

**МИНИСТЕРСТВО КУЛЬТУРЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
"ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ РЕСТАВРАЦИИ"

**Утверждаю:**  
Директор ГосНИИР

Д.Б. Антонов

“ \_ “ \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Проблема 2.1. Защита музейных экспонатов от биоагентов**

Итоговый отчет по теме 2.1.1.

**«Анализ эффективности биоцидных препаратов, рекомендуемых для использования в памятниках архитектуры»**

(2015 - 2017)

**Зам. директора по научной работе**

С. В. Филатов

**Руководитель научной работы,  
ответственный исполнитель  
зав. лабораторией биологических  
исследований ГосНИИР**

Н. Л. Ребрикова

Москва

2017

## Список исполнителей

Ответственный исполнитель темы  
зав. лабораторией биологических ГосНИИР

Н.Л. Ребрикова

Научный сотрудник лаборатории  
Биологических исследований

В.Б. Понизовская

## Реферат

Отчет по теме «Анализ эффективности биоцидных препаратов, рекомендуемых для использования в памятниках архитектуры» изложен на 60 страницах, содержит 7 таблиц, 26 рисунков, список литературы 50 наименований, с.57-60.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ГРИБЫ, НАСТЕННАЯ ЖИВОПИСЬ, БИОЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ, СОХРАНЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ**

Антимикробная обработка (дезинфекция) включается во многие методики реставрации настенной живописи в памятниках архитектуры часто без обоснования необходимости в ней и без анализа причин повреждения стенописи микроорганизмами. Часто предлагается использовать растворы биоцидов, которые не обеспечивают необходимую эффективность антимикробного действия. Такие обработки без изменения условий для роста микроорганизмов могут вызвать сдвиг в структуре микробиоценоза, что может привести к росту более агрессивных форм и к ухудшению состояния сохранности памятника.

Проведено исследование эффективности широко известных биоцидных препаратов отечественного и зарубежного производства, широко используемых в памятниках архитектуры и малоизвестных в области реставрации настенной живописи соединений, обладающих биоцидным действием.

По результатам испытаний биоцидов на 14 чистых культурах грибов наиболее стойким к действию катамина АБ и полисепта оказался *Aspergillus flavus*. В составе микобиоты на модельных образцах *Aspergillus flavus* отсутствовал. Среди грибов, образовавших колонии на модельных образцах, наиболее устойчивым к антимикробным обработкам был вид рода *Penicillium*, близкий к *Penicillium chrysogenum*, и неидентифицированный вид мукорового гриба.

Установлено, что препараты капатокс и тефлекс антиплесень, содержащие те же действующие вещества, что катамин АБ и полисепт, нельзя применять в соответствии с рекомендациями для этих препаратов. Показано, что катамин АБ более эффективен для антимикробной обработки, чем полисепт. В результате обработки полисептом на поверхности красочного слоя образуется пленка, придавая живописи большую насыщенность.

Сравнение действия 96°этилового спирта, спирта разбавленного в соотношении 1:1 и 70°спирта выявило, что наиболее эффективным антигрибным действием обладает 70°спирт. Показано, что замена воды на 70°спирт повышает эффективность обработки, поэтому предпочтительнее использовать 3% раствор катамина АБ в 70°спирте, чем водный препарат капатокс. Препарат полисепт в той же концентрации, что и катамин АБ в качестве антимикробного (дезинфицирующего) средства уступает ему. Использование в качестве растворителя водно-спиртового раствора в соотношении 1:1 и 70°спирта повышает эффективность полисепта. Следует отметить, что эффективность 70°спирта сопоставима с эффективностью 3% раствора полисепта в 70°спирте.

Препарат Артдез, действующим веществом которого является антибиотик имбрицин, является высоко эффективным антигрибным средством, но поскольку исходная концентрация действующего вещества низкая, для достижения 100% эффективности необходимо несколько обработок. В качестве растворителя в препарате Артдез используется изопропиловый спирт, поэтому перенасыщения водой не будет происходить. Однако рекомендовать его для антимикробной обработки (дезинфекции) в настоящее время невозможно, так как взаимодействие его с материалами стенописи не изучалось.

Предположение, что гидроксид кальция или органозоли гидроксида кальция обладают антимикробным (дезинфицирующим) действием, сравнимым с действием катамина АБ, в опытах в которых обработке подвергались хорошо развитые колонии грибов, выращенные на клее- меловом грунте, не подтвердилось.

Перед проведением специфической антимикробной обработки должны быть проведены исследования, показывающие её необходимость, её способность остановить повреждение памятника. Нормализация влажностного режима стенописи должна предварять или сопровождать работы по антимикробной обработке.

## Оглавление

1. Аналитический обзор. Биоцидные препараты, используемые для антимикробной обработки настенной живописи и камня в памятниках архитектуры.....	6
1.1. Показания для проведения антимикробных обработок стенописи и декора из камня.....	6
1.2. Зарубежный и отечественный опыт биоцидных обработок в памятниках с настенной живописью и каменным декором .....	6
1.3. Биоцидные обработки, проведенные в пещерах с полихромными росписями эпохи верхнего палеолита.....	10
1.4 . Лазерная очистка памятников с настенной живописью и скульптуры из камня.....	12
1.5 . Использование в начале XX века природных реставрационных материалов для укрепления настенной живописи и попытки придания им биостойкости.....	13
1.6. Опыт использования реставрационных материалов с биоцидными свойствами.....	15
1.7. Обсуждение опыта антимикробных обработок стенописи и каменного декора.....	17
1.8. Биоцидные препараты и способы их применения в практике реставрации настенной живописи в России.....	18
2. Оценка эффективности применяемых и перспективных соединений для антимикробной обработки настенной живописи.....	26
2.1. Сравнение эффективности фунгицидного действия биоцидов на основе алкилдиметилбензиламмоний хлорида, полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и наночастиц серебра. Видоспецифичность действия биоцидов.....	26
2.1.1. Сравнение эффективности биоцидов методом бумажных дисков....	27
2.1.2. Сравнение эффективности биоцидов в модельном опыте на строительных материалах.....	32
2.2. Проверка эффективности антимикробной обработки (дезинфекции) стенописи на образцах настенной живописи.....	36
2.3. Проверка эффективности использования биоцидных препаратов в натуральных условиях.....	53
3. Заключение.....	55
4. Список литературы.....	58
5. Приложение.....	62

## *1. Аналитический обзор. Биоцидные препараты, используемые для антимикробной обработки настенной живописи и камня в памятниках архитектуры.*

### *1.1. Показания для проведения антимикробных стенописи и декора из камня.*

В памятниках с нарушениями рекомендуемых для сохранения настенной живописи и каменного декора параметрами микроклимата, а таких достаточно много, важную роль в разрушении убранства интерьера играют аутотрофные и гетеротрофные бактерии, микроскопические грибы, водоросли. Среди них представители всех трех доменов живых существ; архей, прокариот, эукариот. Поскольку фактор микробиологической коррозии значим для памятников с настенной живописью и с резьбой по камню, для пещер, гротов и погребальных камер с древней живописью, то в процессе их консервации часто использовали и продолжают использовать вещества, обладающие антимикробными свойствами.

Борьба с развитием микроорганизмов посредством регулирования условий окружающей среды, несомненно, самый древний и важный способ предупреждения повреждений разнообразных материалов и особенно памятников искусства и культуры. Росписи, начиная от эпохи палеолита и более поздние, которые дошли до наших дней, сохранились благодаря постоянству специфических микроклиматических условий пещер, гротов, гробниц. В некоторых случаях благодаря ещё и специфическим летучим веществам с антимикробными свойствами. Японский исследователь Хидео Арай показал, что в изолированных погребальных камерах защиту настенных росписей от повреждения микроорганизмами обеспечивают низкомолекулярные алкиламины с низкими температурами кипения, образовавшиеся в результате распада белков тел захороненных людей, – фактор девственности пещер [1, р. 235]. При вскрытии пещер вследствие повышения температуры в ней они все переходят в газообразное состояние и улетучиваются. В целом состояние пещер до начала их активного посещения, которое привело к нарушению существовавшего в них баланса условий окружающей среды, способствовавших сохранению древней живописи на протяжении многих тысячелетий, называют девственным [2, р. 13].

Применение биоцидов для обработки живописи и каменного декора в памятниках архитектуры целесообразно в том случае, если они эффективно ингибируют развитие микроорганизмов, не оказывают отрицательного действия на живописные материалы. Если они способны обеспечить защиту от повреждений в течение длительного времени, не очень токсичны для людей, и если влажностный режим стенописи и декора не может быть нормализован достаточно быстро. Несмотря на возможность применения биоцидов, необходимо делать все возможное для поддержания в памятнике условий, препятствующих развитию микроорганизмов.

### *1.2. Зарубежный и отечественный опыт биоцидных обработок в памятниках с настенной живописью и каменным декором.*

В силу особых требований, предъявляемых к биоцидам для обработки живописи круг рекомендуемых или рекомендовавшихся ранее химических соеди-

нений невелик. Самый большой опыт применения биоцидов для консервации настенной живописи и каменного декора в Польше, Италии, Индии, Испании, России, Франции. Накопленный в этих странах опыт использовался другими странами. Так, например, настенная живопись и штукатурка на своде одного из компартиментов Кентерберийского собора в Англии была обработана биоцидами [3, р. 13], предложенными и использовавшимися для этих целей польскими консерваторами - хлорированное фенольное соединение 0,3% раствор параклорметакрезола в спирте и 0,1% раствор фенилртутного ацетата в спирте [4, р. 233].

Согласно рекомендациям была проведена трехкратная обработка живописи путем распыления биоцидных растворов. Изменений живописи Кентерберийского собора после обработки не наблюдалось [3, р. 13]. Немецкие исследователи показали, что по активности и длительности действия фенилртутный ацетат превосходит другие соединения, предлагавшиеся для обработки настенной живописи: пентахлорфенол (ПХФ), производные бензимидазола, оловоорганические соединения [5, р. 377]. Недостатком фенилацетата ртути является высокая токсичность и коррозионная активность по отношению к цветным металлам.

Для фунгицидной обработки фресковой византийской живописи XII в. в крипте С. Евсевия (Павия, Италия) были использованы биоциды на основе бензимидазола (беномил, имазалил, карбендазим<sup>1</sup>), одни из первых фунгицидов системного действия использовавшихся и используемых сейчас в сельском хозяйстве [6, р. 47]. При испытаниях на чистых культурах грибов, выделенных с живописи (*Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium lanosum*), они полностью подавляли рост грибов в концентрации 0,001%. Перед применением биоцидов на памятнике проводились предварительные натурные обработки пробных участков стенописи. Растворы биоцидов наносились кистью. Отсутствие изменений живописи на обработанных участках оценивалось визуально. Через 6 месяцев повторного развития грибов не отмечалось, хотя микроклиматические условия крипты С. Евсевия оставались прежними. В то же время авторы отмечают, что несмотря на полученный положительный эффект использования биоцидов необходимо прилагать все возможные усилия для изменения микроклиматических условий крипты С. Евсевия, способствующих росту микроскопических грибов [6, р. 50].

Известно применение оловоорганических соединений, прежде всего трибутилолово оксида (ТБТО) для защиты настенной живописи от повреждения микроорганизмами. В рамках разработки методики консервации стенописи (собор Рождества Богородицы Ферапонтова монастыря) были сделаны пробные обработки стенописи в Никольском приделе на уровне полотенец 1,5% раствором ТБТО в толуоле. За участками пробных обработок вели мониторинг. ТБТО в условиях, способствовавших повторной реколонизации обработанных участков, обеспечивал длительную защиту стенописи от развития микроорганизмов.

---

<sup>1</sup> Беномил – метил-1-бикарбонил-2-бензимидазолкарбамат (фирма Du Pont); имазалил – (±)-1-(β-аллилокси-2,4-дихлорфенилэтил) имидазол (фирма SIAPA); карбендазим – N-(бензимидазоллил-2)-O-метилкарбамат (фирма BASF)

ТБТО ингибирует рост микроскопических грибов, бактерий, актиномицетов, цианобактерий, водорослей, устойчив к вымыванию и воздействию света. Изменений красочного слоя за период наблюдения в течение нескольких лет не происходило.

Также как и в случае ртуторганических соединений рекомендуется применение ТБТО вместе с биоцидами из класса органических соединений, в частности вместе с четвертичными аммониевыми соединениями (ЧАС). ТБТО и ЧАС в 70%-ном изопропиловом спирте были применены для обработки потолочных росписей в Швейцарии в церкви эпохи барокко [7, р. 433]. Они были использованы с целью временной защиты до создания микроклиматических условий, исключающих возможность биоповреждения живописи. Недостатком ТБТО и других оловоорганических соединений является их высокая токсичность. Через несколько лет ТБТО было использовано в той же Швейцарии для ингибирования роста ксерофильного вида *Aspergillus amstelodami* из группы из группы *Aspergillus glaucus*, который развивался на красочной слое деревянных панелей потолка, датируемых началом 12 века, расписанных в технике темперной живописи, во всемирно известной церкви Св. Мартина в Циллисе [8, р. 416]. На живописи и на реставрационных материалах, которые использовались для укрепления отслаивающихся участков красочного слоя, был обнаружен только этот устойчивый к недостатку влаги вид. Колонии грибов располагались на потолочной росписи в наиболее плохо вентилируемых местах, в углах.

Но, несмотря на хорошие антимикробные свойства ТБТО, после обработки были предприняты меры по предупреждению развития грибов и отслоению красочного слоя потолочных росписей путем «пассивной» консервации. С помощью установленной автоматической системы климат - контроля были устранены значительные колебания микроклиматических параметров и снижена чрезмерная влажность воздуха, которые вызывали разрушение росписей и провоцировали рост колоний грибов [9, р. 268]. В результате нормализации микроклиматических условий развитие грибов в течение многих лет не возобновлялось. Следует отметить, что когда условия, благоприятные для роста микроорганизмов, остаются неизменными, то срок защитного действия даже такого токсичного и трудно вымываемого биоцида ограничен.

Известен ряд органических соединений с биоцидными свойствами, использовавшиеся ранее и используемые в настоящее время на памятниках с настенной живописью и каменным декором. Для антимикробной обработки фресок этрусских гробниц и кариатид Акрополя использовали 5% раствор изотиазолинон хлорида в ацетоне [10, р. 103]. На многих памятниках с целью подавления роста микроорганизмов применялись ЧАС, в подавляющем большинстве случаев - алкилдиметилбензиламмоний хлорид. В англоязычной литературе он часто встречается под названием бензалкониум хлорид. Выпускался и выпускается разными зарубежными и отечественными фирмами под разными торговыми марками: препараты Превентол Р50, Р80, Р90 фирмы Байер; Гиамин 3500 – фирма Ром и Хаас; Секвартил – фирма Рон Пуленк; Нео Десоген – фирма Сиб-Гейги; препарат Капатокс – фирма Капарол, препарат катамин АБ – фирма «Бурсинтез».



В России среди реставраторов, работающих в памятниках с настенной живописью, получили распространение биоциды на основе полигексаметиленгуанидина (полигексаметиленгуанидин хлорид – метацид, полисепт или полигексаметиленгуанидин фосфат – фогуцид). Недостатком этих соединений является хорошая растворимость в воде. В условиях конденсации влаги или протечек они не могут обеспечить длительность антимикробного действия. Кроме того проведенные исследования показали, что у грибов довольно быстро возникает устойчивость к препаратам на основе полигексаметиленгуанидина, в биологической лаборатории ГосНИИР был обнаружен штамм *Purpureocillium lilacinum*, который в виде биопленки был способен развиваться в 25% растворе препарата полисепт. *Purpureocillium lilacinum* встречается в составе микобиоты в зонах деструкции штукатурных растворов и камня. В связи с этим применение разбавленных растворов полисепта может даже способствовать его развитию на памятниках [11, с. 206; 12, р. 140].

