ром и Хаас; Секвартил — фирма Рон Пуленк; Нео Десоген — фирма Сибя-Гейги.

Катапол, 10%-ный комплекс катамина АБ с поли-*N*-винилпирролидоном, менее токсичен и менее эффективен, чем катамин АБ, но обладает более пролонгированным действием, рекомендуется вместо катамина АБ, выпускается опытным производством Института высокомолекулярных соединений в Санкт-Петербурге.

Катапин-бактерицид — технический продукт, содержащий 75% по массе катионного ПАВ — смеси алкилбензилпиридиний хлоридов $[C_nH_{2n+1}(C_6H_4CH_2)N^+C_5H_5]Cl^-$, где $n=6-8$, коричневатое мазеобразное вещество, растворяется в воде, спирте, рекомендовался в качестве химического средства борьбы с микроорганизмами, развивающимися на произведениях искусства, выпускался Киевским опытным заводом ГосНИИ хлорной промышленности. Исследование, проведенное на образцах масляной живописи XX века и на образцах темперной живописи XIX века, показало, что катапин оказывает негативное воздействие на живописные материалы, поэтому распространения в музейной и реставрационной практике этот препарат не получил.

Цетилпиридиний хлорид, ЦПХ, катионное ПАВ, белый порошок, хорошо растворяется в воде, спиртах, также как и катапин оказывает негативное воздействие на материалы масляной и темперной станковой живописи.

Квартолит, хлорид додециламиддиметилбензиламиноуксусной кислоты (препарат ГИПХ 200), относится к хлорбензилатам высших алкиамидов диметиламиноуксусной кислоты, белый порошок, хорошо растворяется в воде, спиртах до концентрации 3%, были получены его растворы в пинене, обладает хорошей фунгицидной активностью, был рекомендован для дезинфекции станковой и настенной живописи и в качестве консерванта для осетрового клея. Выпускался опытным производством Государственного института прикладной химии в Санкт-Петербурге, в настоящее время не производится.

Катамин А, алкилбензилтриэтиламмоний хлорид, мазеобразное вещество, содержит 75% активного вещества. Катамин А обладал хорошей фунгицидной активностью и не вызывал существенных изменений материалов живописи, был рекомендован для дезинфекции станковой масляной и темперной живописи, в настоящее время не производится.

Триметил 1-(пара-толиалкил)аммоний метано сульфат (Десоген, Сиба-Гейги) — биоцид, входящий в состав пасты АБ-57, которая используется в виде компрессов как очищающее средство со слабой фунгицидной активностью для настенной живописи и камня. В состав этой пасты кроме Десогена входят вода, бикарбонат натрия, аммиак и в качестве загустителя карбоксиметилцеллюлоза.

Стериол, диметиллаурилбензиламмонийбромид, ЛД₅₀=230 мг/кг (Метанин 101, Эйсима Кемикал; Сетлавон, Ай Си Ай), применялся ограниченно для дезинфекции черно-белой графики в ваннах, так как воздействие на краски и чернила не было полностью проверено, и для дезинфекции музейного оборудования в виде водных растворов.

Цетримид, смесь алкилтриметиламмонийбромидов (фирма Франк В. Джоел Лтд). Растворимость в холодной воде около 40%, растворим в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, обладает высокой бактерицидной и фунгицидной активностью, используется в виде 0,1–0,4% раствора в изопропанолу для обработки археологических находок.

Диизобутилфеноксизтоксизтилдиметилбензиламмоний хлорид, ЛД₅₀=420 мг/кг (Гиамин 1622, Ром и Хаас), растворим в воде, рекомендуется для консервации целлюлозосодержащих материалов, зараженных микроорганизмами, как консервант для эмульсий, а также для удаления загрязнений и дезинфекции старых фотографий.

В области реставрации и консервации музейных ценностей известно применение еще таких ЧАС, как додецилдоксиэтилбензи-

ламмоний хлорид, ЛД₅₀=1000 мг/кг (Брадофен, Сибя-Гейги) и алкиларилтриметиламмоний хлорид (Глокват С, Эй Би Эм Кемикал).

Этоний, (дихлорэтилен-1,2 бис (диметилкарбодецесиметил) (аммоний) [C₁₀H₂₁ООССН₂(СН₃)₂N⁺+С₂Н₄N⁺(СН₃)₂СН₂СООС₁₀Н₂₁]2Сl⁻, катионное ПАВ, соединение класса дичетвертичных (бисчетвертичных) аммониевых солей, хорошо растворяется в воде и этиловом спирте, трудно в органических растворителях, обладает бактерицидными и фунгицидными свойствами, но менее активен, чем катамин АБ. ВХНРЦ им. И.Э. Грабаря рекомендовался вместо катамина АБ, как менее токсичное соединение. Использование этония в качестве консерванта осетрового клея требует добавки в клей пеногасителя.

Грилен, композиция ЧАС с перекисью водорода, ЧАС N-алканоил (С₁₀-С₁₆) аминопропилдиметилбензиламмоний хлорид — 23,5% и Н₂О₂ — 20,4%, обладает отбеливающим действием, используется для биоцидной обработки известняка, применяется в виде раствора в органических растворителях.

Амфолитные ПАВ

Тего 51Б (фирма Франк В. Джоел Лтд.), рекомендуется для использования в области консервации произведений искусства. Амфотерный биоцид широкого спектра действия, фунгицид, бактерицид. Активные компоненты: додецил диэтилендиамин глицин и додецил аминопропил глицин, будучи амфотерными соединениями, способны функционировать и как кислоты, и как основания, в зависимости от рН системы. Эти соединения обладают поверхностно-активными свойствами, обеспечивающими смачивающий и проникающий эффекты. Рекомендуемые концентрации от 0,5 до 1,0%, 0,5%-ный раствор имеет рН 8,15.

