

УДК 620.193.82.582.28

© *Е. С. Трепова, Т. Д. Великова, С. С. Хазова***ДЕЙСТВИЕ БИОЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ  
НА МИКРОМИЦЕТЫ — ДЕСТРУКТОРЫ БУМАГИ**ТРЕПОВА Е. С., VELIKOVA T. D., KCHAZOVA S. S. INFLUENCE OF BIOCIDES  
ON MICROMYCETES — PAPER BIODESTRUCTORS

Документы в библиотеках и архивах, пострадавшие во время аварий или хранившиеся длительное время в неблагоприятных условиях, подвержены биоповреждению. Поиск новых препаратов ведется постоянно, так как биоциды, используемые для защиты бумаги от микромицетов, в той или иной степени оказывают негативное влияние на ее свойства. Кроме того, рекомендуемые концентрации биоцидов часто являются ингибирующими только для некоторых видов микроорганизмов в жидкой среде. При введении в бумагу биоцидные концентрации могут быть значительно выше, чем в жидкой среде, а препарат может оказывать отрицательное действие на свойства бумаги. Отдельные виды микромицетов отличаются по устойчивости к биоцидным препаратам, относящимся к различным классам химических соединений (Смоляницкая, 2007; Поликсенова, Ахрамович, 2008).

В данной работе исследованы различные препараты с точки зрения действия каждого из них на микромицеты, которые способны усваивать компоненты бумаги в качестве единственных источников питания. Для сравнения определяли биоцидные свойства тех веществ, которые раньше использовались в консервации документов, но в настоящее время по тем или иным причинам не применяются.

**Материал и методы**

Исследовали 31 препарат, активное биоцидное начало каждого из которых относится к различным классам химических соединений (нумерация препаратов использована в подписях к рис. 1 и 2).

Гетероциклические серо- и азотсодержащие соединения: Анти-В (№ 1), Антиплесень (производство «Эмлак») (№ 2), Митон (№ 3), Полидез-1 (№ 4), Санатекс (№ 5), Асимасиде PS 82 (№ 6), Rocima GT (№ 7), Rocima 243 (№ 8), Глокилл 77 (№ 9); полимеры, в том числе гуанидиновые соединения (Нюкша, 1997): АБП-40 (№ 10), Латекс (№ 11), Септанол (№ 12), Соната (№ 13), Фосфопэг (№ 14), Биопаг-Д (№ 15), Полидез, рН раствора 6.0 (№ 16), Полидез, рН раствора 8.0 (№ 17), N-триметилхитозан со степенью замещения 0.34 (№ 18) и 0.87 (№ 19) (Трепова, Великова, 2006); четвертичные аммониевые соединения (ЧАС): Лизоформин специаль, в состав которого входит карбонат гуанидина (№ 20), Лесептик (№ 21), Катамин АБ (№ 22), Катапол (№ 23), Соната-Дез (№ 24), Септодор, содержащий смесь четырех четвертичных аммониевых соединений (№ 25); ароматические соединения: Нипагин (№ 26), Тимол (№ 27), Lichenicida (№ 28); фурановые соединения — Вилагин (№ 29); ПАВ — Антиплесень

(производство «Уралстинол Био») (№ 30); каталитические системы на основе лантаноидов — Ормекс (№ 31).

Тест-культурами служили микромицеты, предусмотренные ГОСТ 9.048—89: *Aspergillus terreus* Thom, *A. niger*, *Aureobasidium pullulans* var. *pullulans* (de Bary) G. Arnaud, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Penicillium funiculosum*, *P. ochrochloron* Biourge, *Microascus brevicaulis* S. P. Abbott, *Trichoderma viride*. Эти виды часто встречаются в хранилищах библиотек и архивов, относятся к быстро и активно растущим грибам (Нюкша, 1994; Flieder, Capderou, 1999). Индивидуальную устойчивость к биоцидным препаратам определяли в культурах микромицетов *Penicillium purpurogenum* Stoll, *P. funiculosum* Thom, *P. aurantiogriseum* Dierckx, *Trichoderma viride* Pers., *Aspergillus niger* Tiegh. var. *niger*.