По мнению консерваторов-биологов из Санкт-Петербурга для антимикробной обработки каменных памятников часто используются азольные соединения и фунгициды, относящиеся к гуанидиновым основаниям (полигуанидиновые соединения) [13, р. 158].

Для контроля роста микроорганизмов на настенной живописи и камне использовались антибиотики, которые ингибирует более или менее избирательно определенные группы микроорганизмов. Например, пенициллин активен в отношении грамположительных бактерий, стрептомицин и канамицин – антибиотики широкого спектра действия, активны в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий, нистатин – полиеновый антибиотик, активен в отношении грибов.

От применения антибиотиков для биоцидной обработки стенописи не отказались и до сих пор. Достаточно неожиданным было сообщение о применении в Помпеи итальянскими реставраторами, наряду с лазерной очисткой росписей, антибиотика амоксициллина (полусинтетический пенициллин). Реставрационные работы на археологическом памятнике проводились в 2013 - 2015 годах. Антибиотик был использован в процессе реставрации фресок виллы Мистерий для подавления развития стрептококков, колонизировавших античную живопись [14]. Насколько долго будет сохраняться антимикробное действие после обработки, пока неизвестно. Как правило, большинство антибиотиков не обладают длительной устойчивостью к воздействию факторов внешней среды. Но, если в ходе реставрационных работ условия, благоприятные для развития бактерий на стенописи, были изменены, это, прежде всего, касается влажностного режима стенописи, то возобновление развития стрептококков не произойдет. Если условия для их роста остаются благоприятными, то потребуются повторные антимикробные обработки.

Исследование влияния антибиотика на материалы живописи не проводилось, возможно, это связано с тем, что он был использован в низких концентрациях и итальянские реставраторы не предполагают какого-либо негативного воздействия на них. Следует отметить, что антибиотики, даже широкого спектра действия, обладают избирательным действием в отношении различных групп

микроорганизмов. Перед биоцидной обработкой с использованием антибиотиков должно быть проведено микробиологическое обследование, чтобы выявить доминирующие группы микроорганизмов. При использовании антибиотиков нельзя исключить возникновения устойчивых к ним форм микроорганизмов. Кроме того подавление одной группы микроорганизмов может создать более благоприятные условия для развития другой.

Для борьбы с плесневыми грибами в библиотечных фондах коллегами из Санкт-Петербурга в настоящее время рекомендован препарат «АРТДЕЗ». Действующим веществом препарата является неполиеновый антибиотик имбрицин (продуцент *Streptomyces imbricatus*). Он предназначен не только для обработки документов, но и для обработки стен и полов фондохранилищ. Положительным свойством неполиеновых противогрибковых антибиотиков является низкая токсичность и низкая летучесть, что позволяет использовать его в пищевой промышленности в качестве фунгицидного наполнителя в пищевых пленках для защиты продуктов от плесневения.

### 1.3. Опыт биоцидных обработок в пещерах с полихромными росписями эпохи верхнего палеолита.

Богатый опыт использования антибиотиков и других биоцидов для борьбы с развитием микроорганизмов на стенах с живописью эпохи верхнего палеолита имеет пещера Ласко. Первое оборудование для кондиционирования воздуха в пещере установили в 1958 году. Однако это не остановило развитие сообществ микроорганизмов и водорослей на стенах пещеры. Сначала «зеленую болезнь», первые сообщения о которой появились в 1960 году, лечили распылением растворов двух антибиотиков: стрептомицина и пенициллина для подавления развития бактерий с последующим распылением раствора формальдегида для ингибирования роста водорослей. Но все-таки микроорганизмы продолжали развиваться, даже, несмотря на то, что в пещере была установлена система озонной очистки воздуха. В 2000 году аппаратуру, управляющую климатом, заменили. Вскоре после этого хранители заметили появление плесени в тамбуре пещеры. Грунт покрылся грибами *Fusarium solani*. Этот процесс был связан с установкой новой системы климат контроля. Штаммы *Fusarium solani*, появившиеся в пещере, были устойчивы к формальдегиду, который использовался десятилетиями для дезинфекции подошв обуви посетителей. Грибы распространились на рисунки, которые вскоре были покрыты белым грибным мицелием. Было также показано, что *Fusarium solani* существовал в ассоциации с бактерией *Pseudomonas fluorescens*, которая была устойчива к бензалкониум хлориду (ЧАС, аналог катамина АБ), который применяли ранее для фунгицидной обработки, поэтому дополнительно стали использовать антибиотики.

В конце лета и осенью 2001 года в пещере проводились интенсивные биоцидные обработки раствором бензалкониум хлорида плюс стрептомицина и полимиксина. Полы обрабатывались негашеной известью. Биоцидные обработки продолжались до 2004 года. В 2004 обработки раствором бензалкониум хлорида были заменены на механическую очистку с удалением с помощью вакуумного отсоса всех частиц образующихся при механической чистке. В 2001 году в пе-

щере на потолке и на стенах появились отдельные черные пятна вследствие развития колоний меланизированных грибов (есть предположение, что для своего развития они использовали продукты распада бензалкониум хлорида), количество которых к 2007 году сильно возросло, поэтому опять в 2008 году биоцидные обработки были возобновлены. В 2008 году они проводились препаратом Devor Mousse, представляющим собой смесь веществ. Он содержит два ЧАС: бензалкониум хлорид и мирамистин (бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммоний хлорид) и фунгицид катон (2-октил-2Н-изотиазолинон). Его обычно используют для лишайников, мхов, водорослей, грибов со стен зданий.

Два вида рода *Pseudomonas*, обнаруженные в пещере, оказались адаптированы к росту в присутствии низких концентраций Devor Mousse, в состав которого, помимо ЧАС, входит октилизотиазолинон (катон 893 MW) [15, p. 868]. Биоцидные обработки оказались неэффективными. До настоящего времени все попытки борьбы с колониями темноокрашенных грибов, распространившимися на сводах и стенах пещеры, кроме их механического удаления оказались безуспешными.

Установка системы кондиционирования воздуха, различного рода биоцидные обработки и механическое удаление колоний микроорганизмов и поверхностных загрязнений не привели к желаемому результату. Пещера уже в течение долгих лет закрыта для посещения. Есть предположение, что десятки обработок антибиотиками, антисептиками и биоцидами привели к элиминированию первоначального микробного сообщества, которое было антагонистично к популяции грибов [2, p. 13], поэтому необходимо восстановить условия её существования до начала активного посещения, что потребует много времени. В последнее время в случае микробной колонизации очистка стен с росписями делается механически с помощью скальпеля и воды, что считается наиболее безопасным способом борьбы с ростом микроорганизмов.

Проблемы с сохранностью росписей есть и в других пещерах с полихромной живописью эпохи палеолита. Все исследователи единодушны в том, что до открытия росписей и началом посещения пещер микроклиматические условия в них были относительно постоянными без резких перепадов, и это обеспечивало уникальную сохранность древней живописи. Посетители выделяют тепло, углекислый газ, поглощают кислород, им нужно освещение, чтобы двигаться и видеть живопись, и, как показало время, этот сдвиг микроклиматических условий привносимый людьми оказался катастрофичным для хрупких экосистем пещер. Ласко была закрыта для посещения в 1963 году, Альтамира в 2002 году. Основными причинами для закрытия послужили – развитие бактерий, микроскопических грибов, водорослей и разрушающее воздействие углекислого газа. В настоящее время посетителям доступны копияные пещеры и копии рисунков, хранящиеся в музеях.

Тех же проблем не избежала и пещера Шульган-Таш (Капова пещера) на реке Белой в Башкирии, рисунки которой были открыты в 1959 году. Посещение пещеры ограничено до минимума с 2012 года. Экскурсантам демонстрируются копии рисунков в натуральную величину в привходной части пещеры. Несколько залов и гротов Шульган-Таш закрыты из-за нарушения микробиологического

режима. Для предохранения биокоррозии палеолитической живописи в Шульган-Таш предлагается использовать наночастицы серебра, стабилизированные мирамистином [16, р. 157]. Мирамистин - представитель класса ЧАС. Он обладает мощным антимикробным действием, входит в состав Devor Mousse – препарат, который использовался в пещере Ласко. В низких концентрациях  $5 \cdot 10^{-5}$  г/мл суспензия наночастиц серебра прозрачна и, как показали авторы, контакт с ней приводит к резкому снижению численности бактерий и грибов. Суспензия может наноситься путем опрыскивания. Дополнительно может обрабатываться известняк вокруг рисунков, чтобы усилить ингибирование развития микроорганизмов на рисунках [16, р. 157]. На наш взгляд, распыление наночастиц серебра на древнюю живопись может нанести ущерб её исследовательскому потенциалу. Кроме того, нет исследований о влиянии наночастиц серебра на состояние сохранности живописи. Ведь известно, что ионы серебра чувствительны к действию света, а антимикробной активностью обладают только наночастицы с хемосорбированными на поверхности ионами Ag. Опыт Ласко показывает, что в условиях пещер надо быть крайне осторожными в вопросе использования биоцидов для ингибирования роста микроорганизмов.

#### *1.4 . Лазерная очистка памятников с настенной живописью и скульптуры из камня*

Для очистки росписей и удаления следов предыдущих реставрационных вмешательств в вилле Мистерий применялась лазерная технология, при использовании которой микроорганизмы удаляются вместе с поверхностными загрязнениями [14]. Консерваторы нанесли на поверхность фресок амоксициллин, возможно, с целью предупреждения развития микроорганизмов, а, возможно, потому что сочли лазерную антимикробную обработку недостаточно эффективной. В последнее время лазерная очистка в качестве альтернативы механической очистке и растворителям предлагается и используется для памятников из камня, металла и даже из органических материалов. На примере виллы Мистерий можно видеть её использование для настенной живописи. Лазерная очистка опробована на фресках Старой сакристии (ризницы) и капеллы дель Манто (часовня Мантии) в госпитале Санта Мария дела Скала в Сиене. Отмечается, что лазерная очистка предпочтительнее химической (с использованием растворителей) и механической очистки. Однако есть проблемы, связанные с выбором длины волны, мощностью излучения и длительностью импульса, так как в последнем случае и слишком длинные и слишком короткие импульсы могут нанести вред живописи [17]. Предполагалось в 2015 году в Новгородском музее-заповеднике опробовать новый метод очистки фресок с помощью лазера под руководством специалистов из Санкт-Петербурга. Лазер используется не только для удаления загрязнений, но и для удаления потемневшего лака, удаления записей. Лазерные технологии все больше применяются как инструмент для исследования памятников культуры и искусства.

Процесс лазерной очистки основан на селективности воздействия. На используемой длине волны коэффициент отражения поверхности памятника должен быть высоким, а коэффициент отражения биодеструкторов и других по-

верхностных загрязнений низким, то есть лазерное излучение должно ими интенсивно поглощаться. В результате воздействия излучения происходит испарение с поверхности памятника биодеструкторов и поверхностных загрязнений, которые разрушаются за счет быстрого расширения до свободных молекул, атомов и ионов. Для очистки мрамора и известняка предлагаются лазеры с длиной волны 1,0-1,1 мкм, длительность импульсов 10-100 мкс (мкс – микросекунды), плотность энергии 5-50 Дж/см<sup>2</sup>. Для очистки органических материалов (бумага, кожа, древесина), чтобы избежать термического повреждения, предлагается использовать более коротко импульсный лазер, длительность импульса 10 нс (нс – наносекунды) [18, с.19]. Иногда их называют наносекундные лазеры.

При использовании лазера с соответствующей плотностью энергии микроорганизмы, находящиеся на твердой относительно гладкой поверхности, будут сублимированы и погибнут. Но те из них, которые находятся в трещинах, в глубоких порах, под отстающими чешуйками могут не погибнуть при лазерной очистке, так как излучение может не достигнуть этих мест. Кроме того, следует иметь в виду, что лазерное излучение оказывает негативное фотохимическое и термальное воздействие на ряд живописных пигментов, особенно киновари, свинцовых белил и ряда других, которые не защищены от его воздействия слоем лака, масляным или темперным связующим, исследование условий безопасного применения его для живописи продолжается.

### *1.5 . Использование в начале XX века природных реставрационных материалов для укрепления настенной живописи и попытки придания им биостойкости*

Российские археологи (в это время решением проблемы сохранения памятников архитектуры с настенными росписями занималось археологическое общество) в середине XIX века обратили внимание на те факты, что памятники гибнут не только от ветхости и климатических условий, но и от неумелых поновлений [19, с.5].

Из истории консервации настенной живописи у нас и за рубежом известно, что до войны и в первые послевоенные годы применение природных реставрационных материалов для укрепления красочного слоя стенописи в памятниках с нерегулируемым температурно-влажностным режимом приводило к вспышкам развития колоний микроорганизмов. Так, например, часовня С. Екатерины (замок Герберштайн) в Австрии украшена фресковой живописью 14-го века, которая в конце 16-го века была покрыта штукатуркой. В ходе реставрационных работ с 1942 по 1949 годы штукатурный слой с фресковой живописи был удален, при этом живопись укрепляли раствором казеина (1:10). Развитие грибов началось спустя 5 дней после применения казеина в качестве укрепляющего состава для живописи [2, р. 5].

В России после революции во многих памятниках реставраторы и сотрудники Центральных государственных реставрационных мастерских (ЦГРМ) и Секции древнерусской живописи Государственной Третьяковской галереи (ГТГ) проводили работы по раскрытию и укреплению красочного слоя древних росписей. В период с 1918 года до конца двадцатых годов основным материалом для

укрепления красочного слоя стенописи была вишневая, реже сливовая камедь, которую разбавляли спиртом, иногда в камедь вводили молочную сыворотку, клейковину и некоторые другие соединения. В некоторых случаях после укрепления камедью, если результат не удовлетворял реставраторов, живопись опрыскивали молочной сывороткой [20, с. 45]. Использование камеди для консервации настенных росписей было прекращено в конце двадцатых годов, вероятно, в связи с тем, что после укрепления росписи покрывались белым налетом. В отчетах и дневниках реставраторов налет назывался плесневидным, белой плесенью. Его можно было удалить водой со спиртом, но затем он появлялся вновь. Нетрудно видеть, что введение камеди повышало гигроскопичность и питательный статус красочного слоя стенописи, что в условиях конденсационного увлажнения и высокой влажности воздуха способствовало развитию налета, состоящего из колоний микроорганизмов, который скрывал живопись. Камедь применяли и в дореволюционное время. Есть сведения, что ею укрепляли живопись Троицкого собора Ипатьевского монастыря в 1913 году [21, с. 113] и живопись других памятников. После революции некоторые древние памятники, которые в конце девятнадцатого – начале двадцатого века отапливались, перестали отапливаться. В некоторых перестали проводить регулируемое проветривание. Микроклиматические условия памятников, способствующие росту микроорганизмов, сделали невозможным применение камеди для укрепления красочного слоя стенописей в послереволюционное время. От применения камедей было решено отказаться также, потому что в памятниках, в которых условия были неблагоприятны для роста микроорганизмов, наблюдения показали, что её использование способствует разрушению живописи, а не укреплению.