Высокомолекулярные вещества, содержащие гуанидиновые фрагменты

Метацид, хлоргидрат полигексаметиленгуанидина, молекулярная масса около 10000, растворим в воде, из органических растворителей в диметилсульфоксиде, малотоксичен, препарат сильно гигроскопичен. Водорастворимый полимерный катионный электролит с поверхностно-активными свойствами. Метацид хорошо совмещается с природными клеями (осетровый, мездровый клеи, желтковая эмульсия), обеспечивая более длительную их защиту, чем препараты ЧАС. Метацид защищает животные клеи и

веса сухого клея, при этом он оказывает пластифицирующее действие на пленки животного клея. Он подщелачивает клей (в зависимости от крепости клея и концентрации метацида, рН клея может сдвигаться до 8,0). Пары метацида и его растворов имеют щелочной характер, поэтому он не пригоден для обработки даже вспомогательных материалов в герметизированных объемах. Для надежной защиты желтковой эмульсии требуется не менее 2% метацида от объема приготовленной эмульсии.

Метацид рекомендуется для антимикробной обработки строительных материалов, ввиду малой токсичности он может быть совмещен с отделочными покрытиями. С анионно-активными полимерами, например, с полиакриловой кислотой, метацид образует полиэлектролитный комплекс, который обладает укрепляющим, биоцидным действием и может применяться без предварительного просушивания укрепляемых материалов. Метацид в составе полиэлектролитного комплекса был рекомендован для укрепления участков настенной живописи, находящихся в аварийном состоянии. Метацид рекомендовался также для дезинфекции помещения и оборудования в библиотечных фондах и для введения в бумажную массу с целью создания биостойкой бумаги. Метацид выпускается Покровским заводом биопрепаратов (Владимирская область) в виде светло-серого порошка, который надо хранить в плотно закрытой посуде, так как он сильно гигроскопичен. Этим же заводом выпускался полигексаметиленгуанидинфосфат — фогуцид, биологическая активность которого по результатам предварительных испытаний выше, чем у метацида, и препарат Полисепт в виде 25%-ного водного раствора полигексаметиленгуанидингидрохлорида. Область его применения та же, что и метацида. Зарубежный аналог метацида препарат Гибитан.

Гетероциклические соединения

Изотиазолинон хлорид, 5%-ный раствор в ацетоне был использован для антимикробной обработки кариатид Акрополя и скульптурной группы Цекропс-Пандросос. Сказать что-либо о длительности действия этой обработки нельзя, так как мраморные скульптуры после этого были перенесены в музей и помещены в витрины, наполненные азотом. Изотиазол и его производные растворимы в воде, поэтому, по-видимому, они могут обладать в основном только дезинфицирующим действием.

Трилан, 4,5,6-трихлорбензоксазолинон, ЛД₅₀=1315 мг/кг, мало растворим в воде, хорошо растворим в ацетоне, диметилформа-

миде, высоко эффективный фунгицид. Рекомендовался для защиты мучного клея, используемого в процессе реставрации книг и документов, и смазки для кожаных переплетов. Однако на свету в условиях повышенной влажности подвергается гидролизу с образованием окрашенных соединений, поэтому широкого распространения в реставрационной практике не получил.

Производные бензимидазола

Бенлат (метил-1-бикарбонил 2-бензимидазол-карбамат), фирма Дю Понт; флоразан (1(β-оксиалил)-2,4-дихлорофенэтил имидазол), фирма Клара; бавистин (карбендазим), (2-метокси-карбамоил) бензимидазол, фирма БАСФ. Они обладают высокой физиологической активностью. В конце 1970-х годов использовались для фунгицидной обработки фресок VII–XII веков в крипте, расположенной в городе Павия, северная Италия. Детальной проверки действия биоцидов на материалы стенописи не проводилось, по результатам натуральных испытаний каких-либо негативных изменений не отмечалось, поэтому предполагалось, что биоцидную обработку можно повторять раз в году, но одновременно принять меры для улучшения вентиляции и снижения влажности воздуха в церкви.

Производные диметилдителиокарбаминовой кислоты

В качестве биоцидных препаратов широко используются натриевые, калиевые, кальциевые и цинковые соли диметилдителиокарбаминовой кислоты.

КСДК, кальциевая соль диметилдителиокарбаминовой кислоты, производится Щелковским филиалом ВНИХСЗР, $LD_{50}=1375$ мг/кг, растворяется в воде, высоко эффективный фунгицид, рекомендовался для обработки стен в фондохранилищах, зараженных плесневыми грибами, для защиты отделочных строительных материалов. Недостаточно устойчив к вымыванию. Соли диметилдителиокарбаминовой кислоты с ионами железа и меди образуют окрашенные соединения, поэтому применять их рекомендуется осторожно, так как могут появиться окрашенные пятна.

Виндидат, антисептик на основе диметилдителиокарбаминовой кислоты, разработан Иркутским институтом органической химии, рекомендуется для защиты отделочных покрытий в помещениях с высоким уровнем конденсационного увлажнения.

За рубежом для борьбы с грибами, водорослями и лишайниками на штукатурках и камне исторических зданий рекомендуется препарат Вансайд 51 (Вандербилт), который представляет собой смесь двух биоцидов: диметилдитиокарбамата натрия и 2-меркаптобензотиазола натрия.

Антибиотики

Это вещества, продуцируемые микроорганизмами, которые помогают им конкурировать с другими микроорганизмами, ингибируя их рост или оказывая микробицидное действие. Они эффективны в очень малых концентрациях, но характеризуются избирательностью действия и быстрой инактивацией в условиях окружающей среды. Были попытки использовать пенициллин (активен в отношении грамположительных бактерий) и стрептомицин (антибиотик широкого спектра действия, активен в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий) для контроля роста микроорганизмов на камне и настенной живописи. Для этих же целей предлагались канамицин (спектр действия близок к спектру действия стрептомицина), нистатин (активен в отношении грибов). Пимарицин (относится к той же группе полиеновых антибиотиков, что и нистатин, активен в отношении грибов, широко используется в пищевой индустрии) был опробован для антимикробной обработки упаковочного материала, используемого при транспортировке произведений искусства. Первичные испытания дали хорошие результаты, но антибиотик быстро терял активность. Гризеофульвин (активен в отношении некоторых патогенных грибов) предлагался для контроля роста грибов на архивных кинофотоматериалах. Специалисты в области сохранности фондов Российской национальной библиотеки в своих последних публикациях рекомендуют использовать имбрицин (неполиеновый антибиотик, применяется для защиты продуктов от плесневения) для придания бумаге биостойкости путем введения в его в состав бумажной массы или обработки его растворами поверхности бумаги.