Минимальную биоцидную и биостатическую концентрации (МБЦК и МБСК соответственно) определяли в жидкой среде Чапека—Докса (ГОСТ 9.048-89) для каждого из 31 исследуемого биоцида различной концентрации в диапазоне от 2.0 до 0.0001 % (по 25 разным концентрациям каждого биоцида). В жидкую среду с биоцидами вносили суспензию спор *Aspergillus niger* (титр 1—2 млн/см<sup>3</sup>) и выдерживали в термостате при 28 ± 2 °С. Концентрацию биоцида считали биостатической, если в жидкой среде не наблюдалось роста микроорганизмов.

Для определения МБЦК из 1 мл жидкой среды, в которой в течение 14 суток не было обнаружено видимого роста микроорганизмов, делали рассев на агаризованную среду и инкубировали в термостате при 28 ± 2 °С в течение 5—7 суток. МБЦК, при которой происходит полная гибель микроорганизмов, считали ту наименьшую концентрацию в жидкой среде, при расसेве из которой рост на агаризованной среде Чапека—Докса отсутствовал.

Обработанные растворами биоцидов и высушенные на воздухе образцы бумаги диаметром 25 мм из 100%-й сульфатной целлюлозы опытной выработки (СФА) и образцы газетной бумаги (ГБ) (ОАО «Кондопога») помещали на поверхность агаризованной среды, зараженной суспензией спор восьми микромицетов, включенных в ГОСТ 9.048—89.

Чашки Петри инкубировали в термостате при 28 ± 2 °С. Через определенные промежутки времени (3, 5, 9-е и 15-е сутки) оценивали эффективность защиты образцов бумаги от поражения грибами по наличию зоны ингибирования, которую определяли как диаметр зоны отсутствия роста микромицетов от центра образца. МБЦК считали ту наименьшую концентрацию раствора биоцида, при обработке которым рост микромицета на образце отсутствовал.

## Результаты и обсуждение

Четкой зависимости чувствительности микромицетов от химического состава исследованных биоцидов не выявлено. МБСК варьировались в пределах от 0.0001 до 1.0 % (рис. 1, а). Например, у двух оловосодержащих препаратов МБСК значительно отличалась: у Латекса она составила 0.0002 %, а у АБП-40 — в 500 раз больше. Наибольшая чувствительность микромицетов проявлялась к отдельным препаратам, содержащим производные гуанидина (Фосфопаг) и ЧАС (Лизоформин и Септодор) — МБСК 0.0001—0.0005 %. У Тимола МБСК составляла 0.1, у Нипагина — 0.2 %. Наименьшее ингибирующее действие оказывали препараты Вилагин и Ормекс (МБСК — 1.0 %).

Наименее устойчивым к препарату Септодор оказался *Aspergillus niger* — гибель спор в жидкой среде наступала при концентрации 0.0005 %. МБЦК препаратов на основе других ЧАС — Лесептик и Катамин АБ — составляла 0.004—0.005 %. Для препаратов Анти-В, Антиплесень, Митон, Полидез-1, Санатекс, Катапол, Соната-Дез и Глокилл 77 значения МБЦК варьировали от 0.01 до 0.075 %. Полная гибель спор гриба наступала при МБЦК 0.2—0.5 % препаратов Ацимасиде PS 82, Росима GT, Фосфопаг, Биопаг-Д, Полидез, Лизоформин специаль, Нипагин, Антиплесень. Анало-