С 1930 года сотрудники физико-химической лаборатории ЦГРМ, затем перешедшей в ГТГ, и специалисты Института Исторических (Археологических) Технологий разрабатывают новые реставрационные материалы. Испытания этих материалов проводятся как в лаборатории, так и на памятниках [20, с. 47]. В 1931 году в памятнике XII века – церкви Спаса Нередицы были проведены опыты по проверке различных материалов для укрепления красочного слоя. Результаты опытов проверялись в 1932 году комиссией из представителей ЦГРМ и Института Исторических Технологий. Из семи испытанных препаратов комиссия отметила пригодность казеина, при этом пришла к заключению о желательности как предварительной, так и последующей обработки укрепляемого участка раствором формалина. На основании опыта с формалином, проведенного в Нередице, комиссия имела основания признать его полную безвредность для колорита росписей. Для предварительной и последующей обработки решено было брать 9%-ный раствор формалина в воде, в пересчете на формальдегид 3,6%-ный раствор. Если укрепление проводилось не пульверизацией, а с кисти, то предварительную обработку не делали [22, с. 38]. Негативные последствия укрепления стенописи казеином стали очевидны через короткое время, через два-три года наблюдалось растрескивание казеиновой пленки, она приподнималась, скручивалась и отдиралась вместе с красочным слоем.

Формальдегид, обладая дубящим действием, повышал биостойкость казеина, одновременно повышая жесткость и хрупкость его пленок. Но биостой-

кость казеиновой пленки, обработанной раствором формальдегида, была недостаточной для длительной экспозиции в условиях высокой влажности, и она также становилась причиной активизации роста микроорганизмов. Практика применения казеина для укрепления красочного слоя была прекращена в сороковые годы XX века.

Кроме смеси раствора казеина и спирта (казеиновая «варка», вода и денатурат) и камедей, в качестве укрепляющих средств использовались рыбий клей, желатин, копытный клей, желток яйца, разведенный квасом или пивом с добавлением дезинфицирующих средств. Недостатком всех указанных средств Е.А. Домбровская [23, с. 208] считает их загнивание и быстрое покрытие плесенью. Для устранения этих недостатков было рекомендовано применение формалина (1 ч. формалина к 2,5 ч. воды). Появлявшуюся вследствие применения укрепляющих составов белую, зеленую и черную плесень предлагалось убирать при помощи 10-50% раствора денатурата, затем промыть раствором формалина [24, с. 77]. В шестидесятые годы двадцатого века для борьбы с плесневыми грибами, разрушающими древнерусскую стенопись, Д.С. Курицыной, биологом ЦГХРМ им. Грабаря, были предложены ЧАС, которые использовались и используются до настоящего времени [25, с. 39].

#### *1.6. Опыт использования реставрационных материалов с биоцидными свойствами*

Однако соединения для укрепления красочного слоя настенной живописи могут обладать биоцидным действием, например гидроксид кальция. Хотя гидроксид кальция один из наиболее древних и широко используемых строительных материалов, его применение для укрепления настенной живописи было практически неизвестным. Низкая растворимость гидроксида кальция в воде, порядка 1,8 г в литре препятствовала его использованию. Насыщенный раствор гидроксида кальция использовался изредка в некоторых ситуациях. В свою очередь применению суспензии (дисперсии) частиц гидроксида кальция мешала угроза образования белого налета (вуали) на обработанной поверхности. Побеления можно избежать, используя дисперсию частиц гидроксида кальция в спирте с размером частиц меньшим, чем размеры пор обрабатываемой поверхности, размер которых варьирует в пределах микрон. Следовательно, для того, чтобы проникнуть в поры частицы гидроксида кальция должны быть наноразмерными.

Тестовые испытания известь/спиртовой дисперсии начались уже давно. Так есть сведения, относящиеся к концу девятнадцатых годов, об её успешном применении в тестовом режиме на итальянских памятниках XIV – XVI веков. Она была использована для пробных укреплений живописи Андреа Бонайути (XIV в.) в испанской капелле и живописи Паоло Уччелло (XV в.) в зеленом монастыре при церкви Санта Мария Новелла во Флоренции [26, р. 161]. Затем стабилизированная дисперсия гидроксида кальция была использована для укрепления красочного слоя живописи Филиппо Липпи (XV в.) в кафедральном соборе Прато, живописи Санти ди Тито (XVI в.) в кафедральном флорентийском соборе, каменного декора в базилике Санта - Приска на Авентине в Риме и настен-

ных росписей Конрада Альбрицио (XX в.) в выставочном зале музея Луизианы [27, р. 3].

В последнее время появились сообщения об опыте укрепления красочного слоя стенописей наночастицами гидроксида кальция и гидроксида бария в мексиканском памятнике археологии, недалеко от границы с Гватемалой, акрополь Чикнааб (городище Калакмуль, цивилизация майя классического периода), открытых в 2005 году. Чтобы предохранить живопись от резких колебаний условий окружающей среды над памятником была сооружена крыша, и было ограничено до минимума число людей, пребывающих в нем. Но все равно возникла проблема необходимости консервации росписей. В других древних памятниках майя, открытых ранее живопись укрепляли акриловыми соединениями, рекомендуемыми для этих целей, но вследствие кристаллизации солей и развития микроорганизмов все попытки укрепления были неудачны, и даже провоцировали новые разрушения [28, р. 9375]. В связи с этим для росписей акрополя Чикнааб было решено применить неорганические укрепляющие материалы, которые увеличивают когезию частиц красочного слоя и подложки и в тоже время не нарушают процессов влагообмена стен с окружающей средой. Применение наночастиц гидроксида кальция и бария позволило добиться успеха в сложных условиях влажного субтропического климата и в отсутствии установок поддержания климата [28, р. 9380].

В Италии уже накопился более чем пятнадцатилетний опыт использования стабилизированной известь/спиртовой дисперсии для укрепления настенной живописи XIV- XVI веков в ряде итальянских памятников, который был распространен и на археологическую живопись памятника, находящегося в условиях влажного субтропического климата. О каких-либо изменениях красочного слоя стенописей после обработки наночастицами гидроксида кальция не сообщалось. Из опыта реставрации древнерусской настенной живописи известно, что некоторые пигменты, особенно синие, голубые и зеленые, чувствительны к действию щелочи. Раствор гидроксида кальция имеет сильнощелочную реакцию, рН больше 12, количество свободных гидроксил ионов при образовании наночастиц, по-видимому, может уменьшаться. Однако необходимо проведение дополнительных предварительных исследований с материалами живописи, чувствительными к действию щелочных обработок.

Следует отметить, что и раньше разрабатывались способы одновременно укрепления и биоцидной обработки настенной живописи на переувлажненном штукатурном основании. Например, использование в качестве поликатиона – полигексаметиленгуанидин карбоната, обладающего биоцидным действием, и в качестве полианиона – полиакриловой кислоты, используемой для укрепления стенописи [29]. Каждый из них растворим в воде, и наносится на стенопись в виде водного раствора, но в результате реакции между противоположно заряженными полиэлектролитами образуется полиэлектролитный комплекс, макромолекулы которого удерживаются вместе солевыми связями. В результате полиэлектролитный комплекс становится более устойчив к вымыванию, чем его составляющие, при этом он обеспечивает укрепление живописи и препятствует



развитию микроорганизмов на ней в памятнике с неблагоприятным гидротермическим режимом.

Пробные обработки по предложенной технологии были проведены в Успенском соборе Ростова Великого, которые в условиях аварийного состояния стенописи дали положительные результаты. Позднее пробные обработки были сделаны в Грановитой палате Московского Кремля. Участки стенописи были обработаны раствором полигексамитиленгуанидин гидрохлорида и раствором полиакриловой кислоты. Вследствие попеременной обработки этими соединениями достигался эффект укрепления деструктированного участка стенописи, при этом ему обеспечивалась длительная антимикробная защита. Однако из-за наблюдаемого в некоторых случаях пожелтения обработанных участков, в дальнейшем для обработки стенописи Грановитой палаты, нуждающейся в укреплении, этот метод не использовался.

### *1.7. Обсуждение опыта антимикробных обработок стенописи и каменного декора.*

Антимикробная обработка стенописи и каменного декора чаще всего проводится следующим образом: механическое очистка поверхности от колоний микроорганизмов с использованием вакуумного отсоса, чтобы избежать рассеивания клеток микроорганизмов, удаление микробных налетов с помощью растворителей, как правило, спирта, воды и их смесей, и затем обработка очищенной поверхности биоцидным составом. В последнее время стало применяться лазерное излучение для удаления микроорганизмов с поверхности камня и даже с настенной живописи.

Анализируя опыт использования антимикробной обработки стенописи и каменного декора можно сделать следующие выводы.

1. Ни одна биоцидная обработка не может защитить памятник на неопределенное время без изменения его гидротермического режима с благоприятного для развития микроорганизмов на неблагоприятный. За исключением некоторых естественных факторов ингибирования развития микроорганизмов в изолированных или частично изолированных от окружающей среды условиях.

2. Биоцидные обработки настенной живописи в большинстве случаев используют в качестве вынужденной меры на период нормализации условий окружающей среды, в которых находится памятник.

3. Наиболее пролонгированным действием обладают олово и ртутьорганические биоциды и соответственно биоцидные препараты, в состав которых они входят.

4. В пещерах обеспечение сохранности палеолитической живописи и посещение их большим количеством людей оказалось пока неразрешимой задачей. Использование систем кондиционирования воздуха и регулярные биоцидные обработки оказались недостаточны, чтобы ингибировать развитие грибов и бактерий на стенописи.

5. Лазерное излучение в режиме, используемом для удаления поверхностных загрязнений, высокоэффективно для удаления и разрушения микроорганизмов и водорослей (методом фотоабляции), развивающихся на поверхности

памятников из камня. При использовании лазера с соответствующей плотностью энергии микроорганизмы на твердой относительно гладкой поверхности камня, будут сублимированы и погибнут. Но те из них, которые находятся в трещинах, в глубоких порах, под отстающими чешуйками могут не погибнуть при лазерной очистке, так как излучение может не достигнуть этих мест. Кроме того, следует иметь в виду, что лазерное излучение оказывает негативное фотохимическое и термальное воздействие на ряд живописных пигментов, особенно киновари, свинцовых белил и ряда других, которые не защищены от его воздействия слоем лака, масляным или темперным связующим, исследование условий безопасного применения его для живописи продолжается.

6. Консервационная практика показывает, что длительное использование синтетических биоцидов и антибиотиков приводит к появлению устойчивых к ним микроорганизмов и даже микроорганизмов, способных использовать их в качестве источника углерода и азота.

7. Применение биоцидов в сублетальных концентрациях может вместо ожидаемого эффекта ингибирования стимулировать развитие микроорганизмов.

#### *1.8. Биоцидные препараты и способы их применения в практике реставрации настенной живописи в России*

Исследовались материалы, представленные в реставрационных паспортах, поданных реставраторами в комиссию по аттестации художников-реставраторов по монументальной живописи. Были собраны данные о том, какие биоциды используются для антимикробной обработки (дезинфекции) настенной живописи, и какими способами они применяются в процессе реставрации памятников. Проанализированы материалы по следующим памятникам: собор Рождества Богородицы Саввино-Сторожевского монастыря, г. Звенигород, Успенский собор Троице-Сергиевой Лавры, трапезный храм Троице-Сергиевой Лавры, церковь сошествия Святого Духа на апостолов в Троице-Сергиевой лавре, г. Сергиев Посад, Строгановский дворец, Санкт-Петербург, восточное крыло здания Главного штаба, Санкт-Петербург, дворец Юсуповых, Белоколонный зал, Санкт-Петербург, усадебная церковь Спаса Нерукотворного в музее-усадьбе Абрамцево, археологические фрагменты стенописи из Георгиевского собора Юрьева монастыря, г. Великий Новгород, церковь Петра и Павла, г. Ярославль, часовня царственных страстотерпцев – погибшей семьи императора Николая II, о. Свяжск, республика Татарстан, трапезная палата храма Успения Божьей Матери, Богородице -Успенского мужского монастыря, о. Свяжск, республика Татарстан, храм в честь иконы «Всех скорбящих радость», о. Свяжск, республика Татарстан, галерея Большого собора Донского монастыря, г. Москва, церковь Федоровской иконы Божией Матери в Ярославле, церковь Спаса на Бору в Ярославле, церковь Иоанна Златоуста в Коровниках, г. Ярославль, церковь Спаса Преображения Евфросиньевого монастыря, г. Полоцк, церковь Иоанна Богослова на втором ярусе колокольни Новодевичьего монастыря, Москва.

Церковь Иоанна Златоуста в Коровниках, г. Ярославль. Темперная живопись, 1732-1733 гг. Реставрационные работы в 2012 году (Владимирреставрация). Дезинфекция (антисептирование) проводилось в два этапа. Перед первой

обработкой с помощью мягких кистей снимаются пылевые загрязнения на расположенный ниже очищаемого участка лист бумаги. В зависимости от разрушений красочного слоя, площади обрабатываемых участков раствор антисептика наносится мягкой кистью или с помощью аэрографа с насадками различного диаметра. Вторая обработка выполняется после удаления позднейших наслоений перед окончательным укреплением участков красочного слоя. Состав дезинфицирующего раствора 3% катамин АБ (спирт, вода 1:1). При первой обработке на особо переувлажненных участках стенописи количество спирта увеличивается до 60%. Видимые налеты плесени снимаются с живописи с помощью небольших ватных тампонов, смоченных в дезинфицирующем растворе с концентрацией катамина АБ 5% и с повышенным содержанием спирта до 60-70%. При разработке методики реставрации живописи Рождественского монастыря был рекомендован 3% раствор катамина АБ в 70% спирте. Почему в качестве растворителя используется смесь спирта с водой в соотношении 1:1 непонятно. В качестве адгезива и консолиданта в памятнике применялся модифицированный куриный желток. В качестве консерванта в него вводился катамин АБ в количестве от 0,5% до 1%. Та же методика дезинфекции настенной живописи была использована в церкви Федоровской иконы Божией Матери в Ярославле и в церкви Спас на Бору в Ярославле.

Церковь Спаса Преображения Евфросиньевого монастыря, г Полоцк. Фресковая живопись XII в. Реставрационные работы в 2015 году (МНРХУ). В целях предупреждения развития плесени вся поверхность живописи после укрепления и раскрытия должна быть обработана 3% раствором катамина АБ в 70% растворе этилового спирта. Раствор наносился на стену широкой щетинной кистью.

Как известно, катамин АБ хорошо растворим в воде. В условиях, когда живопись в весенне-летний период подвергается конденсационному увлажнению защитить её от развития микроорганизмов с помощью водорастворимых препаратов невозможно.

Церковь Сошествия Святого Духа на апостолов в Свято-Троицкой Сергиевой лавре. Масляная живопись на колоннах. Реставрационные работы 2015 года (Сфера 21 век). Биоцидная обработка. Антисептирование поверхности проводилось 3% водно-спиртовым (1:1) раствором препарата «Полисепт». Количественное соотношение спирта и воды определяется влажностью самой живописи и влажностью воздуха в помещении. Обработка пораженной стенописи выполняется с помощью пульверизатора или флейца с особой тщательностью в местах со следами биопоражений. С большой осторожностью обрабатываются участки с ранее отставшим красочным слоем

После антисептирования поверхности необходимо провести контрольные исследования сильно зараженных участков для определения результатов обработки стенописи. После выполнения антисептирования препаратом «Полисепт» и его полного высыхания изменений в тоне живописи не происходит.