Специфичность действия антибиотиков можно преодолеть, используя одновременно два или более препарата. Легко возникающая устойчивость микроорганизмов в отношении антибиотиков, особенно при использовании в условиях плотных микробных популяций, а также быстрая инактивация этих соединений и, следовательно, необходимость регулярных повторных обработок

препятствуют их применению для контроля роста микроорганизмов на произведениях искусства.

4. Растворители и их смеси, обладающие биоцидным действием

Некоторые растворители, используемые в реставрационной практике, обладают слабым фунгицидным действием. Повышению эффективности действия растворителей как фунгицидов способствуют методы их применения в реставрации: многократные обработки, компрессы и т.д. Известно, что органические растворители или их композиции могут оказывать антимикробное действие. Среди них прежде всего этиловый спирт, дезинфицирующее действие которого используется в медицине. Менее известны антимикробные свойства пинена, относящегося к соединениям из класса терпенов. Терпены широко распространены в природе, главным образом в растениях. Многие терпены и терпеноиды обладают биологической активностью, известны как антисептики, но фунгицидная активность их невелика. Относительно высокая фунгицидная активность была обнаружена у эвгенола (гвоздичное масло), цитрали, терпениола (содержится в скипидаре, который служит сырьем для его получения).

Экспериментально было показано, что пары этилового спирта, пинена, ксилола, диметилсульфоксида оказывают ингибирующее действие на развитие микроскопических грибов, а в высоких концентрациях некоторые из них обладают даже фунгицидным действием. Исследование действия растворителей на микроскопические грибы в процессе удаления загрязнений с поверхности станковой живописи было проведено на иконах XIX века, покрытых масляным лаком, на которых развивались многочисленные колонии плесневых грибов. Доминирующим видом в популяции был *Aspergillus versicolor* (от 67 до 79% от числа всех изолятов), со значительно меньшей плотностью были представлены виды *A. niger*, *Penicillium verrucosum* v. *cyclospium*, *P. chrysogenum*, *Penicillium* sp. и как единичные изоляты *A. sydowii*, *Chaetomium* sp. и мукоровые грибы.

Наименее эффективной оказалась обработка уайт-спиритом. Обработка диметилсульфоксидом, эвгенолом, этиловым спиртом не давала 100%-ного фунгицидного действия, но приводила к значительному снижению уровня зараженности красочного слоя икон. Хороший результат достигался при использовании смеси этилового спирта, пинена и воды. Наиболее эффективны как фун-

гициды были те растворители или их смеси, которые в данной ситуации (наличие масляного лака) оказывали большее воздействие на защитное покрытие, "подрастворяя" его и таким образом более длительное время оказывая воздействие на клетки грибов. В практике некоторых картинных галерей, например, галереи Тейт, для удаления колоний плесневых грибов со станковой живописи не применяют никаких специальных биоцидов, а используют органические растворители, считая что они достаточно эффективны как фунгициды. Специалисты Эрмитажа предлагают дезинфицировать рукописи на бумаге и пергаменте с небольшими очагами развития грибов, выдерживая их в камере над парами этилового или пропилового спирта.

По-видимому, нет необходимости проведения дезинфекции музейных предметов, обеспечивающей 100%-ную гибель микроорганизмов, поскольку ее достижение требует слишком жестких обработок. Если предлагаемый метод обработки приводит к значительному снижению уровня зараженности плесневыми грибами произведения искусства, которое затем будет храниться в музейных условиях, то его можно считать эффективным.

Вакуумная очистка

Применяется механическое удаление подсохших налетов грибов с помощью пылесосов со специальными насадками и регулируемой мощностью или в специальном вытяжном столе. Фирмой Презервейшн иквипмент Лтд. сконструирована машина для очистки документов, книг и графики, представляющая собой передвижной стол, имеющий форму лотка, три боковые стенки которого оборудованы вытяжными устройствами, обеспечивающими удаление клеток грибов и пыли с зараженных предметов. Такая очистка позволяет значительно снизить зараженность плесневыми грибами. Однако ответ на вопрос, какое количество клеток плесневых грибов следует считать допустимым на музейных предметах, достаточно сложен, так как большое количество их содержится в пыли, а музейные предметы часто достаточно сильно запылены. Если обратиться к смежным областям, то для сухих пищевых продуктов, хранящихся на складах, количество клеток плесневых грибов по санитарным нормам не должно превышать 50 пропагул или КОЕ (колоний образующих единиц) на грамм продукта. Микологи Российской национальной библиотеки считают, что если с поверхности документа с признаками биоповре-

ждения выделяется 12-50 КОЕ/дм², то дезинфекцию можно не проводить. По данным проведенных ими исследований в нормальных условиях хранения с поверхности незапыленных документов выделяется 4-12 КОЕ/дм², с сильно запыленных 12-72 КОЕ/дм². При концентрации клеток грибов выше 80-100 КОЕ/дм², которую можно обнаружить на документах при нарушении условий хранения, проводится дезинфекция ручным способом. Однако для каждого вида материала и специфических условий хранения эти данные могут значительно отличаться.

Вакцинация

Вакцинация — это введение в организм человека или животного небольшого количества ослабленных или убитых возбудителей болезни. Вакцинация является одним из основных методов профилактики инфекционных заболеваний. Вакцины могут быть живыми и убитыми. Живые вакцины содержат живые, но ослабленные микроорганизмы, которые способны размножаться в организме человека и вызывать заболевание. Убитые вакцины содержат убитых микроорганизмов, которые не способны размножаться в организме человека, но вызывают иммунную реакцию. Вакцинация может проводиться как в виде инъекции, так и в виде пероральной вакцины. Вакцинация является эффективным средством профилактики многих инфекционных заболеваний, таких как корь, краснуха, полиомиелит, дифтерия, столбняк и др.