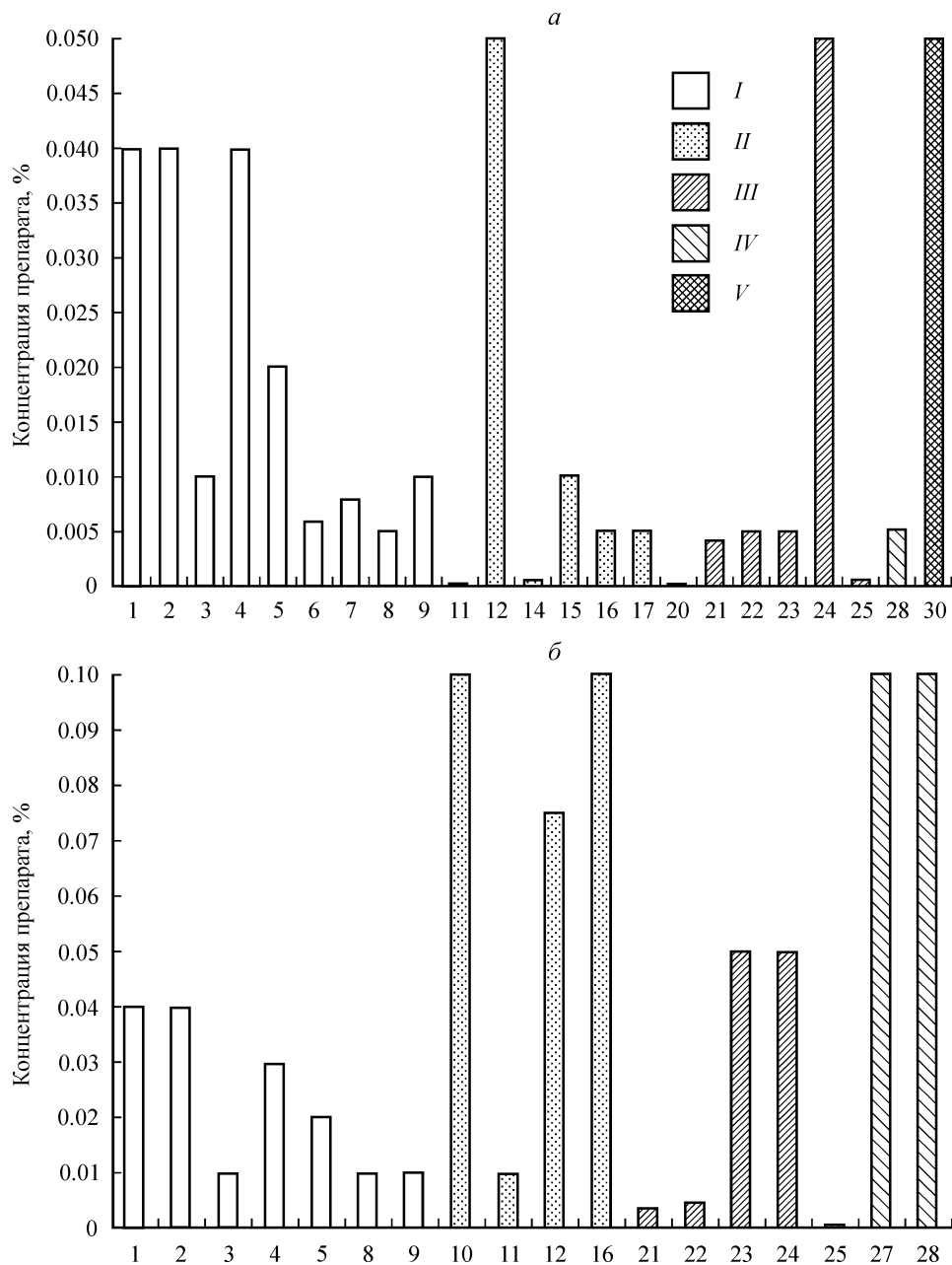


Рис. 1. Минимальные биостатистические (а) и бицидные (б) концентрации препаратов для *Aspergillus niger* в жидкой среде.

I — гетероциклические серо- и азотсодержащие соединения, II — полимеры, в том числе гуанидиновые соединения, III — четвертичные аммониевые соединения, IV — ароматические соединения, V — ПАВ.

гичные результаты получены для грибов, обитающих в музейных залах: Септодор был активнее, чем Лизоформин специальный, но слабее, чем Росима 110 (Смолянская, 2007). Чувствительность микромицетов к препаратам Соната и Вилагин была низкой — МБЦК 1.0 %, а также и Ормекс — МБЦК 15.0 %. Значения МБЦК для двенадцати препаратов были равны значениям МБСК, в остальных случаях — значительно