Трапезный храм Свято-Троицкой Сергиевской Лавры. Масляная живопись покрыта лаком, 1911 г. Реставрационные работы 2015 года (Сфера 21 век). Биоцидная обработка такая же, как и в предыдущем пункте.

Галерея Большого собора Донского монастыря, композиция «Сошествие Святого Духа» на западном своде галереи (МНРХУ). Масляная живопись. Дезинфекция поверхности живописи проводилась 3% водно-спиртовым раствором катамина АБ с помощью распылителя.

Храм в честь иконы «Всех скорбящих радость», о. Свяжск, республика Татарстан. Масляная настенная живопись в куполе и в конхах апсид. Реставрационные работы 2014 года (МНРХУ). Дезинфекция живописи проводилась 3-5% водно-спиртовым раствором антисептика «Катамин АБ» через пульверизатор. После первой пропитки антисептик быстро впитывался в штукатурку и красочный слой. Антисептирование приходилось неоднократно повторять. Колонии плесени удалялись посредством смоченного в растворе антисептика и чуть отжатого тампона. При этом стирать плесневый налет нельзя, он «уйдет» вместе с мелкими чешуйками масляной краски. Длительное воздействие тампона, пропитанного водно-спиртовым раствором, может отрицательно сказаться на поверхности живописи. Тампоны, пропитанные антисептическим раствором, надо часто менять.

Трапезная палата храма Успения Божьей Матери, Богородице -Успенского мужского монастыря, о. Свяжск, республика Татарстан. Масляная живопись. Реставрационные работы 2015 года (МНРХУ). Дезинфекция живописи. В сомкнутом своде трапезной, даже при открытых для вентиляции окнах, сохраняется воздушная подушка, движения воздуха в которой остается минимальным. При поступлении теплого воздуха в трапезную он конденсируется на остывшем за зиму своде, что способствует развитию микроорганизмов. Колонии подсохшей плесени удалялись смоченными в антисептике и чуть отжатыми ватными тампонами. В качестве антисептика использовался 5% водно-спиртовой раствор катамина АБ. С поверхности живописи плесневые налеты удалялись, смоченными в растворе ватными тампонами легким прикосновением. Сложность антисептирования неукрепленной живописи заключается в опасности раздавить приподнятые чешуйки красочного слоя. В крайнем случае, мелко шелушащийся красочный слой дезинфицировался через пульверизатор.

Часовня Царственных страстотерпцев – погибшей семьи Императора Николая II, о. Свяжск, республика Татарстан. Масляная живопись. Реставрационные работы 2015 года (МНРХУ). Дезинфекция проводилась 3-5% водно-спиртовым раствором антисептика «Катамин АБ» через пульверизатор.

Главный штаб, г. Санкт-Петербург. Декоративная роспись стен и плафонов, клеевая живопись, смешанная техника. Реставрационные работы 2010-2012 г. (фирма «Интарсия»). Дезинфекция проводилась 1% спиртоводным раствором (1:2) катамина АБ.

Церковь Петра и Павла, г. Ярославль. Масляная живопись. Реставрационные работы 2015 г. (Владимирреставрация). Антисептирование живописи было выполнено в два приема, причем была обработана не только живопись, но и участки, на которых она утрачена. Перед проведением первой дезинфекции стенописи с поверхности красочного слоя были удалены наиболее крупные поверхностные загрязнения. При помощи кистей пылевые отложения снимались в поддоны. Для удаления видимых налетов плесневых грибов использовались

ватные тампоны, смоченные в дезинфицирующем составе, концентрация дезинфицирующего вещества до 10%, с повышенным содержанием спирта до 60-70%. Раствор антисептика наносился с помощью широких мягких кистей. Нанесение раствора антисептика продолжалось до полного насыщения живописи и грунта в местах утрат.

Второй этап антисептирования выполнялся после удаления позднейших наслоений грунта и удаления потемневшего лакового слоя с поверхности живописи, но перед тем, как окончательно был укреплен красочный слой. В качестве антисептика (дезинфицирующего раствора) использовали 10% спиртоводный раствор катамина АБ (спирт 50%, вода 40%).

Усадебная церковь Спаса Нерукотворного в музее-усадьбе Абрамцево. Масляная живопись. Реставрационные работы 2014 г. (Владимирреставрация). Дезинфекция живописи. По окончании процесса укрепления росписей антисептирование живописи выполнялось 3% водным раствором антисептика «Полисепт». Нанесение состава кистью или пульверизатором без пропусков и затеков, обработка однократная. Для эффективной обработки необходимо израсходовать 125-150 мл готового раствора на 1 квадратный метр.

В данном месте следует обратить внимание на разницу в методиках дезинфекции настенной живописи даже в пределах одной реставрационной организации – Владимирреставрация. Два памятника (церковь Петра и Павла в Ярославле и церковь Спаса Нерукотворного в музее-усадьбе Абрамцево), в которых реставрировались росписи в технике масляной живописи, работы проводились в 2014 и 2015 годах. В церкви Петра и Павла для дезинфекции стенописи используется 10% раствор катамина АБ. Применение катамина АБ в такой высокой концентрации ранее не встречалось. В церкви Спаса Нерукотворного антисептирование живописи проводилось 3% водным раствором препарата полисепт. Для катамина АБ в качестве растворителя используется спиртоводная смесь, для полисепта вода. Ничего не говорится о мерах предосторожности при обработке спиртоводными и водными растворами стенописи в технике масляной живописи, которая может быть покрыта лаком, который может пострадать от такой обработки.

Археологические фрагменты стенописи из Георгиевского собора Юрьева монастыря, г. Великий Новгород. Фресковая живопись с клеевой прописью (остатками клеевой прописи). Реставрационные работы 2014-2015 гг. (Новгородский государственный объединенный музей-заповедник). Дезинфекция фрагментов. Фрагменты с признаками активных биопоражений после промывки водой помещаются на поддоны между слоями ваты, пропитанной 3% спиртовым раствором катамина АБ, и для полной дезинфекции выдерживаются в течение 24 часов.

Реконструкция и реставрация восточного крыла здания Главного штаба. Санкт-Петербург. Декоративная роспись плафонов, клеевая живопись, смешанная техника. Реставрационные работы 2012-2013 г. (фирма «Интарсия»). Антисептирование живописи проводилась при помощи пульверизатора 1% спиртоводным раствором (1:2) катамина АБ. Для удаления поверхностных загрязнений

сцементированных остатками хлебного мякиша, использовали ферментный препарат Enzimenger N (2:1).

Реконструкция и реставрация восточного крыла здания Главного штаба, третий этаж. Санкт-Петербург. Реставрация клеевой живописи в интерьере кабинета графини. Реставрационные работы 2012 г. (фирма «Интарсия»). Живопись антисептировали 1% водным раствором катамина АБ только на участках протечек, антисептик наносился на поверхность красочного слоя при помощи пульверизатора. Укрепление красочного слоя на аварийных участках проводили методом инъектирования 3% раствора осетрового клея с добавлением катамина АБ – 0,1% к весу сухого клея под отстающие участки красочного слоя. Остатки старого клея и связанные с ним стойкие поверхностные загрязнения удалялись с помощью ферментного препарата Субтилин А (0,5% раствор).

Строгановский дворец, Санкт-Петербург. Государственный Русский музей. Реставрация живописи Минерального кабинета. Купольный свод, фрагмент центральной части. Клеевая живопись. Реставрационные работы 2002-2004 гг. Рекомендована химическая дезинфекция живописи растворами препаратов катамин и тимол (спиртовой раствор) в концентрации 1-5%. Проведение повторной экспертизы после обработки. В методике реставрации предлагается антисептировать красочный слой, грунт и штукатурка 1% спиртовым раствором катамина из пульверизатора. Укрепить распыленные участки красочного слоя 1% рыбьим клеем, катамин АБ 1%. Размягчить и вытянуть из красочного слоя инородное связующее (2% раствор катамина АБ в воде, компрессы). Для удаления высолов и в процессе устранения деформации штукатурного слоя применялась антисептированная вода (0,1 % катамина АБ).

Успенский собор Троице-Сергиевой Лавры, г. Сергиев Посад, Московская обл. Фреска Рождество Пресвятой Богородицы. Реставрационные работы проводились в 2013 году. Вся поверхность живописи обработана 3% раствором катамина АБ в 70% растворе этилового спирта с ватного тампона.

Собор Рождества Богородицы Саввино-Сторожевского монастыря в г. Звенигород, Московской области. Консервационно-реставрационные работы на масляной живописи XIX-XX вв., композиция в жертвеннике алтаря. Расчистка живописной поверхности от загрязнений с одновременной дезинфекционной обработкой 2-3% раствором катамина АБ в водно-спиртовой смеси (1:1). После предварительного укрепления красочного слоя обработка водно-спиртовым раствором (1:1) с добавлением 2% катамина АБ, пропитка участков красочного слоя 2-3%-ным рыбьим клеем с добавлением 2-3% катамина АБ к весу сухого клея. Дополнительно обработка 2% катамином АБ использовалась в процессе укрепления отслоившихся участков масляного красочного слоя. Катамин АБ добавлялся также в реставрационный эмульсионный грунт.

Дворец Юсуповых, Белоколонный зал, Санкт-Петербург, клеевая живопись. Для защиты осетрового клея, применявшегося для укрепления, в него добавляли катамин АБ. С целью укрепления росписей использовали также ПВС в виде 1% раствора.

Церковь Иоанна Богослова на втором ярусе колокольни Новодевичьего монастыря. Темпера- клеевая живопись, конца 18-го века, масляная живо-

пись 1934 г. Дезинфекцию стенописи проводили дважды. Первый раз до проведения всех консервационно-реставрационных работ, даже противоаварийного укрепления, повторную дезинфекцию делали после противоаварийного укрепления наиболее разрушенных участков красочного слоя, удаления солей и малярных шпаклевок и покрасок с поверхности стенописи. В качестве дезинфектанта использовали 3% водно-спиртовой (1:1) препарат полисепт, при этом соотношение спирта и воды реставраторы могут менять в зависимости от влажности стены и воздуха в помещении.

Данные в обобщенном виде, полученные из реставрационных паспортов, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Способы дезинфекционной (антимикробной) обработки настенной живописи в России (из практики реставрации памятников с настенной живописью).

Памятник	Техника живописи	Биоцидный препарат	Растворитель	Количество обработок
1. Рождественский собор Савино - Сторожевского монастыря, 2016 г.	Масляная живопись XIX – XX вв.	2-3% кат. АБ	спирт : вода (1:1)	2
2. Успенский собор Троице-Сергиевой лавры, 2016 г.	-	3% кат. АБ	70° спирт	1
3. Трапезный храм Троице-Сергиевой лавры, 2015 г.	Масляная живопись, покрыта лаком	3% полисепт	спирт : вода (1:1)	1
4. Церковь Сошествия Св. Духа на Апостолов, Троице-Сергиева лавра, 2016 г.	Масляная живопись	3% полисепт	спирт : вода (1:1)	1
5. Строгановский дворец, Санкт-Петербург, 2004 г.	Клеевая живопись	1% кат. АБ	спирт	1
6. Главный штаб, восточное крыло, Санкт-Петербург, 2012г., 2013 г.	Клеевая живопись	1% кат. АБ	спирт : вода (1:2)	1
7. Церковь Спаса Нерукотворного, Абрамцево, 2014 г., 2015 г.	Масляная живопись	3% полисепт	вода	1
8. Церковь Петра и Павла, Ярославль,	Масляная живопись	10% кат. АБ	Спирт 50%, вода 40%	2

2015 г.				
9. Церковь Иоанна Златоуста в Коровниках, Ярославль, 2012 г.	Темперная живопись, XVIII в.	3% или 5% кат. АБ	спирт : вода (1:1) или 70° спирт	2
10. Церковь Федоровской иконы Божией Матери, Ярославль	Темперная живопись, XVIII в.	3% или 5% кат. АБ	спирт : вода (1:1) или 70° спирт	2
11. Церковь Спаса на Бору, Ярославль	Темперная живопись, XVIII в.	3% или 5% кат. АБ	спирт : вода (1:1) или 70° спирт	2
12. Часовня царственных страстотерпцев, О. Свяжск	Масляная живопись	3-5% кат. АБ	вода + спирт	1
13. Трапезная палата Богородице - Успенского монастыря, о. Свяжск, 2015 г.	Масляная живопись, XIX в.	5% кат. АБ	вода + спирт	1
14. Храм в честь иконы «Всех скорбящих радость», о. Свяжск, 2014 г.	Масляная живопись	3% кат. АБ	вода + спирт	1
15. Галерея Большого собора Донского монастыря	Масляная живопись	3% кат. АБ	вода + спирт	1
16. Преображенская церковь, Евфросиньевский монастырь, г. Полоцк, 2016 г.	Фресковая живопись, XII в.	3% кат. АБ	вода + спирт	1
17. Успенский собор, г. Владимир. 2016 г.	Темперная живопись, XIX-XX в.	3% полисепт	вода	1
18. Церковь Иоанна Богослова, колокольня Новодевичьего монастыря	Темперная живопись, конец XVIII в., масляная живопись, XX в.	3% полисепт	спирт : вода (1:1)	2
19. Археологические фрагменты, Георгиевский собор Юрьева монастыря, г. Великий Новгород, 2014 г., 2015 г.	Фресковая живопись, XII в. с остатками клеевой прописи	3% кат. АБ (фрагменты обрабатываются ватой, пропитанной биоцидом, выдержка 24	спирт	-



		часа)		
--	--	-------	--	--

Анализ документов показывает, что наиболее часто для дезинфекции настенных росписей, выполненных в клеевой технике, в технике масляной живописи, в технике фреско-темперной живописи, используется катамин АБ, затем менее часто полисепт, в одном случае была обнаружена рекомендация по использованию тимола. Концентрации используемого дезинфицирующего раствора отличаются в несколько раз. В практике реставрации росписей петербургских дворцов (дворец Строгоновых) использовали антисептированную воду, так реставраторы назвали сильно разбавленный в воде катамин АБ (концентрация 0,1%).

В некоторых случаях обработка живописи проводится сплошь, в некоторых случаях выборочно. Встречаются рекомендации по профилактическому использованию катамина АБ, хотя в условиях протечек и образования конденсата водорастворимый препарат не сможет обеспечить длительную защиту. В качестве растворителей используется водно-спиртовые смеси в различных соотношениях и вода. Не учитывается тот факт, что используемый растворитель оказывает влияние на эффективность дезинфекции. В отчетах по реставрации памятников с настенной живописью очень мало анализируются причины, приведшие к развитию микроорганизмов на стенописи, и нет рекомендаций по их устранению. В реставрационной практике существует представление, что дезинфекция (антимикробная) обработка должна обеспечивать долговременную защиту даже тогда, когда влажностный режим стенописи не препятствует развитию микроорганизмов.

Для защиты реставрационных материалов используется катамин АБ. В частности для защиты эмульсионного реставрационного грунта. Реставратор из Владимира (Владимирреставрация) в качестве адгезива и консолиданта для темперной живописи 18-го века в церкви Иоанна Златоуста в Коровниках (Ярославль) применяла модифицированный куриный желток. Для придания ему биостойкости в него вводился катамин АБ в количестве от 0,5% до 1%. Проведенные нами исследования показали, что катамин АБ в концентрации 0,5% обеспечивает только низкий уровень защиты желтковой эмульсии от повреждений плесневыми грибами. В процессе реставрации живописи в Рождественском соборе Савино-Сторожевского монастыря использовали 2-3%-ный рыбий клей с добавлением 2-3% катамина АБ к весу сухого клея. В этом случае добавка катамина АБ составляет 0,04-0,06% от веса приготовленного клея, что недостаточно для придания ему биостойкости. Укрепление настенных росписей в восточном крыле здания Главного штаба проводили 3% раствором осетрового клея с добавлением 1% катамина АБ к весу сухого клея, что составляет 0,03% от веса раствора приготовленного клея. Такое количество биоцида не может обеспечить биостойкость клея в условиях, когда возможен рост грибов.