Применение ферментов в реставрации



Ферменты (энзимы) представляют собой каталитически активные белки – биологические катализаторы, ускоряющие химические реакции в живых организмах. Они могут быть связаны с небелковыми компонентами (кофакторами). Название многих ферментов образуется путем добавления суффикса “аза” к названию соединений (субстратов), на которые они воздействует. Например, протеиназы катализируют гидролиз протеинов (белков).

Для ферментов характерны высокая эффективность действия, специфичность и регулируемость. Они ускоряют превращение субстрата в $10^8 - 10^{12}$ раз. Специфичность (избирательность действия) – способность превращать только данный тип субстрата в определенных условиях, – отличает ферменты от чисто химических катализаторов (например, платины, никеля и др.). Регулируемость активности ферментов обусловлена способностью многих соединений, которые называются активаторами или ингибиторами, увеличивать или уменьшать скорость ферментативной реакции [79].

В каталитическом действии фермента принимают участие лишь немногие реактивные группы, находящиеся в активном центре. Активный центр состоит из каталитического центра и пространственно ограниченного центра связывания. Первый ответственный за химическую природу катализируемой реакции (специ-

фичность действия), второй – за сродство к субстрату (субстратную специфичность).

Для каждого фермента известен оптимум рН, при котором его каталитическое действие максимально. При резком изменении рН среды ферменты могут инактивироваться в результате изменения конформации полипептидной цепи. Крайние кислые или щелочные значения оптимума рН имеют немногие ферменты. Влияние температуры на действие ферментов проявляется в той же степени, что и на все химические процессы. Повышение температуры на 10°C увеличивает скорость реакции в 2-3 раза. Однако это ускорение реакции наблюдается в строго ограниченных пределах, поскольку многие ферменты уже при температуре 40-50°C необратимо повреждаются (денатурируют) и лишь немногие ещё активны при температурах выше 60°C (например, некоторые микробные ферменты).

В настоящее время в качестве источника ферментов чаще всего используют микроорганизмы: их легко культивировать, а кроме того возможны их генетические модификации, позволяющие получить ферменты с желаемыми параметрами, например оптимумом рН-активности и температурным оптимумом. Но еще и сегодня важными источниками многих получаемых в промышленных масштабах ферментов остаются высшие растения и органы животных [80]. Некоторым ограничением использования ферментов в реставрационной практике является тот факт, что они проявляют активность в водных растворах и инактивируются при добавлении органических растворителей. Во многих реставрационных операциях применение водных растворов связано с риском повреждения произведений. Однако добавка до 30% органического растворителя, например, этилового спирта в водный раствор соответствующего буфера, не вызывает существенной потери активности некоторых ферментов.

В середине 1970-х гг. ферменты стали использоваться в процессе реставрации рисунков и гравюр. В отделе консервации и реставрации фондов Российской Национальной библиотеки была отработана методика применения амилосубтилина ГЗх-1 (амилаза, продуцентом которой является *Bacillus subtilis*), ферментного препарата, гидролизующего такие субстраты, как крахмал и декстрины. Оптимум рН-активности амилаз из разных источников, в том числе и бактериальной α -амилазы, находится в слабокислой зоне рН. С помощью 1%-ного раствора амилосубтилина в 0,2М фосфатном буфере (температура 40°C, время обработки 20 минут, рН 6,5) проводился гидролиз крах-

мальных клеев, используемых при дублировании рисунков и гравюр, которые необходимо было удалить в ходе повторных консервационных обработок. Применение фермента значительно облегчало процесс раздублирования произведений искусства на бумаге [81,82].

При монтаже рисунков и гравюр в альбомы и паспарту ранее часто использовался животный клей, в частности мездровый или даже столярный (в некоторых случаях смесь мучного и животного клея). Со временем в местах соединения рисунков и гравюр с подложками появлялись желтые пятна. Для удаления пятен животного клея с английских гравюр XVIII в., принадлежащих РНБ, было предложено использовать протеиназу микробного происхождения – протосубтилин ГЗх-1 (продуцент *Bacillus subtilis*). Выдерживание гравюр в 1%-ном растворе протосубтилина в 0,2М фосфатном буфере (температура 40°C, время обработки 20 минут, рН 7,5) было достаточным для полного удаления пятен клея [83].

Специалистами в области консервации книг и графики штут-гартской Академии художеств (Германия) предложен способ локального ферментативного удаления пятен клея (мучной клей с алюмо-калиевыми квасцами и добавкой мездрового клея) непосредственно в альбомах и книгах, используя в качестве загустителя раствора α -амилазы 1,5%-ный раствор карбопола 980, м.м. 4000000 (полиакриловую кислоту) или 1,5 - 2,0%-ный раствор метилцеллюлозы [84]. Загуститель был необходим для того, чтобы ограничить растекание воды и фермента и в то же время обеспечить достаточную увлажненность обрабатываемого участка в течение всего времени, необходимого для ферментативного гидролиза (от 40 до 90 минут). Чтобы избежать загрязнения бумаги оригинала, гелеобразующие вещества, содержащие фермент, наносили на промежуточную прослойку (лист Холитекса или мягкой папиросной бумаги), а чтобы избежать высыхания, участок, на который был нанесен гель с ферментом, сверху прикрывали пленкой. Более вязкие растворы гелей сильно ограничивают подвижность фермента и затрудняют его доступ к обрабатываемому участку. Концентрация фермента в высоковязком растворе должна быть более высокой, чем в обычном растворе. Чтобы уменьшить адсорбцию фермента целлюлозными волокнами, в гель добавляли небольшое количество желатина и поверхностно-активных веществ.