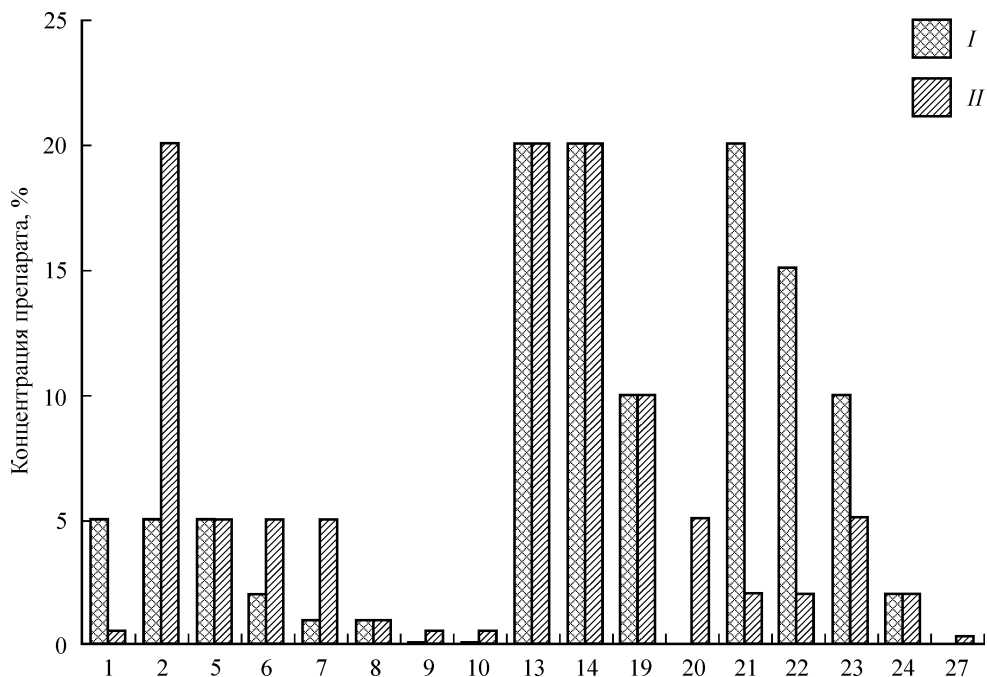


Рис. 2. Минимальные ингибирующие концентрации препаратов на бумаге для смеси 8 культур (ГОСТ 9.048—89).

*I* — бумага из сульфатной целлюлозы, *II* — газетная бумага.

превышали их (рис. 1, б). На рис. 1 не приводятся данные для тех препаратов, МБСК которых выше 0.05 %, а МБЦК выше 0.1 %. Одинаковые МБСК и МБЦК были в основном характерны для препаратов на основе производных изотиазола и ЧАС.

Для ингибирования роста микромицетов, развивающихся на бумаге, требовалась обработка исследуемыми препаратами в значительно большей концентрации (МБЦК) — в 20—400 раз выше, чем в жидкой среде (рис. 2). На рис. 2 не приведены данные для тех препаратов, МБЦК которых выше 20.0 %. Исключение составляли АБП-40 (МБЦК на бумаге больше в 5 раз), а также Rosima GT — больше в 10 раз. МБЦК препарата *Lichenicida* на бумаге всего в 2 раза превышает МБЦК в жидкой среде. Наименьшие значения МБЦК на двух видах бумаги обнаружены у препарата *Lichenicida*. Восемь препаратов (Анти-В, АБП-40, Латекс, Санатекс, Acimaside PS 82, Rosima GT, Rosima 243, Септодор при концентрации <5 %) предотвращают рост грибов на двух видах бумаги, а Катамин и Катапол — только на ГБ. Пять из вышеуказанных биоцидов содержат в качестве активного вещества производные изотиазола, два являются латексами и один представляет собой смесь четырех четвертичных аммониевых соединений.

Индивидуальную устойчивость культур микромицетов определяли к биоцидным препаратам Фосфопаг, Биопаг, Анти-В, Санатекс, Rosima 243, Rosima GT и *Lichenicida*, которые наиболее эффективно действовали на смесь микромицетов и не оказывали отрицательного действия на свойства бумаги. В эксперименты были включены микромицеты, постоянно встречающиеся на бумаге, проникающие в волокно и разрушающие субстрат (*Penicillium purpurogenum*, *P. funiculosum*, *Trichoderma viride*), а также вызывающие некоторое нарушение текстуры бумаги (*P. aurantiogriseum*, *Aspergillus niger*) (Нюкша, 1994; Velikova et al., 2007). На исследованные микромицеты (кроме *A. niger*) препараты Фосфопаг и Биопаг-Д, имеющие в качестве активного компонента полигексаметиленгуанидин фосфат и хлорид соответственно, действовали в