## *2. Оценка эффективности применяемых и перспективных соединений для антимикробной обработки настенной живописи*

### *2.1. Сравнение эффективности фунгицидного действия биоцидов на основе алкилдиметилбензиламмоний хлорида, полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и наночастиц серебра. Видоспецифичность действия биоцидов*

Одной из важных задач в реставрации и консервации памятников культуры и искусства является корректное применение фунгицидных препаратов. Несмотря на то, что основное внимание должно быть уделено превентивным мерам, обеспечению экологических параметров, предупреждающих развитие грибов и других микроорганизмов на предметах искусства, полностью обойтись без биоцидов невозможно. При этом использование тех или иных соединений должно проводиться с учетом их химических и физических свойств, воздействия на обрабатываемый материал, токсичности для окружающей среды и человека, а также видового состава грибов-контаминантов [30, с. 46; 31, с. 62]. В настоящее время на рынке представлен большой выбор современных фунгицидных препаратов. Некоторые из них являются аналогами рекомендованных к использованию ранее. Так, Капатокс и Тефлекс - аналоги давно применяемых в реставрации Катамина АБ и Полисепта, принадлежащих к группам четвертичных аммониевых (ЧАС) и гуанидиновых соединений соответственно. Катамин АБ и Полисепт применяются как в реставрации, так и во многих других областях: ремонтных и строительных работах, медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, для обработки жилых помещений и проявляют высокую бактерицидную и фунгицидную активность. Оба препарата обладают рядом свойств, обеспечивающих их широкое применение: они бесцветны, обладают слабым запахом, хорошо растворимы в воде, не летучи, вследствие чего мало токсичны для человека, проявляют остаточное действие при отсутствии вымывания, безопасны для обрабатываемых материалов [32, с. 170].

Общими недостатками любых биоцидов на основе химических веществ являются, во-первых, их негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду, а, во-вторых, постепенная адаптация микроорганизмов к препаратам, применяемых на протяжении долгого времени. В связи с этим постоянно ведется поиск принципиально новых соединений, менее токсичных для человека и более экологически безопасных [31, с. 62; 33, с. 236].

Одним из примеров таких препаратов являются биоциды на основе наночастиц. Наночастицы способны проявлять уникальные физические, химические и биологические свойства [34, с. 15; 35, р. 83; 36, р. 76]. Показана противогрибная эффективность препаратов на основе нанокристаллических порошков оксидов титана, циркония, олова [31, с. 62]. В настоящее время много работ посвящено получению и изучению свойств наночастиц серебра. Серебро само по себе обладает бактерицидным действием, которое было известно еще до НЭ и используется по настоящее время [36, р. 76; 37, р. 101; 38, р. 16253]. Наноразмерное серебро эффективно не только против бактерий [34, с. 15; 35, р. 83; 36, р. 76; 37, р. 101; 38, р. 16253; 39, с. 269] и грибов [34, с. 16; 36, р. 76; 37, р. 101], но также вирусов, в том числе ВИЧ [35, р. 83; 36, р. 76; 38, р. 16253; 39, с. 269], и в

небольших концентрациях препараты на основе серебра безопасны для человеческих клеток [39, с. 269]. На основе наноразмерного серебра в настоящее время разрабатываются разнообразные промышленные товары с бактерицидными свойствами, например, ткани, его добавляют в краски для стен, в фильтры для очистки воды, используют в медицине [34, с. 25; 35, р. 83; 36, р. 76; 37, р. 101; 38, р. 16253; 39, с. 269], косметологии [36, р. 76] и т.д. Несмотря на то, что бактерицидные свойства препаратов на основе наночастиц серебра хорошо изучены, их применению в качестве фунгицидов посвящено мало работ.

### 2.1.1. Сравнение эффективности биоцидов методом бумажных дисков

Для оценки видоспецифичности фунгицидного действия биоцидов на основе алкилдиметилбензиламмоний хлорида и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, а также биоцида на основе наночастиц серебра был выбран метод дисков. Для испытаний были отобраны следующие биоциды на основе 3-х групп действующих веществ:

алкилдиметилбензиламмоний хлорида: Катамин АБ, ЗАО НПФ «Бурсинтез», давно применяемый в практике реставрации; Капатокс (Capatox), фирмы «Saratol» (Германия) – действующим веществом является алкилдиметилбензиламмоний хлорид (аналог Катамина АБ).

полигексаметиленгуанидин гидрохлорида: Полисепт, ООО «Фарма-Покров», давно применяемый в практике реставрации; Тефлекс Антиплесень, ЗАО «Софт протектор» – действующим веществом является полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (аналог Полисепта).

наночастицы серебра: AgБион-2, концерн «Наноиндустрия».

Испытания проводили методом дисков, а также в модельном опыте на строительных материалах.

Фильтровальную бумагу пропитывали растворами биоцидов и высушивали на воздухе. Из нее вырезали диски диаметром 7 мм. На чашки Петри со средой сусло-агар (СА) наносили споровую суспензию грибов (споры суспендировали в среде СА без добавления агара) и помещали диски, пропитанные растворами биоцидов. В качестве контроля на чашки помещали диск, пропитанный водой. Чашки инкубировали при температуре 25°C – оптимальной или близкой к таковой для развития грибов, с которыми проводили испытания. Через 3-е суток измеряли диаметр области, в которой отсутствовал рост грибов, включая диаметр самого диска [40, с. 550]. Также изучали фунгицидное действие биоцидов на среде сусло-агар (СА) с пониженным значением активности воды, равным 0,95, которую задавали с помощью глицерина [41, р. 130; 42, р. 1046].  $A_w$  среды СА считали равной 0,99 [43, с. 373]. Все опыты проводили при температуре 25°C – оптимальной или близкой к таковой для развития перечисленных грибов [44, с. 269].

В качестве тест-культур использовали 14 видов грибов, являющихся наиболее активными агентами биоповреждения строительных материалов и рекомендованные ГОСТ №9.048-89 для испытаний биостокости материалов: *Acremonium kiliense* Grütz, *Alternaria alternata* (Fr.) Keissl., *Aspergillus flavus* Link, *A. niger* Tiegh., *A. terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) G.Arnaud,

*Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Penicillium chrysogenum* Thom, *P. funiculosum* Thom, *P. ochrochloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* (Sacc.) Bainier, *Stemphylium botryosum* Wallr., *Verticillium lateritium* (Ehrenb.) Rabenh.

Содержание алкилдиметилбензиламмоний хлорида в препарате Капатокс составляет 1,57%, поэтому для сравнения фунгицидной активности были приготовлены растворы Катамина АБ и Полисепта в такой же концентрации по действующему веществу, 1,57%. Концентрация действующего вещества в препарате Тефлексе Антиплесень производителем не указана, а в АгБионе-2 составляет 0,045%, для испытаний эти биоциды брали в исходных концентрациях.

Ингибирующее действие соединений на основе алкилдиметилбензиламмоний хлорида, широко применяемого в практике реставрации Катамина АБ в концентрации 1,57% по действующему веществу и его современного аналога Капатокса, было сходным. Почти у двух третей видов исследованных грибов диаметр зоны задержки роста при использовании этих препаратов был одинаковым. Лишь 2 вида, *Verticillium lateritium* и *Chaetomium globosum*, оказались более чувствительны к Катамину АБ, и 3, *Acremonium kiliense*, *Aureobasidium pullulans* и *Penicillium funiculosum*, к капатоксу. Максимальный диаметр зоны подавления роста при обработке препаратами группы ЧАС отмечен у гриба *Scopulariopsis brevicaulis* и составляет 19 мм при действии Катамина АБ и 20 мм Капатокса. Зона ингибирования вокруг диска отсутствует у 4-х грибов: *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. terreus* и *Penicillium ochrochloron*. При этом на самих обработанных дисках микромицеты не развивались, в отличие от контрольного диска, который полностью зарастал.

Фунгицидное действие биоцидов на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, Полисепта и Тефлекса Антиплесень различается более существенно, чем катамина АБ и Капатокса (рис.1). Эффективность обоих препаратов невысока. Тефлекс Антиплесень (концентрация действующего вещества неизвестна) менее активен, чем его широко используемый аналог Полисепт в концентрации 1,57% по действующему веществу. Тефлекс Антиплесень ингибирует рост лишь 2-х из 14-ти изученных видов грибов: *Aureobasidium pullulans* и *Scopulariopsis brevicaulis*. При этом развитие 8-ми видов микромицетов наблюдается даже на обработанных Тефлексом дисках. Полисепт в концентрации 1,57% также не обладает высокой активностью, зона подавления роста отмечалась лишь у 4-х из 14 исследованных видов грибов, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium chrysogenum* и *Scopulariopsis brevicaulis*. В то же время, микромицеты 4-х видов, *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *Penicillium funiculosum* и *Verticillium lateritium* развивались на обработанных биоцидом дисках. Сравнивая эффективность Полисепта и Тефлекса, можно заключить, что концентрация действующего вещества в последнем составляет менее 1,57%. Максимальный диаметр зоны подавления роста так же, как при использовании препаратов группы ЧАС, отмечен у *S. brevicaulis* и составляет 17 мм при обработке Полисептом в концентрации 1,57% и 10 мм Тефлексом соответственно.

Можно заключить, что в отношении четырнадцати тест-культур ингибирующее действие препаратов на основе алкилдиметилбензиламмоний хлорида

выше, чем на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, при этом наименее эффективен Тефлекс Антиплесень.

Фунгицидная активность препарата на основе наночастиц серебра в пересчете на содержание серебра была очень высокой и сопоставима с действием остальных биоцидов, в некоторых случаях превышая их активность (рис.1). Так, зона ингибирования роста *A. flavus* составила 12 мм при использовании AgБион-2, тогда как она отсутствовала после обработки дисков в растворах ЧАС

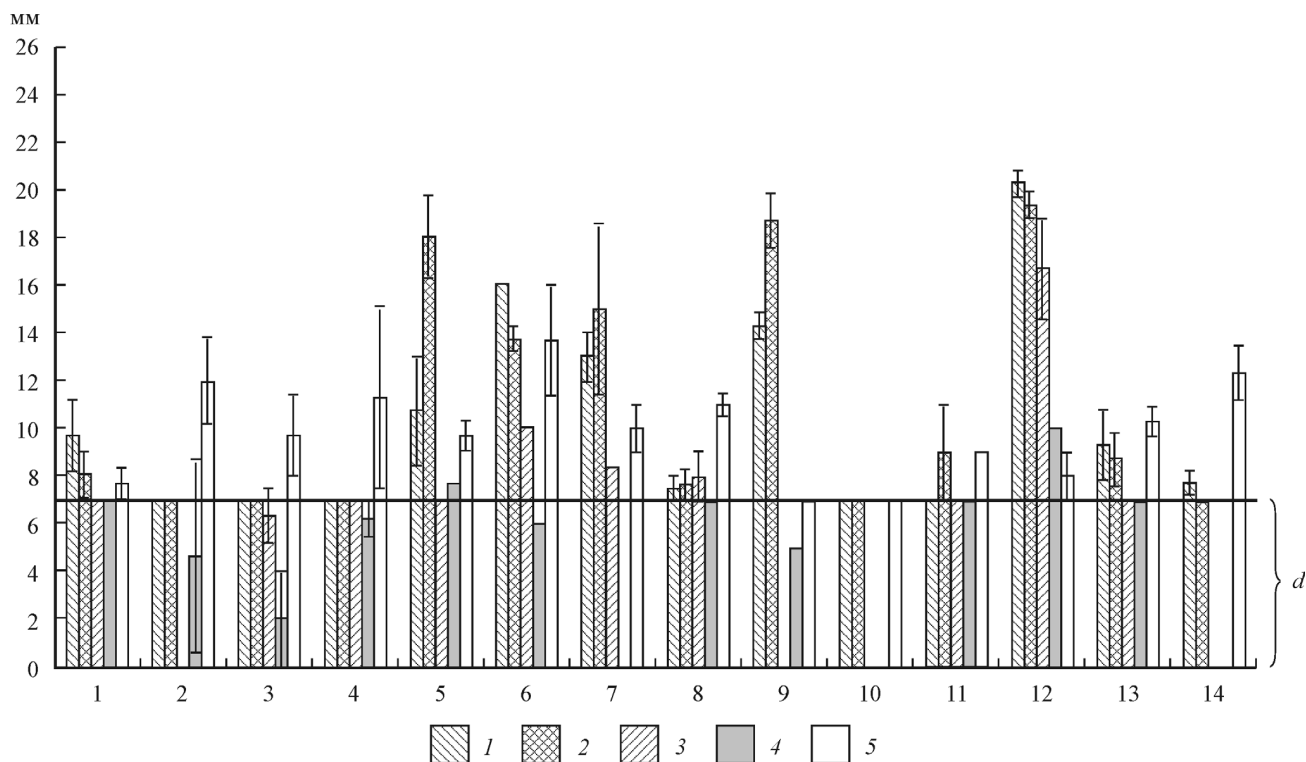


Рис.1. Диаметр зоны подавления роста грибов при обработке бумажных дисков 1,57% -м Ка-тамином АБ (1), Капатоксом (2), 1,57% -м Полисептом (3), Тефлексом Антиплесень (4) и AgБионом-2 (5).

1 — *Alternaria alternata*, 2 — *Aspergillus flavus*, 3 — *A. niger*, 4 — *A. terreus*, 5 — *Aureobasidium pullulans*, 6 — *Chaetomium globosum*, 7 — *Paecilomyces variotii*, 8 — *Penicillium chrysogenum*, 9 — *P. funiculosum*, 10 — *P. ochrochloron*, 11 — *Sarocladium kiliense*, 12 — *Scopulariopsis brevicaulis*, 13 — *Stemphylium botryosum*, 14 — *Verticillium lateritium*; d — диаметр диска (7 мм). То же для рис.2 и 3.

и Полисепта в концентрации 1,57% по действующему веществу. Восприимчивость грибов рода *Aspergillus*, *A. flavus* и *A. niger* к AgБиону-2 подтверждается и в работе Дмитриевой с соавторами, причем так же, как и в наших исследованиях, чувствительность *A. flavus* выше [45, с. 54]. Лишь 2 вида, *Penicillium funiculosum* и *P. ochrochloron* проявили устойчивость к препарату, при этом на обработанных дисках рост этих микромицетов ингибировался. К биоциду на основе наночастиц серебра, в отличие от других биоцидов, наиболее восприимчив оказался *Chaetomium globosum*, диаметр зоны подавления роста которого составил 14 мм.

При нанесении AgБиона-2 происходит окрашивание материалов в бурый цвет, и практический интерес представляют более низкие концентрации этого препарата. В связи с этим проводили испытания с AgБионом -2 разбавленным в

10 раз. Из 14 изученных видов лишь *Acremonium kiliense* был чувствителен к действию биоцида, причем зона подавления роста гриба была такой же, как в исходном растворе, и составляла 9 мм. Развитие подавляющего большинства других исследованных грибов отмечалось уже на обработанном диске. Таким образом, эффективность разведенного биоцида невысокая. При этом надо отметить, что концентрация действующего вещества составляет  $4 \cdot 10^{-3}\%$ , что на 3 порядка ниже, чем в других биоцидах. В целом по нашим и литературным данным фунгицидная активность наночастиц серебра в пересчете на содержание серебра очень высока и намного превосходит активность ионов серебра [33, с. 236; 34, с. 15].