Необходимость такого рода работы была связана с тем, что несколько тысяч листов графики, принадлежащих музею Альбер-

тина в Вене, в XIX в. была смонтирована в альбомы. Листы с помощью крахмального клея с квасцами прикреплялись в четырех или восьми точках. В результате старения клей стал хрупким и твердым. Участки бумаги, пропитанные им, сильно деформировались и пожелтели. Так как в качестве антисептика в клей добавляли алюмо-калиевые квасцы, со временем он стал практически неразстворим и с трудом набухал в воде. Традиционная технология удаления клея была мало эффективна. Применение гелей, содержащих амилазу, позволило при комнатной температуре удалить пятна старого клея и устранить вызванную им деформацию, при этом воздействию подвергался только участок оригинала в пределах пятна. Чтобы определить, могут ли остатки компонентов гелей или фермента быть причиной появления пятен в процессе старения экспонатов, были проведены эксперименты по искусственному ускоренному старению образцов бумаги, подвергнутых ферментативной очистке. В тех случаях, когда гель с ферментом высокой степени очистки наносили на прокладочный лист и по окончании процедуры проводили удаление остатков геля с помощью влажных тампонов, обработанные гелем участки бумаги по окончании процесса старения не окрашивались. Подчеркивается, что наибольший риск появления пятен на бумаге связан с использованием плохо очищенных ферментных препаратов [83, 84].

Избирательность действия ферментов используется также в процессе реставрации сильно разрушенных листов документов с двусторонним текстом. Чтобы укрепить документ специальной реставрационной бумагой, проводится его расслоение путем приклеивания с обеих сторон вспомогательных листов бумаги раствором желатины и последующего их механического разъединения. После расслоения оригинала и его укрепления удаление желатины проводится протеолитическими ферментами, которые, разрушая белковые клеи, не оказывают воздействия на клей, который применяется для склеивания реставрационной бумаги и расслоенного документа.

Реставраторы станковой масляной живописи иногда сталкиваются с необходимостью передублирования картин, сдублированных ранее воско-смоляными составами. Разделение холстов — сложная трудоёмкая процедура: дублировочный холст осторожно отделяют от авторской основы скальпелем. Для облегчения процесса разделения холстов в начале 1980-х гг. было предложено использовать фермент целлюлазу, который, разрушая волоски

холста, облегчает разделение холстов. Однако раздублирование с помощью фермента не получило распространения.

Применение растворов ферментов для удаления загрязнений в процессе реставрации настенной живописи может спровоцировать рост микроорганизмов на влажных стенах. Было показано, что очистка поверхности стенописи, на которой развивались микроскопические грибы, водным раствором фермента способствовала развитию бактерий. Размножение бактерий произошло вследствие того, что они использовали фермент в качестве субстрата. В условиях, благоприятных для роста микроорганизмов, ферменты являются легко доступными субстратами. Кроме того, применение водных растворов на увлажненном красочном слое стенописи связано с риском его повреждения [85].

Попытки применения липаз — ферментов, гидролизующих жиры, для удаления пятен олифы с рисунков и графики оказались неудачными. При проведении экспериментов не было выявлено преимуществ ферментативного удаления пятен по сравнению с их удалением с помощью органических растворителей. Липазы гидролизуют субстрат, когда он присутствует в форме эмульсии. Активаторами их являются соли желчных кислот, обладающие эмульгирующим действием. Липазы микробного происхождения и липаза поджелудочной железы свиньи, использованные немецкими реставраторами, не гидролизовали высохшее на бумаге льняное масло, хотя они активно разрушали его в виде эмульсии в воде [86].

Ферментные препараты можно использовать не только в операциях по удалению различного рода загрязнений с произведений искусства. Они могут применяться и для ограниченного ферментативного гидролиза природных реставрационных клеев с целью их модификации. Согласно дошедшим до нас традиционным технологиям приготовления художественных материалов, в некоторых случаях, чтобы достичь желаемых результатов, клеи подвергали ограниченному ферментативному гидролизу. Например, известно, что грунт под позолоту деревянной резьбы приготавливали следующим образом: раствор белка куриного яйца выдерживали в течение нескольких дней при комнатной температуре, пока не начиналось развитие гнилостных бактерий. Внеклеточные протеиназы бактерий гидролизовали альбумин. Процесс останавливался, когда посуду с раствором белка плотно закрывали, образовавшийся сероводород ингибировал дальнейший гидролиз белка и пептидов. Затем полученный раствор смешивали с болусом.

Если белок подвергнуть ограниченному ферментативному гидролизу, то за счет уменьшения размеров белковых молекул возрастает

глубина проникновения белкового клея в толщу укрепляемого материала. В настоящее время проводятся эксперименты по возможности использования частично гидролизованых белковых клеев для реставрации произведений искусства.

Список литературы



1. Panasenko V. T. Ecology of microfungi // Botanical Review, 1967. V.33. №.3. P.189-215.
2. Casey P. S. The isolation and identification of fungi on ethnographic artifacts. International Biodeterioration Bulletin, 1982. V.18, №.2. P.47-53.
3. Horowitz N. H. Biological water requirements // Strategies of microbial life in extreme environments / Ed. M. Shilo. Berlin, 1979. P. 15-27.
4. Ребрикова Н. Л., Белова М. Б. Вопросы профилактики повреждений пергамента и кожи микроскопическими грибами. Советские архивы, 1989, №2. С. 66-71.
5. Mouchacca J. Les Champignons de la momie de Ramses II. Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Acad. des Sciences. Paris, (C.R. Académie Sc. Paris) 1977. Serie D. T. 285, № 5. P. 515-517.
6. Rebricova N.L., Manturovskaja N. V. Maintenance of microbiological safety of artifacts in different conditions of storage: from showcase to open air // Preprints of ICOM Committee for Conservation. WG Preventive Conservation. Edinburgh, 1996. P.83-86.
7. Калакуцкий Л.В., Сидякина Т.М. Сохранение жизнеспособности микроорганизмами в природе и основные подходы к консервации лабораторных культур // Торможение жизнедеятельности клеток / Под ред. М.Е. Бекера. Рига: Зинатне, 1987. С.19-31.
8. Rebricova N.L., Manturovskaja N.V. Study of factors facilitating the loss of viability of microscopic fungi in library and museum collections // Preprints of ICOM Committee for Conservation ICOM CC. WG Control of Biodeterioration. Washington, 1993. V.2. P. 887-890.
9. Gallo F., Valenti P., Colaizzi P., Sclocchi M.C., Pasquariello G., Scorrano M., Maggi O., Persiani A.M. Research on the viability of fungal spores in relation to different microclimates and materials // Preprints of Interna-