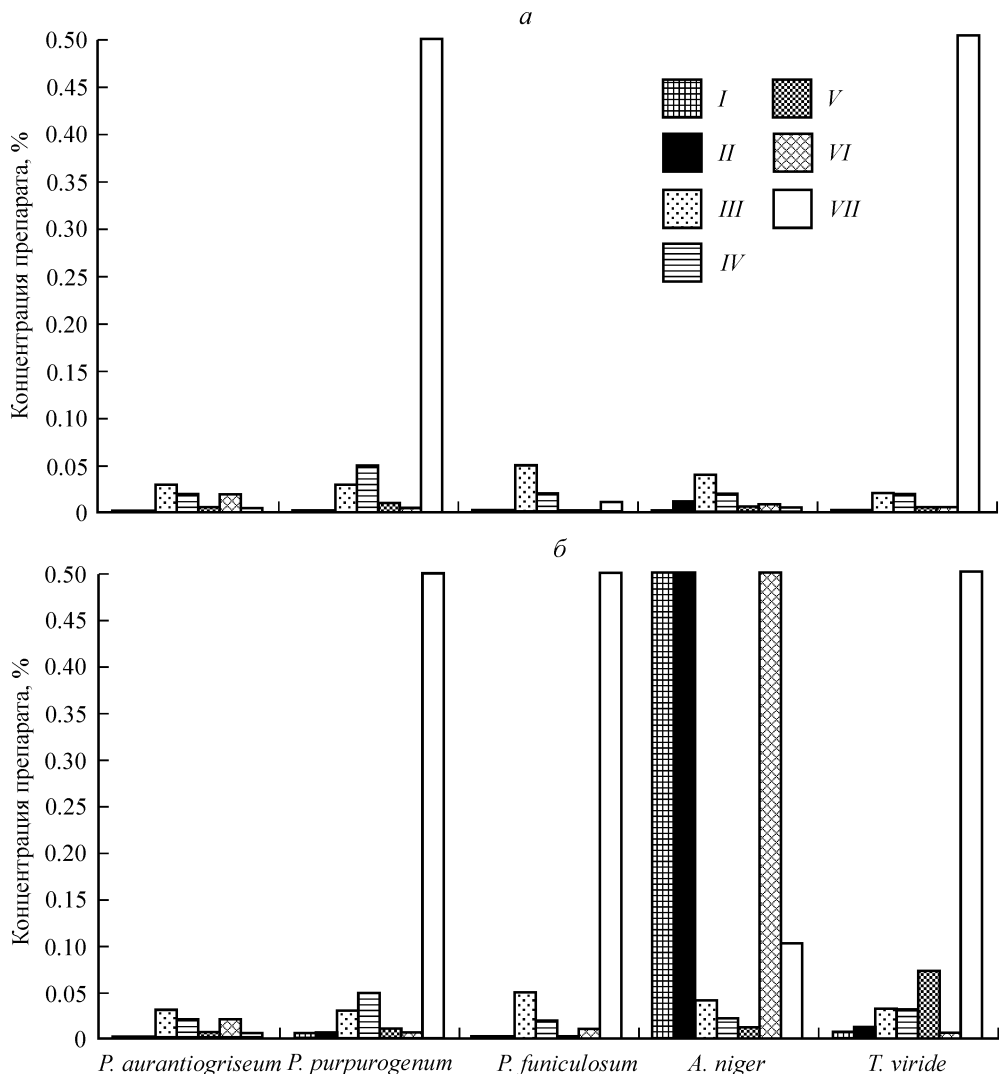


Рис. 3. Устойчивость микромицетов к действию биоцидных препаратов.

*a* — минимальные биостатистические концентрации, *б* — минимальные биоинные концентрации. I — Фосфопаг, II — Биопаг-Д, III — Анти-В, IV — Санатекс, V — Rocima 243, VI — Rocima GT, VII — Lichenicida.