При сравнении эффективности катамина АБ и полисепта в концентрациях, рекомендованных для использования на настенной живописи и для строительных материалов в памятниках архитектуры, 3% для Катамина АБ, 5% для Полисепта и препарата АгБиона-2 в исходной концентрации, установили, что их действие сходно (рис.2). Примерно у двух третей видов грибов диаметр зоны ингибирования роста был одинаковым. У более половины видов грибов активность действия АгБиона-2 была такой же, как у Катамина АБ или Полисепта, у менее половины – слабее этих препаратов. При этом рост *A. flavus*, как и в предыдущем случае, ингибирует лишь АгБион-2, несмотря на более высокие концентрации действующих веществ в Катамине АБ и Полисепте. Фунгицидная активность АгБион-2 в пересчете на содержание серебра очень высока, его действие сопоставимо с Катамином АБ и Полисептом в концентрациях, рекомендуемых для использования в практике реставрации.

Немного большей фунгицидной активностью среди исследованных препаратов обладает 3% Катамин АБ. Он оказался эффективнее других биоцидов для 3-х из 14 изученных видов грибов (*Aureobasidium pullulans*, *Penicillium funiculosum* и *Verticillium lateritium*) в то время как Полисепт для 2-х (*Penicillium chrysogenum*, *P. ochrochloron*), а АгБион-2 для 1 (*A. flavus*). Кроме того, при обработке дисков 3% Катамином АБ зоны ингибирования роста образуются у всех изученных видов, кроме *A. flavus*, подавление которого происходит только на диске. При обработке 5% раствором Полисепта зоны ингибирования отсутствуют у 3 видов - *A. flavus*, *A. niger* и *P. funiculosum*, в этом случае также на самом диске развитие грибов не происходит (рис.2).

Наиболее восприимчивым к 3% Катамину АБ и 5% Полисепту так же, как и при более низкой концентрации этих препаратов, является *S. brevicaulis*, диаметр зон подавления роста которого составил 23 мм при обработке 3% Катамином АБ и 24 мм 5% Полисептом соответственно. При повышении концентрации действующих веществ в Катамине АБ и Полисепте с 1,57% до 3% и 5% соответственно наблюдалось увеличение диаметра зоны ингибирования роста вокруг обработанных дисков, причем зона подавления отмечалась почти у всех исследованных микромицетов; развития грибов на обработанных дисках не происходило.

Среди 14 изученных видов грибов наибольшую устойчивость к исследованным биоцидам проявил *A. flavus*, зона подавления роста которого наблюдалась лишь при применении АгБион-2, наименьшую устойчивость –

*S. brevicaulis* и *Aureobasidium pullulans*, которые были чувствительны практически ко всем изученным биоцидам и зона подавления роста у которых была максимальна по сравнению с остальными видами грибов.

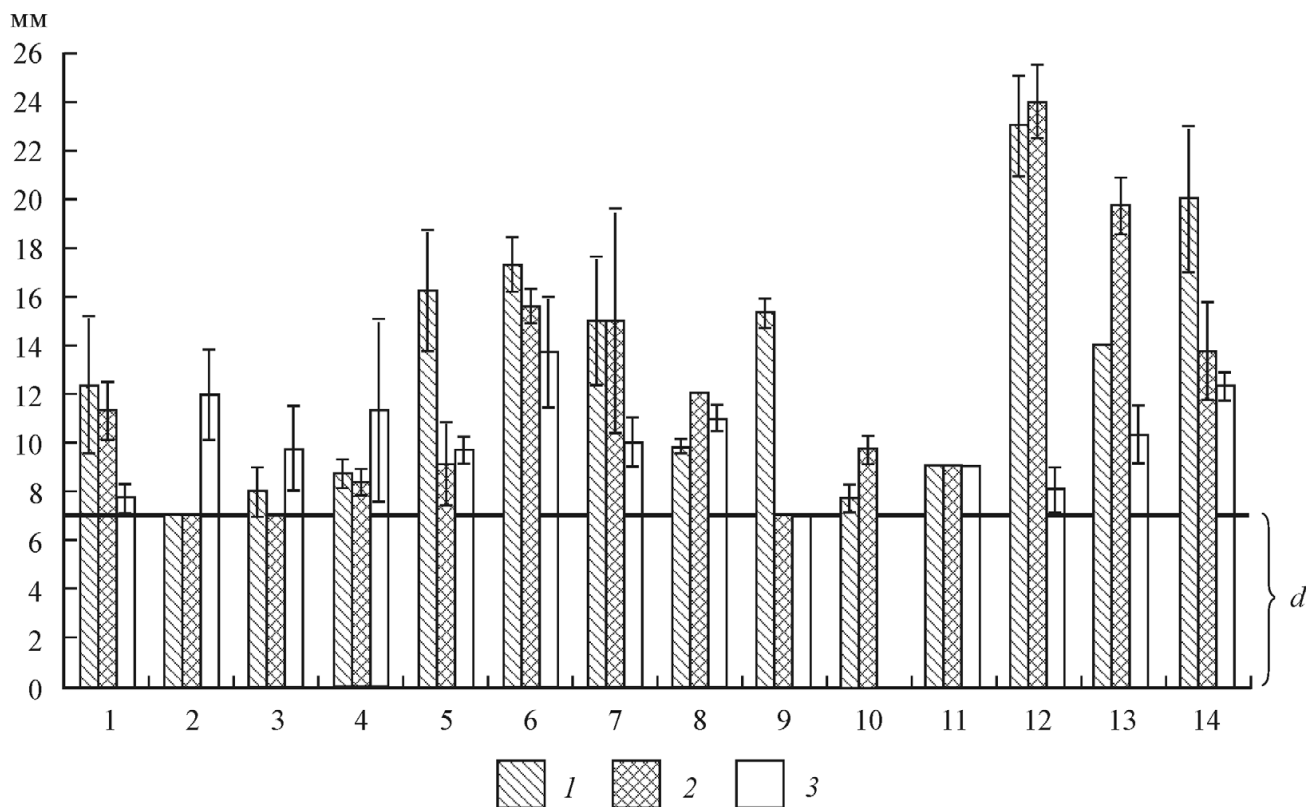


Рис.2. Диаметр зоны подавления роста грибов при обработке бумажных дисков 3%-м катамином АБ (1), 5%-м Полисептом (2) и АгБионом-2 (3).

Исходя из проведенных исследований, можно заключить, что устойчивость микромицетов к биоцидам существенно зависит от вида гриба. Это подтверждается и литературными данными [45, с. 54; 46, с. 30; 47, с. 74]. При обработке Тефлексом в концентрации 4% по действующему веществу воздуха вентиляционных систем наблюдалось снижение числа КОЕ грибов в 8 раз, причем в отношении грибов рода *Aspergillus* биоцид оказался не эффективен [46, с. 30]. Показано, что влияние различных биоцидов, в частности, Катамина АБ, на физиолого-биохимические свойства грибов разных видов, такие, как активность комплекса целлюлаз, кислотообразование, амилолитическая активность и др. сильно варьируется [47, с. 73].

Снижение активности воды оказывает влияние на развитие грибов. Пониженные значения  $a_w$  субстрата являются неблагоприятными для видов, не являющихся ксерофильными, замедляют, а иногда полностью останавливают их развитие [43, с. 373]. Поэтому при воздействии биоцидов на грибы, посеянных на среду с пониженной  $a_w$ , у большинства видов зона подавления роста увеличилась (рис.3). Лишь у 3-х видов – *Paecilomyces variotii*, *S. brevicaulis* и *Stemphylium botryosum* зоны подавления на средах со значениями 0.99  $a_w$  и 0.95  $a_w$  достоверно не различались. Возможно, это связано с высокой экологической пластичностью этих видов, чувствительность которых к действию биоцидов не

возрастает даже при наличии другого неблагоприятного фактора окружающей среды. Таким образом, при понижении активности воды устойчивость микроорганизмов к биоцидам снижается в зависимости от вида гриба.

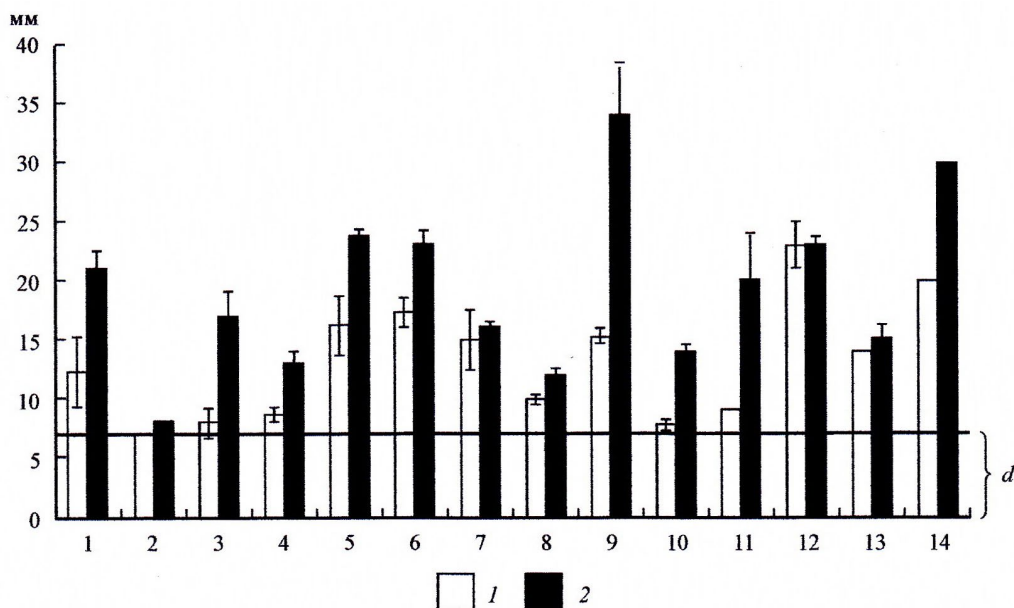


Рис.3. Зависимость эффективности действия 3%-го Катамина АБ от уровня активности воды ( $a_w$ ) при обработке бумажных дисков.

1 -  $0,99 a_w$ , 2 -  $0,95 a_w$

### 2.1.2. Сравнение эффективности биоцидов в модельном опыте на строительных материалах.

Сравнение эффективности биоцидов в модельном опыте проводили на де-структурированном штукатурном слое стены подвала, поделенном на 5 участков размером  $10 \times 10$  см<sup>2</sup>. С каждого из этих участков отбирали пробы штукатурки для микологического анализа. В каплю стерильной воды на дне чашки Петри помещали 10 мг пробы. Затем добавляли 15-20 мл расплавленной и охлажденной до 37-40° С питательной среды, частицы строительных материалов равномерно распределяли путем вращения чашки с не застывшей средой. Выделение микроорганизмов из каждой пробы проводили на двух средах – Чапека со слабощелочным и Чапека с крахмалом со слабощелочным значением рН. Окончательный учет числа выросших колоний проводили через 7-10 суток, условно допуская, что каждая колония образовалась из одной споры или клетки гифы мицелия, и таким образом определяя количество микроорганизмов в пересчете на грамм пробы.

На поверхность тестовых участков однократно кистью наносили растворы биоцидов. При этом катамин АБ и полисепт брали в концентрациях, рекомендованных для использования на настенной живописи и для строительных материалов в памятниках архитектуры, составляющих 3% по действующему веществу для катамина АБ и 5% для полисепта соответственно, а капатокс и AgБион-2 в исходных концентрациях. Тефлекс Антиплесень, вследствие его низкой активности в исследовании методом дисков, не использовали. В качестве контроля



один из деструктированных участков обработали водой. Через 1, 7, 14 и 30 суток после обработки с полученных участков отбирали пробы, которые высевали описанным выше способом.

При обработке участка стены водой число КОЕ выделяемых грибов через 1,7,14 и 30 суток достоверно между собой не отличалось. Высокие значения стандартных отклонений связаны с неоднородностью и пористостью обрабатываемого субстрата, что способствует формированию в нем экологических микробиот с разными условиями для развития биодеструкторов.

Наиболее выраженную фунгицидную активность из 4-х исследованных биоцидов проявил 3% катамин АБ (табл.1). Число КОЕ выделяемых грибов после обработки препаратом достоверно снижалось, и через сутки было в среднем в 30 раз меньше. Отмечено некоторое увеличение числа КОЕ грибов через 30 суток после обработки, однако его среднее значение оставалось при этом в 12 раз меньше, чем до обработки (табл.1). Также препарат подавлял развитие одного из основных контаминантов - *Beauveria alba*, число КОЕ которого до обработки превышало  $10^3$  КОЕ на грамм пробы. Что касается другого контаминанта, *Acremonium strictum*, число его КОЕ также заметно снизилось. Высеваемые после обработки грибы *Penicillium sp*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor* попали в пробу с поверхностными загрязнениями стены. Об этом можно судить по очень низкому числу КОЕ этих грибов в пробах, что говорит об отсутствии очагов развития этих микромицетов в штукатурном слое. Также надо отметить, что катамин АБ проявил и выраженную бактерицидную активность, снизив число КОЕ бактерий с 12400 КОЕ/г до 0 КОЕ/г на среде Чапека и с 50000 КОЕ/г до 0 КОЕ/г на среде Чапека с крахмалом.

Как упоминалось ранее, концентрация действующего вещества в капатоксе составляет 1,57%. Возможно, с этим связана слабая активность препарата в условиях модельного опыта (табл.1). При обработке капатоксом число КОЕ грибов достоверно снижается через 7 суток, однако затем выходит на прежний уровень и через 30 суток становится достоверно больше исходного. Основной контаминант – *Purpureocillium lilacinum* не элиминируется после обработки, также из обработанной штукатурки выделяются другие микромицеты-биодеструкторы: виды родов *Acremonium* и *Engyodontium* (*Sporotrichum*). В то же время, в реставрационной практике применяют этот препарат, но при этом обработку деструктированной поверхности им проводят дважды. Однократной обработкой данным биоцидом недостаточно для элиминации грибов-биодеструкторов. Несмотря на это, препарат успешно подавляет развитие бактерий, снижая число их с 8000 до 500 на среде Чапека и с 25800 до 0 КОЕ на грамм пробы на среде Чапека с крахмалом.

При обработке полисептом небольшое снижение числа КОЕ (в среднем в 5 раз) наблюдается через сутки после обработки, однако уже через 7 суток количество выделяемых грибов достоверно не отличается от исходного показателя (табл.1). Далее среднее значение по обеим средам возрастает и спустя 30 суток число КОЕ становится достоверно выше исходного. Так же, как и капатокс, полисепт проявляет бактерицидные свойства, снижая число КОЕ бактерий с 68000

КОЕ/г на среде Чапека и с 103000 КОЕ/г на среде Чапека с крахмалом до 0 КОЕ/г пробы.