- tional conference on conservation and restoration of archive and library materials. Erice, 1996. V. 1. P. 177-194.
10. Wiggins P.M. The role of water in some biological processes // *Microbiological Review*, 1990. V. 54. P. 432-449.
 11. Krumbein W.E., Urzi C. Biologically induced decay phenomena of antique marbles — some considerations // II International symposium for the conservation of monuments in the Mediterranean Basin, Musée d'Histoire Naturelle. Geneve, 1992. P. 219-235 // Ed. D. Decrouez, J. Chamay and F. Zezza. P.519.
 12. Девина Р.А. Микроклимат музейных помещений // *Музейное хранение художественных ценностей, практическое пособие* / Под ред. И.П. Горина. М., 1995. С.9-54.
 13. Душкина Л.И. Агрессивные составляющие воздуха и защитные свойства витрин // *Музейное хранение художественных ценностей, практическое пособие* / Под ред. И.П. Горина. М., 1995. С.139-160.
 14. Chahine C., Vilmont L., Rottier C. Traitement du cuir archeologique gorge d'eau // *Les documents graphiques et photographiques. Analyse et conservation*. Paris, 1986-1987. Archives Nationales, 1988. P.10-52.
 15. Rebricova N.L., Muldiyarov P. Y. Electron microscopy of parchment // *Restaurator* 1983, №5. P.183-190.
 16. Сизова Т.П., Мантуровская Н.В. Использование триады Коха в исследованиях биоповреждений // *Методы выделения и идентификации почвенных микромицетов — биодеструкторов*. Вильнюс, 1982. С.109-111.
 17. Rebricova N.L., Dmitrieva M.B. Experimental investigation of parchment manuscripts with traces of microbiological damages // *Preprints of International conference on conservation and restoration of archive and library materials*. Erice, 1996. V I. P.235-245.
 18. Strzelczyk A., Karbowska J. Specyficzne zniszczenia papieru — foxing i puszysta destrukcja // *Ochronazabytkov*, 1995, № 2. S.197-204.
 19. Arai H. Microbiological studies on the conservation of paper and related cultural properties (part 1), Isolation of fungi from the foxing on paper // *Science for conservation*, 1984, № 23. P.33-38.
 20. Arai H. On the foxing-causing fungi // *Preprints of the 8th Triennial ICOM Meeting*. ICOM CC. Sydney, 1987. P.1165-1167.
 21. Gallo F., Hey M. Foxing — a new approach // *Paper conservation*, 1988, №12. P.101-102.
 22. Ребрикова Н.Л., Мантуровская Н.В. Проблема этиологии образования фоксингов // *Материалы конференции "Реставрация и реставраторы в России сегодня"*. М., 24-26 ноября 1998. С. 85-89.
 23. Hey M., Pasquariello G., Gallo F., Guidi G., Pierdonimici F. Paper analysis in relation to foxing // *Preprints 2nd International conference on non-destructive testing: Microanalytical methods and environmental evaluation for the study and conservation of works of art*. Perugia, 1988. Preprint III. P.9.

24. Tang L.C. Determination of iron and copper in 18th and 19th century books by flameless atomic absorption spectroscopy // *Bulletin AIC*, 1978. V.17. P.19-32.
25. Tang L.C., Tre M. A. Flameless atomic absorption spectroscopy // *Technology Conservation*, 1981. V. 2. P.40-45.
26. Cain E., Miller B. A. Photographic, spectral and chromatographic researches into the nature of foxing // *Preprints of the 10th annual meeting. American Institute of Conservation*, 1982. P.54-62.
27. Комаров А.А. Технология материалов стенописи. Учебное пособие. 2-е изд. М: Изобразительное искусство, 1994. 237 с.
28. Спицин А. Н., Сизов Б.Т., Вехова Л.Н. Исследования минералогоструктурных преобразований материалов древних зданий // *Научные исследования в области охраны памятников. Варшава*, 1988. С. 51-55.
29. Ребрикова Н.Л., Карпович Н.А. Микроорганизмы, повреждающие настенную живопись и строительные материалы // *Микология и фитопатология*, 1988, т. 22, № 6. С. 531-537.
30. Karpovich-Tate N., Rebricova N.L. Microbial communities on damaged frescoes and building materials in the Cathedral of the Nativity of the Virgin in the Pafnutii-Borovskii monastery, Russia // *International Biodeterioration*, 1990. V. 27, P.281-296.
31. Rebricova N.L. Micromycetes taking part in deterioration of Old-Russian wall paintings // *Recent advances in biodeterioration and biodegradation / K.L. Garg, N. Garg and K.G. Mukerji eds. Calcutta*, 1993. V. I. P. 205-232.
32. Brunet J., Vidal P. Les cavites prehistoriques ornees et les problems biologiques; l'exemple de Lascaux et ses enseignements // *Patrimoine culturel et alterations biologiques. Actes des journees d'etudes de la section francaise de l'institut international de conservation, Poitiers*, 1988. 17 et 18 Novembre. P. 135-144.
33. Butlin R. N., Yates T.J.S., Martin W. Comparison of traditional and modern treatments for conserving stone // *Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments, preprints of international colloquium, ICCROM. Rome*, 1995. 19-21 June. P.111-120.
34. Бойко В. А., Девина Р. А., Илларионова И. В. Методика проветривания зданий-памятников культовой архитектуры // *Средства создания оптимального микроклимата в музейных зданиях и зданиях-памятниках культовой архитектуры. Методические рекомендации. ВНИИР. М.*, 1987. С. 80-94.
35. Агеева Э.Н., Антонова Е.И., Ребрикова Н.Л. Исследование и реставрация древней каменной скульптуры // *Методика и технология консервации и реставрации памятников истории и культуры. НМС по охране памятников культуры. М.*, 1988. С.70-77.
36. Агеева Э.Н., Ребрикова Н.Л. Проблемы сохранения археологической скульптуры, найденной на плато Устюрт // *Консервация и реставрация памятников истории и культуры. Проблемы исследования, рес-*