значительно меньших по сравнению с другими пятью биоцидами концентрациях. Виды *Penicillium funiculosum*, *P. aurantiogriseum* и *Aspergillus niger* оказались наиболее устойчивыми к препарату Анти-В, а культуры *Trichoderma viride*, *P. purpurogenum* — к Lichenicida (рис. 3, *a*). В целом чувствительность микромицетов к испытанным препаратам значительно отличалась. *A. niger* был наиболее устойчив к препаратам Фосфопаг, Биопаг-Д и Rocima GT, *P. funiculosum* — к Анти-В, *P. purpurogenum* — к Rocima 243 и Санатексу, *P. purpurogenum*, *P. funiculosum* и *T. viride* — к Lichenicida.

Из исследованных микромицетов самым чувствительным к действию всех семи биоцидов оказался *P. aurantiogriseum*. Препарат Lichenicida оказался наименее эффективным и по биостатическому, и по биоинному действию, а три препарата на основе изотиазола — Санатекс, Анти-В и Rocima 243 проявили 100%-е биоцидное действие при сравнительно низких концентрациях — 0.05 % и ниже (рис. 3, *б*).

Наиболее устойчивым к действию биоцидов различных классов химических соединений был *A. niger*, который входит в состав смеси микромицетов, предусмотренной ГОСТ 9.048—89. При экспресс-анализе биоцидов *A. niger* представляет наибольший интерес ввиду его устойчивости к различным биоцидам и высокой частоты встречаемости в воздухе книгохранилищ и на поверхности документов библиотек различных климатических регионов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Великова Т. Д. Исследование биоцидного действия препарата «Септодор» фирмы «Дорвет ЛТД» на музейных культурах микромицетов // Микология и фитопатология. 1999. Т. 33, вып. 6. С. 446.

ГОСТ 9.048—89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1989. 22 с.

Нюкша Ю. П. Биологическое повреждение бумаги и книг. СПб.: БАН, 1994. 233 с.

Нюкша Ю. П. Модификаты полиэтиленмина и их использование в консервации. СПб.: БАН, 1997. 31 с.

Поликсенова В. Д., Ахрамович Т. Влияние эфирных масел на рост мицелия фитопатогенных грибов // Современная микология в России: Матер. II съезда микологов России. Т. 2. М.: Национальная академия микологии, 2008. С. 380—381.

Смоляницкая О. Л. Микромицеты как потенциальные агенты повреждения культурных ценностей и стратегия защиты от них в Государственном Эрмитаже: Автореф. ... дис. канд. биол. наук. СПб., 2007. 26 с.

Трепова Е. С., Великова Т. Д. Грибостойкость бумаги, обработанной хитозаном // Обеспечение сохранности памятников культуры: традиционные подходы — нетрадиционные решения: Матер. V Междунар. конф. (24—26 октября 2006 г.). СПб.: РНБ, 2006. С. 255—266.

Flieder F., Capderou C. Sauvegarde des collections du Patrimoine. Paris: CNRS ed., 1999. P. 256.

Velikova T. D., Popikhina E. A., Goryaeva A. G., Treпова E. S. Air microflora of libraries in Russia // XV Congress of European Mycologists (Saint Petersburg, Russia, September 16—21, 2007): Abstracts. St. Petersburg: TREEART LLC, 2007. P. 106—107.

Федеральный центр консервации библиотечных фондов при  
Российской национальной библиотеке  
Санкт-Петербург

Поступила 29 VII 2008

#### РЕЗЮМЕ

Изучено ингибирующее действие 31 биоцида на рост микромицетов. В качестве тест-культур использовали смесь восьми микромицетов и пять изолированных культур микромицетов, являющихся активными деструкторами бумаги и часто встречающихся при повреждении документов в библиотеках. Наиболее устойчивым к действию биоцидов различных классов химических соединений является *Aspergillus niger*.

Ключевые слова: биоциды, фунгициды, микромицеты, грибы, бумага.

#### SUMMARY

The inhibition of 31 biocides on micromycetes growth was investigated. The mixture of eight micromycetes and five micromycete cultures taken separately were used as test-microorganisms. All these micromycetes are isolated from deteriorated paper of documents in libraries. *Aspergillus niger* is the most resistant for the action of biocides of different chemical classes.

Key words: biocides, fungicides, micromycetes, fungi, paper.