Препарат AgБион-2 представляет собой взвесь наночастиц серебра. При нанесении биоцида на штукатурный слой происходило окрашивание последнего в бурый цвет. При обработке AgБионом-2 нами зафиксировано значительное достоверное снижение числа КОЕ грибов через 1, 7, и 30 суток после обработки, однако через 14 суток среднее число КОЕ хотя и было намного ниже, но достоверно не отличалось от изначального (табл.1). Поскольку штукатурка представляет собой пористый материал, нанесенные на нее биоциды, особенно коллоидный раствор, могут распределяться неравномерно. Возможно, этим объясняются сильные колебания числа КОЕ выделяемых грибов после обработки AgБионом-2: видимо, подавление роста последних происходит, но неравномерно. Число КОЕ бактерий на грамм пробы при использовании препарата снижается с 8000 до 500 на среде Чапека и с 25800 до 0 на среде Чапека с крахмалом.

Таблица 1.

Динамика КОЕ грибов при обработке биоцидами деструктированной штукатурки в модельном опыте

Биоциды	КОЕ/ г											
	До обработки		после обработки через									
	1*	2	1 сутки		7 сток		14 суток		30 суток			
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Контроль	$3,7 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^3$		
3% Ката- мин АБ	$5,5 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	50		
			98%**	93%	96%	91%	96%	91%	89%	97%		
Капатокс	$1,1 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^3$	$8,8 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$		
			73%	0	98%	98%	52%	69%	0	0		
5% Поли- септ	$4,1 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^3$	0	$3,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$		
			76%	76%	49%		7%	0	0	0		
AgБион-2	$8,6 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$		
			83%	85%	97%	90%	52%	0	98%	97%		

\* 1 - на среде Чапека, 2 - на среде Чапека с крахмалом

\*\*снижение количества грибов в пробе в сравнении с контрольной в процентах

Показано, что фунгициды в низких (суббиоцидных) концентрациях могут влиять на физиолого-биохимические свойства микромицетов, стимулируя образование ими метаболитов, которые оказывают сильное повреждающее действие на субстрат, что может способствовать дальнейшему развитию на нем грибов [47, с. 75]. Этим можно объяснить повышение числа КОЕ грибов через месяц

после обработки по сравнению с необработанной стеной в тех случаях, когда действие биоцидов было слабым (при использовании капатокса и полисепта).

Таким образом, из всех исследованных биоцидов катамин АБ в концентрации 3% по действующему веществу проявил в модельном опыте наиболее выраженное фунгицидное действие, существенно снижая число КОЕ грибов-биодеструкторов.

Из 5-ти изученных биоцидов наименьшей фунгицидной активностью обладает Тефлекс. Действие 3% раствора катамина АБ, 5% раствора полисепта и 0,045% суспензии наночастиц серебра - AgБиона-2 в исследовании методом дисков является сходным: эти препараты подавляют развитие почти всех изученных грибов и их действие варьируется в зависимости от вида гриба; в модельном опыте на деструктурированном штукатурном слое наибольшую эффективность проявил 3% катамин АБ.

Проведенное сравнение фунгицидного действия препаратов показало наиболее высокую эффективность катамина АБ. Используемые реставраторами препараты капатокс и Тефлекс Антиплесень, содержат те же действующие, что и в препарате Катамин АБ и полисепт соответственно, но в низких концентрациях. Применение их согласно рекомендациям для катамина АБ или полисепта неэффективно, так как в результате не обеспечивается минимально необходимая фунгицидная концентрация. В некоторых случаях использование сублетальных концентраций биоцидов может даже стимулировать развитие микроскопических грибов.

## *2.2. Проверка эффективности антимикробной обработки (дезинфекции) стенописи на образцах настенной живописи*

Следует отметить, что термин дезинфекция используется в отечественной реставрационной практике давно, хотя его использование по отношению к памятникам некорректно. Дезинфекция – это комплекс мероприятий, направленных на уничтожение возбудителей инфекционных заболеваний и разрушение токсинов на объектах внешней среды. Химические вещества, используемые для дезинфекции, представляют собой газообразные вещества или вещества, растворимые в воде, или быстро испаряющиеся органические соединения, например, этиловый спирт. Дезинфекция помимо уничтожения патогенных микроорганизмов уменьшает количество других непатогенных микроорганизмов на обрабатываемом объекте, но полностью может их и не уничтожить. Контроль качества дезинфекции осуществляется с помощью посевов проб, отобранных с объектов после дезинфекции. О качественно проведенной дезинфекции говорит отсутствие санитарно-показательной микрофлоры в посевах: синегнойной палочки, золотистого стафилококка, бактерий группы кишечной палочки. На памятниках развиваются сапротрофные формы микроорганизмов, которые не являются возбудителями инфекционных заболеваний. В последние годы показано, что многие виды сапротрофных микроорганизмов могут быть аллергенами и вызывать заболевание людей с ослабленным иммунным статусом, но пока их не относят возбудителям инфекционных заболеваний. В реставрационной практике дезинфекционная обработка считается эффективной, если после обработки погибают все микроорганизмы, которые росли на нем. В связи с этим вместо термина дезинфекция при проведении работ на памятниках корректнее использовать термин антимикробная обработка.

Проверяя эффективность антимикробных (дезинфицирующих) средств, используемых в практике реставрации настенной живописи в настоящее время, следует иметь в виду, что эффективная антимикробная (дезинфицирующая) обработка имеет смысл, если выяснены причины роста микроорганизмов на стенописи, и приняты меры к изменению ситуации. В противном случае эффективная дезинфекция не сможет помешать возобновлению развития микроорганизмов, или её надо периодически повторять. Подсос, конденсат приведут к тому, что защитное действие нелетучих, но водорастворимых дезинфектантов, а именно такие и используются, будет ограничено. Плохо растворимые в воде биоциды могли бы обеспечить более длительную защиту настенной живописи от биоповреждений. Но, во-первых, их концентрация в случае миграции влаги постепенно снижается и со временем возникает необходимость повторных обработок, во-вторых, требуется исследование их совместимости с живописными материалами, в-третьих, настенная живопись должна защищаться с помощью создания температурно-влажностных условий, исключающих возможность роста микроорганизмов, а не с помощью химических средств защиты.

Эффективность антимикробных (дезинфицирующих) средств оценивалась на модельных образцах. Исследовались способы дезинфекции с использованием четвертичного аммониевого соединения (катамин АБ – алкилдиметилбензил-

аммоний хлорид), дезинфектанта из группы гуанидина (полисепт - полигексаметиленгуанидин гидрохлорид), оба соединения наиболее широко применяются для обработки стенописи, и способ дезинфекции с использованием неполиенового противогрибного антибиотика – имбрицина (препарат «Артдез»). Одним из механизмов ингибирующего действия имбрицина на грибы является увеличение проницаемости клеточных мембран, в результате чего происходит утечка из клеток жизненно важных метаболитов. При фунгицидных концентрациях антибиотика потери метаболитов достигают такого уровня, при котором происходит гибель клеток [48, с. 5]. Имбрицин является действующим веществом препарата «Артдез», который рекомендуется для обработки различных материалов. Дезинфицирующее средство Артдез - ТУ 9392-030-47038932-2014. Состав: имбрицин (0,05 – 0,07%), изопропиловый спирт, стабилизирующие добавки и вода. Назначение: дезинфекция поверхностей. Область применения: архивные и библиотечные объекты на бумажной основе, кожаные переплеты и переплеты из других материалов, музейные предметы без ограничения материалов, поверхности в помещениях музеев, библиотек, архивов. Известно, что на эффективность дезинфекции также влияет растворитель, поэтому оценивалась действие одних и тех же веществ в разных растворителях и отдельно дезинфицирующая активность растворителей.

Также начата была работа по оценке эффективности антимикробного действия препаратов серии CaLoSiL немецкой фирмы IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG, содержащие наночастицы гидрат окиси кальция  $[Ca(OH)_2]$ , суспендированные в различных спиртах (этанол, пропанол, изопропанол). В результате образуется органозоли, в отличие от гидрозолей, когда в качестве дисперсионной среды используется вода. Средний размер частиц 150 нм. В результате суспендирования частиц гидрата окиси кальция в спиртах образуется золь (органозоль), устойчивый (твердая фаза не оседает в течение долгого времени) благодаря маленьким размерам частиц дисперсионной фазы и использованию в качестве дисперсионной среды спиртов.

Устойчивость систем к оседанию называется кинетической устойчивостью. Высокая устойчивость органозоля гидроксида кальция была показана итальянскими исследователями. Относительную кинетическую стабильность дисперсий определяли с помощью спектрофотометра, измеряя оптическую плотность надосадочной жидкости и соотнося её с оптической плотностью изначальной дисперсии. Пропанол в качестве дисперсионной среды повышал кинетическую устойчивость дисперсии в несколько раз в сравнении с водой при одном и том же размере частиц гидроксида кальция [49, р. 4252]. Позднее было показано, что и другие короткоцепочечные алифатические спирты: этиловый, изопропиловый, повышают кинетическую устойчивость дисперсии частиц гидроксида кальция.

Наноизвесть рекомендуют применять для укрепления камня, штукатурки и настенной живописи. Работы с этим материалом в тестовом режиме были проведены сначала на памятниках с настенной живописью в Италии и в Мексике. Они проводились в соответствии с рекомендациями и при участии сотрудников химического факультета Флорентийского университета из подразделения по

изучению поведения коллоидных растворов на границе раздела фаз [28, p. 9376]. В этом подразделении проводятся физико-химические исследования в области консервации культурного наследия. После катастрофического наводнения 1966 года во Флорентийском университете была создана исследовательская группа, возглавляемая профессором Энцо Феррони, которую затем возглавил Пьеро Баглиони. В этом подразделении на основе фундаментальных научных исследований был разработан ряд консервационных методик, которые стали широко использоваться. Например, методика связывания водорастворимых солей сульфатного типа, названная именем руководителя подразделения – метод Феррони-Дини.

В Италии стабильные дисперсии гидроксида кальция были с успехом применены для укрепления красочного слоя живописи Санти ди Тито в соборе Санта-Мария-дель-Фьоре, живописи Филиппо Липпи в соборе Прато, положительные результаты тестовых испытаний были получены на фресках Андреа Бонайути и Паоло Уччело в церкви Санта-Мария-Новелла [26, p. 161; 27, p. 3; 49, p. 4255].

Концепция использования наноизвестки для укрепления фресковой живописи была предложена и использована специалистами химического факультета Флорентийского университета, подразделение по изучению поведения коллоидных растворов на границе раздела фаз в начале двухтысячных годов. Они использовали гидроксид кальция в концентрации 5г/л, диспергированный в пропаноле или изопропаноле. Нанозоль гидроксида кальция получали из растворов NaOH и CaCl<sub>2</sub>, вследствие этого полученный продукт нуждался в трудоемкой очистке от ионов хлора. Благодаря европейскому проекту STONECORE (2008-2011 г.), объединившему двенадцать коммерческих и общественных исследовательских институтов и организаций из семи европейских стран, исследования по получению стабильных нанозолей гидроксида кальция в различных спиртах и изучению возможности их применения в области консервации были продолжены. Были получены стабильные нанозоли гидроксида кальция непосредственно из спиртового раствора, при этом были получены нанозоли гидроксида кальция в этиловом спирте и были получены нанозоли гидроксида кальция в более высоких концентрациях, вплоть до 50 г/л. Были получены устойчивые дисперсии с частицами гидроксида кальция более крупных размеров, порядка нескольких микрометров. Отрабатывалась технология применения нанозолей гидроксида кальция. Были предложены различные варианты технологии в зависимости от вида и состояния укрепляемого материала, включающие использование наполнителей, загустителей, гидроксипропилцеллюлозного геля. Были расширены тестовые испытания на памятниках в семи европейских странах [50, p.11].

В Польше дисперсии гидроксида кальция были опробованы для укрепления отслаивающегося и мелящего красочного слоя настенной живописи в Торунском Кафедральном соборе. Результаты проведенных пробных обработок не были полностью удовлетворительными. Отмечалось образование в некоторых случаях белого налета на настенной живописи. На основании этого сделан вывод - необходимы дальнейшие исследования, чтобы ограничить или полностью

устранить побеление поверхности живописи вследствие укрепления наночастицами извести в спирте. Наилучшие результаты по укреплению красочного слоя настенной живописи были получены при использовании CaLoSil E 12,5 и CaLoSil IP 12,5. Количество пропиток равно четырем. На появление белого налета оказывала влияние температура окружающей среды. Если во время пропиток температура была ниже, то побеление было значительно менее выражено.

На раскопках в Геркулануме пробные укрепления золями, дисперсной фазой которых были частицы гидроксида кальция, были проведены на фресках дома с черным залом. Мониторинг укрепленного участка в 2011 году по прошествии двух лет после пробного укрепления показал, что укрепление наночастицами гидроксида кальция дает лучший результат в сравнении с консолидантами, использованными в ходе последних реставрационных работ. Положительные результаты применения препаратов CaLoSiL, содержащими частицы гидроксида кальция в разных концентрациях, а в качестве дисперсионной фазы этиловый спирт были получены при укреплении стенописи в замке Ашах в Австрии. Все эти работы были проведены в рамках европейского проекта (E. Piaszczyński “EU-STONECORE. Stone Conservation for Refurbishment of buildings”, 2008-2011, Seventh framework programme, Theme 4 NMP – Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies).

В Германии нанозоли гидроксида кальция были протестированы на трех исторических объектах, в том числе на настенной живописи во дворце XVII века в Лойбене. Были получены многообещающие результаты. Исследователи из университета изящных искусств в Дрездене указывают на следующие преимущества дисперсий наночастиц извести в спиртах: совместимость укрепляющего состава с укрепляемым материалом, глубокое проникновение благодаря малым размерам частиц гидроксида кальция в укрепляемый материал и отсутствие мобилизации водорастворимых солей (не возникает их растворение и последующая кристаллизация, как при использовании водных растворов) [50, p.11].

Есть сведения, что суспензии наночастиц извести обладают не только свойствами консолиданта, но также подавляют развитие микроорганизмов. Предполагают, что золи, содержащие наночастицы извести оказывают антимикробное действие посредством обезвоживающего действия этанола и вследствие диссоциации гидроксида кальция в водной среде на ионы кальция и гидроксил ионы, которые нарушают жизнедеятельность микробной клетки. Проникновение гидроксил ионов через цитоплазматическую мембрану приводит к повышению рН внутри клетки, вызывает омыление жиров. Фунцидность и бактерицидность действия зависит от концентрации гидроксил ионов, если их концентрация низкая, то антимикробный эффект может отсутствовать или быть очень низким. Отмечается, что до конца механизм антимикробного действия гидроксида кальция не изучен.

В работе использовали препарат CaLoSiL E5 и CaLoSiL IP5. CaLoSiL – фирменное название серии препаратов на основе коллоидальных наночастиц извести. Английская буква E означает, что в качестве растворителя (дисперсионной среды) использован этанол (этиловый спирт). Цифра 5 означает, что в литре данного препарата содержится 5 г гидроксида кальция. Английские бук-

вы IP означают, что в качестве растворителя (дисперсионной среды) использован изопропанол (изопропиловый спирт). Цифра 5 означает, что в литре содержится 5 г гидроксида кальция.

Действие антимикробных средств исследовалось на модельных образцах. Модельные образцы представляли собой штукатурное основание (известь, песок, цемянка). С поверхности они были полностью карбонизированы. На штукатурное основание был нанесен клеемеловой грунт. Соотношение мела и клея (10% мездровый клей) ~ 1 : 0,5 (объемные части). Перед нанесением грунта образцы были прокрыты 10% раствором мездрового клея. Было нанесено три слоя грунта, каждый последующий после высыхания предыдущего. Затем грунт полировали с помощью наждачной бумаги, сначала Р 220, затем Р 800. Спустя трое суток никаких трещин на поверхности грунта не было (рис.4а). Для модельных образцов был выбран клеемеловой грунт, потому что он наименее биостоек в сравнении с другими видами грунтов, и для того чтобы в этой серии опытов исключить влияние пигментов на результаты антимикробной обработки.