- таврации и консервации археологического камня. Информкультура РГБ. Экспресс-информация. М., 1993. Вып. 2. С. 35-43.
37. Rebricova N.L., Ageeva E.N. An evaluation of biocide treatments on the rock art of Baical // Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments, preprints of international colloquium, ICCROM. Rome, 1995. 19-21 June. P. 69-74.
 38. Методы экспериментальной микологии // Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 549 с.
 39. Ребрикова Н.Л., Мантуровская Н.В. Исследование факторов, способствующих потере жизнеспособности микроскопическими грибами в условиях музейных и библиотечных фондов // Консервация и реставрация музейных художественных ценностей. Реферативный сборник. Информкультура РГБ. М., 1994. Вып. 6. С. 1-7.
 40. Kerner-Gang W., Nirenberg H.I. Isolierung von Pilzen aus beschadigten, langfristig gelagerten Buchern // Material und Organismen 15, 1980. H.3. S.225-233.
 41. Mc Carthy B.J. Rapid methods for the detection of biodeterioration in textiles // International Biodeterioration, 1987. V. 23. P. 357-364.
 42. Gaunt D.M., Trinci A.P.J., Lynch J.M. The determination of fungal biomass using adenosine triphosphate // Experimental mycology, 9, 1985, p.174-178.
 43. Altibrandi M. G., Sclocchi M. C. Preservation of miniature painting: microbiological research on a few adhesives // Preprints of International conference on conservation and restoration of archive and library materials. Erice, 1996. V. 9. P.227-233.
 44. Giuliani M. R., Nugari M. P. A case of fungal biodeterioration on an ancient textile // Preprints of ICOM CC WG Textiles. Washington, 1993. V. 1. P. 395-397.
 45. Методические рекомендации. Определение микробиологической природы отложений на материалах и деталях изделий в полевых условиях / Под ред. Левченко Н.Я. М., 1985. С.4.
 46. Norton J.M., Firestone M.K. Metabolic status of bacteria and fungi in the rhizosphere of Ponderosa pine seedlings // Applied Environmental Microbiology, 1991. V. 57. P. 1161-1167.
 47. Dmitrieva M. B. Express method for micromycetes viability determination an application for libraries // Preprints of International conference on conservation and restoration of archive and library materials. Erice, 1996. V.1. P. 157-160.
 48. Koestler R.J., Santoro E.D. Assessment of the susceptibility to biodeterioration of selected polymers and resins // Final report submitted to The J. Paul Getty Conservation Institute, 1988, july. P. 92.
 49. Koneczny P., Strzelczyk A. Zabezpieczenie poliocetanu winylu przed atakiem drobnoustrojow // Acta Universitatis Nicolai Copernici, ser. Zabytkoznawstwo i konserwatorstwo. Torun, 1983. T. X. S. 67-80.

50. Bonetti M., Gallo F., Magauidda G., Marconu C., Montanari M. Essais sur l'utilisation des rayons gammas pour la sterilisation des matériaux libraires // *Studies in conservation*, 1979. V. 24. P. 54-58.
51. Pavon Flores S. C. Gamma radiation as fungicide and its effects on paper // *Bulletin American Institute of Conservation*, 1975-76. V. 16. P. 15-44.
52. Butterfield F.J. The potential long term effects of gamma irradiation on paper // *Studies in conservation*, 1987. V. 32. P. 181-191.
53. Horakova H., Martinek F. Disinfection of archive documents by ionizing radiation // *Restaurator*, 1984, v. 6. P. 205-216.
54. Mihailov A., Sharov P., Todorov S.V., Ivanova N., Vassilev G., Barov Z. Radiosterilization of wooden articles // 3^e reunion triennale. Madrid 1972. Unpublished. Cited by: Ramiere R. Les principes généraux de la désinfection par irradiation gamma. Application a la désinsectisation des objets en bois // *Patrimoine culturel et alterations biologiques. Actes des journées d'études de la section française de l'institut international de conservation. Poitiers, 1988. 17 novembre. P. 71-89.*
55. Rossi Dotia Rota P., Tabasso Laurenzi M. Applicazione dei metodi nucleare nel campo delle opere d'arte. Cong. Int. Roma Venezia — maggio 1973. Roma 1976. P. 617-624. Cited by: Ramiere R. Les principes généraux de la désinfection par irradiation gamma. Application a la désinsectisation des objets en bois. *Patrimoine culturel et alterations biologiques. Actes des journées d'études de la section française de l'institut international de conservation, Poitiers, 1988. 17 novembre. P. 71-89.*
56. Sera M. La ricerca scientifica — *Quaderno 81 — CNR. Roma, 1972. P. 50.* Cited by: Ramiere R. Les principes généraux de la désinfection par irradiation gamma. Application a la désinsectisation des objets en bois // *Patrimoine culturel et alterations biologiques. Actes des journées d'études de la section française de l'institut international de conservation. Poitiers, 1988. 17 novembre. P. 71-89.*
57. Anonymous The AIC Meeting in Vancouver. Report // *The Abbey Newsletter*, 1987, v. 11. P. 54. Cited by: Brokerhof A. W. Control of fungi and insects in objects and collections of cultural value. Central research laboratory for objects of art and science. Amsterdam, 1989. P.77.
58. Beck W. L'emploi des radiations ionisantes pour l'assainissement du bois ancien // *ICOMOS symposium on the weathering of wood. Ludwigsburg, 1969. P. 51-58 (AATA 11, 1974, 11-551).*
59. Sedlakova J. The effect of gamma radiation on polychromy // *Pamiatky Priodaabs*, 152. 1985. P. 18-20 (AATA 22, 1985, 22-1335).
60. Gulik van T. M., Klopper P. J. Studies on the shrinkage temperature and mechanical properties of gamma-irradiated sheepskin splits // *Journal of the Society of leather technologists and chemists*, 1987, v. 71. P. 75-79.
61. Duzhenkova N. A., Savich A.V. Primary structure changes in collagen by gamma irradiation // *Proceedings Tihany Symposium Radiation Chemistry*, 1982, v. 5, № 2. 1983. P.1117-1122. (Chem. Abs. 99 (1983) 101571.)

62. Chaine C., Vilmont L.B. Effect du rayonnement gamma sur le cuir et le parchmin // Patrimoine culturel et alterations biologiques. Actes des journées d'études de la section française de l'institut international de conservation. Poitiers, 1988. 17 novembre. P. 97-108.
63. Кипнис А.Б., Шекшеев Е.М. Исследование методом ЭПР-спектроскопии воздействия гамма облучения на кожи и кожевенное сырьё // Радикальные состояния в связи с их ролью в регуляции биологических процессов. М., 1971. С. 456-482.
64. Шифрин И.Г. Исследование влияния ионизирующего излучения на кожи // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. МТИЛП. М., 1977.
65. Загуляева З. А. Дезинфекция библиотечных и архивных материалов токами высокой частоты // Сообщения. ВЦНИЛКР. М., 1960. Вып. 2. С. 87-91.
66. Загуляева З.А. Инструкция по сушке и обеззараживанию книг и документов токами высокой частоты // Вопросы консервации и реставрации бумаги и пергамента. М.-Л., 1962. С. 60-64.
67. Lefevre S., Mouchel S., Flieder F. Moisissures et micro-ondes: une première approche // Patrimoine culturel et alterations biologiques. Actes des journées d'études de la section française de l'institut international de conservation. Poitiers, 1988. 17 novembre. P. 109-118.
68. Postlethwaite A. W. Fumigation, choice of fumigant and design of facility // Preprints of ICOM. WG Control of Biodeterioration Sydney. 1987. V. III. P. 1189-1195.
69. Kleitz M. O. L'oxide d'ethylene. Utilisation et limites. Actions secondaires avec un residu de traitement anterieur // Preprints of ICOM CC. WG Control of Biodeterioration. Sydney, 1987. V. III. P. 1175-1181.
70. Гигиена и реставрация библиотечных фондов. Практическое пособие ГБЛ. 2-е изд. М., 1985. С. 26-41.
71. Консервация документов. Инструктивно-методические указания по внедрению ГОСТ 7.50-90 "СИБИД. Консервация документов. Общие требования". ГПБ им. М.Е. Салтыкова-Щедрина. Л., 1990. С. 33.
72. Громов О. А., Донченко В. К. Массовая дезинфекция пострадавших фондов // Сохранность культурных ценностей и стихийные бедствия; международное сотрудничество с библиотекой АН СССР. Л., 1990. 24-28 сентября. С. 10.
73. Громов О.А., Соколов В.П., Шекатихин Е.А. Опыт организации массовой фумигации в книго- и архивохранилищах // Базовые принципы создания метода практической реализации систем экологической безопасности. Л., 1989. С. 208-211.
74. Plenderleith H. J. The conservation of antiquities and works of art. London: Oxford university press, 1956. P. 394.
75. Strzelczyk A. Paintings and sculptures // Microbial biodeterioration (Economic Microbiology, v. 6) / Ed. A.H. Rose. London: AP, 1981. P. 203-233.

Методы антимикробной обработки произведений искусства

76. Jeffries P. Growth of *Beauveria alba* on mural paintings in Canterbury Cathedral // International Biodeterioration Bulletin, 1986. V. 22, №1. P. 11-13.
77. Воронина Л.И. Меры борьбы с плесневыми грибами на произведениях живописи // Сообщения. ВЦНИЛКР. М., 1968. Вып. 20. С. 57-65.
78. Kowalik R., Gzerwinska E. Kleje stosowane w papiernictwie, ich zniszczenie i konserwacja // Block-notes Museum Mickewicza. 1959. T. 1. №1.
79. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. М., 1982. Т. 1-3.
80. Брухман Э.Э. Прикладная биохимия. М., 1981. С. 42-54.
81. Нюкша Е.П. Технологические процессы реставрации на основе биологически активных веществ // Теория и практика сохранения книг в библиотеке. Государственная Публичная библиотека им. М.Е. Салтыкова-Щедрина. Л., 1975. Вып. 7.
82. Карпенко Л.А., Нюкша Ю.П. Динамика процессов удаления крахмальных связующих при подготовке бумаги к реставрации // Теория и практика сохранения книг в библиотеке / Государственная Публичная библиотека им. М.Е. Салтыкова-Щедрина. Л., 1982. Вып. 10.
83. Добрусина С.А. Применение химической и ферментной очистки бумаги при реставрации альбома английских гравюр 18 века // Теория и практика сохранения книг в библиотеке / Государственная Публичная библиотека им. М.Е. Салтыкова-Щедрина. Л., 1986. Вып. 13. С. 86-91.
84. Blucher A., Banik G., Thobois E. The application of carborol™ gels end enzyme containing methylcellulose gels for removal of starch based adhesives in albums // International conference on conservation and restoration of archive and library materials. Erice (Italy). 22-29 April 1996. CCSEM. Vol. II. P. 791-809.
85. Petersen K., Janssen D.D., Schostak V., Bode-Warscheid K., Krumbein W.E. On the influence of restoration activities on microbial biodeterioration of mural paintings // Science, Technology and European Cultural Heritage, Proceedings of the European Symposium. Bologna, Italy, 13-16 June 1989 / eds. Baer N.S., Sabbioni C., Sors A., I., "Butterworth-Heinemann Ltd.". P. 485-488.
86. Blucher A., Grube A., Bornscheuer U., Banik G. A reappraisal of the enzyme lipase for removing drying-oil stains on paper // The paper Conservation. 1997. V. 21. P. 37-47.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЛЕНИНСКОЕ»

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЛЕНИНСКОЕ»

Н.Л. Ребрикова
Биология в реставрации

Редакторы

С.П. Масленицына

О.В. Кирикеева

Технический редактор

Н.Л. Подвигина

Художник

В.В. Зверев

Фото

В.А. Нетунаев

Тираж 500 экз.



Редакционно-издательский отдел
Государственного Научно-исследовательского института реставрации
107014. Москва, ул. Гастелло 44

LIP.