Заражение образцов пропагулами микроскопических грибов проводили капельным методом по Вострову. С поверхности агаризованной среды Чапека в чашке Петри, на которой были многочисленные колонии микроскопических грибов был сделан смыв жидкой средой Чапека с пониженным содержанием сахарозы (2%) и добавлением 2-3 капель Твин-80. Грибы, используемые для заражения образцов, были выделены из проб, отобранных в нижнем ярусе стены четверика Спасо- Преображенской церкви Спасо-Евросиньевского монастыря в Полоцке. Среди них преобладали *Penicillium* sp., *Aspergillus versicolor*, *Alternaria* sp., *Acremonium* sp., были также немногочисленные колонии *Cladosporium* sp. и муконовых грибов.

На каждый загрунтованный образец штукатурки наносили 9 капель суспензии спор грибов. После этого образцы были помещены в эксикатор с водой (условия влажной камеры). Видимый рост грибов начался на следующий день после заражения. Через три дня инкубации во влажной камере образцы исследовали с помощью стереомикроскопа Leica EZ 4D. В местах нанесения капель можно было наблюдать небольшого размера колонии *Cladosporium* sp. и колонии *Penicillium* spp. в начальной стадии спороношения. Через 7 дней пребывания в условиях влажной камеры колонии *Penicillium* spp. приобрели зеленовато-желтый цвет вследствие большого количества спороносящих конидиеносцев. Образцы были сфотографированы (рис.4б).

После фотофиксации образцы были извлечены из влажной камеры и в течение двое суток находились в комнатных условиях, чтобы часть влаги, которую они набрали, могла испариться. Затем были сделаны первые антимикробные (дезинфекционные) обработки образцов. Антимикробную обработку (дезинфекцию) проводили следующим образом. Площадь одного загрунтованного образца была равна 16 см<sup>2</sup>. Если в качестве растворителя использовался спирт или спиртово-водная смесь, то на один образец с помощью мерной пипетки наносили 0,2-0,3 мл раствора. Этого количества достаточно, чтобы смочить



всю поверхность образца. Если в качестве растворителя использовалась вода, то для равномерного смачивания образца требовалось увеличить объем дезинфицирующей жидкости до 0,5 мл. Налеты грибов перед обработкой не снимали. Через 30-40 минут после обработки, когда с поверхности образцов полностью испарялись растворители, делали посевы на питательную среду Чапека. Через сутки обработку повторяли (двукратная обработка) и снова также с образцов делали посевы.

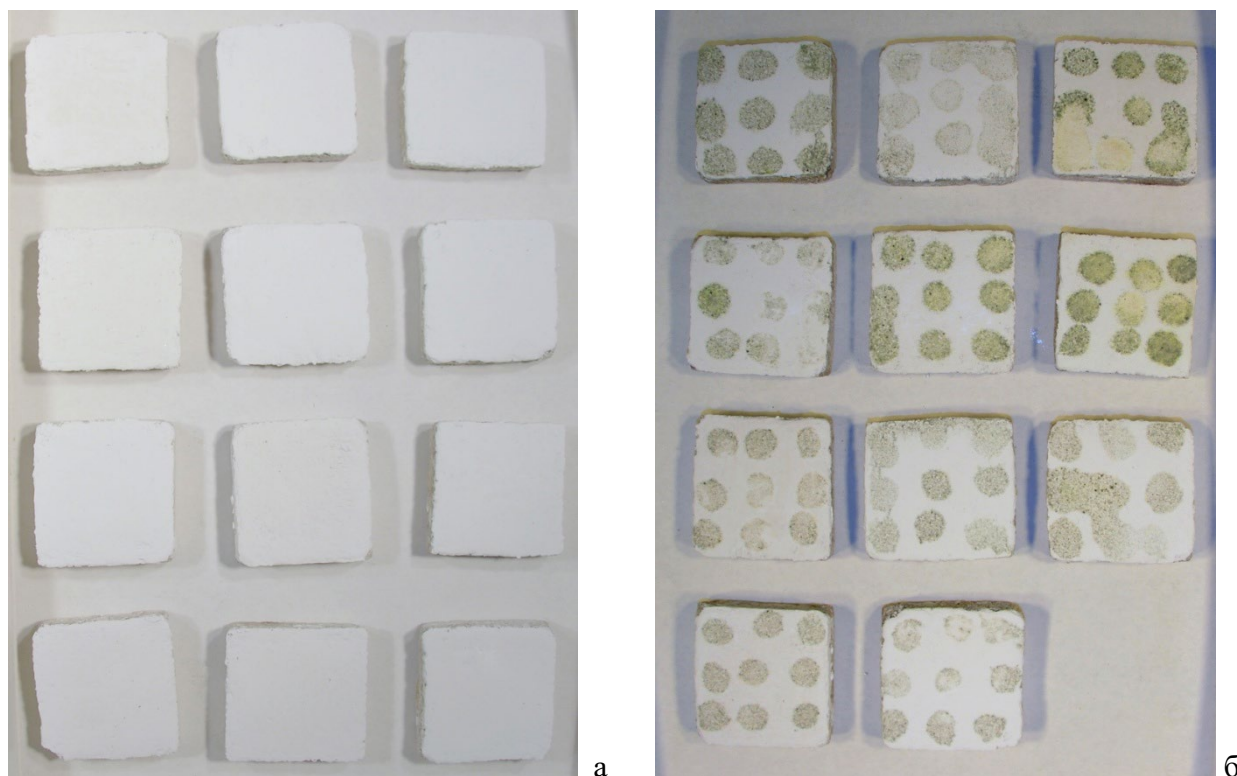


Рис. 4. а) загрунтованные клеемеловым грунтом образцы штукатурки перед началом эксперимента; б) те же образцы после заражения суспензией пропагул микроскопических грибов по методу Вострова и инкубации образцов в течение 7 дней в условиях влажной камеры.

Часть образцов обрабатывались спустя 14 дней пребывания в условиях влажной камеры. За это время развились более медленно растущие, чем пенициллы темноокрашенные грибы и даже микофильные формы грибов. Зоны развития колоний грибов приобрели темную окраску (рис. 5). Микроскопическое исследование показало, что на образцах развиваются колонии *Alternaria* sp., *Cladosporium* sp., *Aspergillus* sp., *Penicillium* spp. и микофильный вид *Acremonium* sp. Однако со всех образцов в результате посевов после антимикробных обработок выделялись только виды рода *Penicillium* (похожий на *P. chrysogenum*), изредка мукоровые грибы (возможно как случайные контаминанты). По-видимому, это связано с высокой устойчивостью *Penicillium* sp. по отношению к антимикробным агентам.

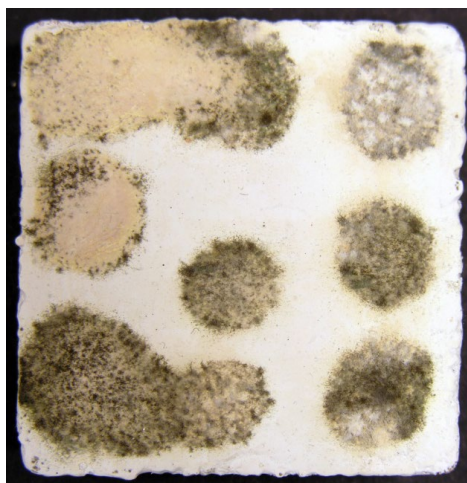


Рис.5. Образец клее- мелового грунта после 14 дней пребывания в условиях влажной камеры

Эффективность антимикробной обработки оценивалась по результатам посевов, сделанных с образцов, на которых были выращены колонии микроскопических грибов. Поскольку заражение образцов проводили капельным методом, то на каждом образце было 9 отдельных участков с признаками интенсивного развития грибов (рис.4б). После антимикробной обработки (дезинфекции) всего образца с каждого участка делали посев в отдельный сегмент чашки Петри с питательной средой. Эффективность антимикробной обработки выражали в процентах. Отсутствие эффективности – во всех посевах началось развитие микроскопических грибов (0), стопроцентная эффективность, если ни в одном посеве не началось развития микроскопических грибов. Результаты представлены в таблице 3 и на рис. 6-11.

На модельных образцах (клее -меловой грунт с хорошо развитыми колониями микроскопических грибов) показано более слабое антимикробное (дезинфицирующее) действие полисепта в сравнении с катамином АБ. Растворитель, который использовался для приготовления раствора биоцида, оказывал влияние на эффективность действия и катамина АБ, и полисепта, но особенно заметно это влияние было на примере полисепта. Водный раствор полисепта в концентрации 3% был не способен убить клетки микроскопических грибов. Использование в качестве растворителя спиртоводного раствора резко увеличивало его эффективность.

В условиях данного эксперимента 70° этиловый спирт как дезинфектант оказался более эффективен 96° этилового спирта, что подтверждает известные ранее данные. Высокая антигрибная активность обнаружена у препарата Артдез, учитывая низкую концентрацию действующего вещества (имбрицин 0.05 – 0,07%). Следует отметить, отсутствие антимикробного (дезинфицирующего) действия у препаратов CaLoSil E5 и CaLoSil IP5 при однократной и двукратной обработке.

Таблица 3.

Эффективность дезинфицирующего (антимикробного) действия соединений, рекомендуемых для обработки настенной живописи на модельных образцах (клее – меловой грунт)

Дезинфицирующие (антимикробные) соединения	Количество обработок	
	однократная	двукратная
Контрольный образец постоянно во влажной камере	0	-
Контрольный образец после влажной камеры 4 суток в комнатных условиях	11	-
Этиловый спирт 96°	0	0
Этиловый спирт 70°	45	89
Изопропиловый спирт	11	0
Артдез	37	67
CaLoSil E5	0	0
CaLoSil IP5	0	0
Полисепт 3% вода	0	0
Полисепт 3% спирт/вода 1:1	11	45
Полисепт 3% спирт 70°	78	89
Катамин АБ 3% спирт 70°	89	100
Катамин АБ 3% вода	78	100

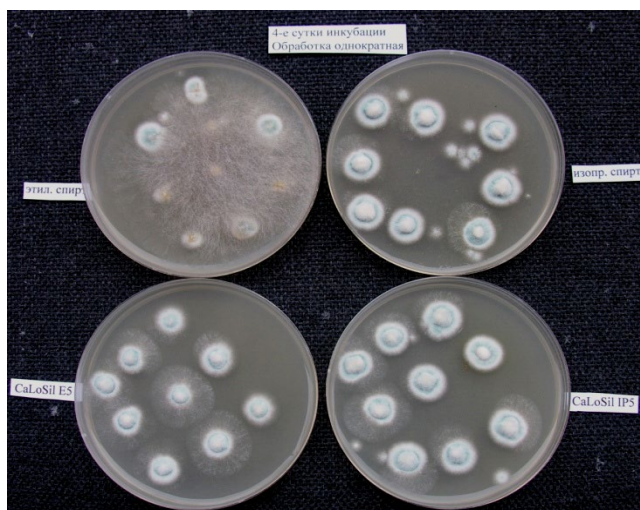


Рис.6. Посевы с модельных образцов (4-е сутки инкубации) после однократной анти-микробной обработки: верхний ряд слева - этиловый спирт, справа - изопропиловый спирт; нижний ряд слева- CaLoSil E5, справа - CaLoSil IP5

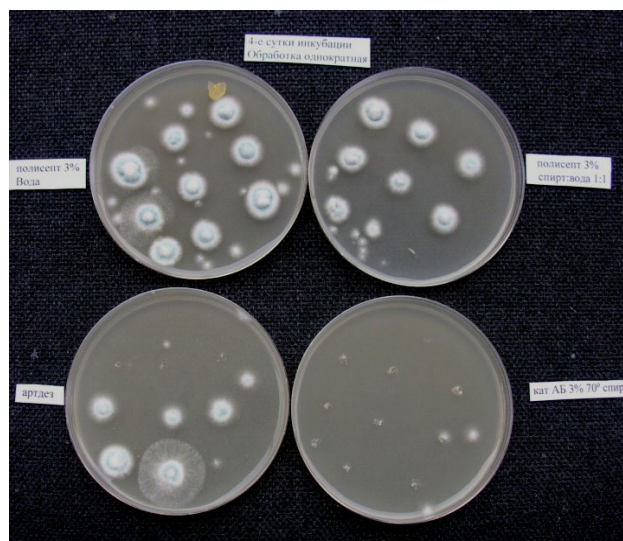


Рис.7. Посевы с модельных образцов (4-е сутки инкубации) после однократной анти-микробной обработки: верхний ряд слева - полисепт 3% в воде, справа - полисепт 3% в спиртово-водной смеси 1:1; нижний ряд слева - артдез, справа - катамин АБ 3% в 70° спирте

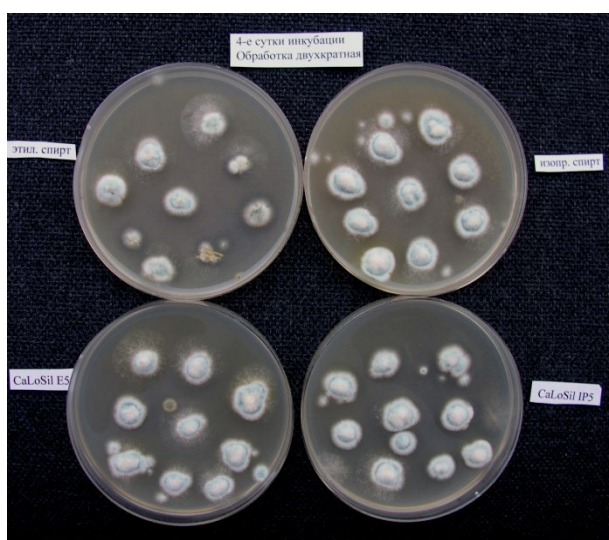


Рис.8. Посевы с модельных образцов (4-е сутки инкубации) после двукратной анти-микробной обработки: верхний ряд слева - этиловый спирт, справа - изопропиловый спирт; нижний ряд слева- CaLoSil E5, справа - CaLoSil IP5

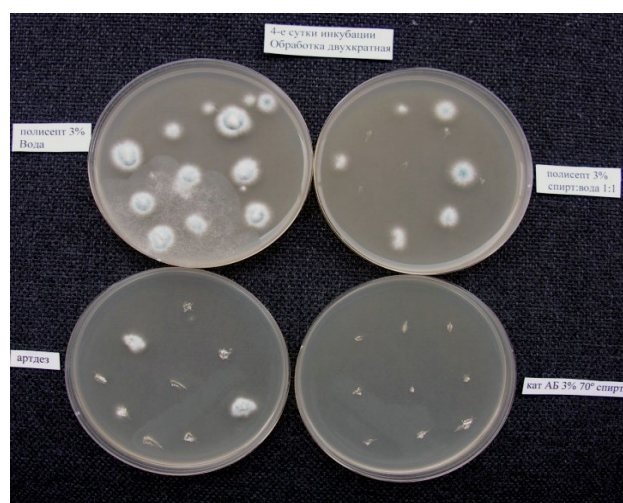


Рис.9. Посевы с модельных образцов (4-е сутки инкубации) после двукратной анти-микробной обработки: верхний ряд слева - полисепт 3% в воде, справа - полисепт 3% в спиртово-водной смеси 1:1; нижний ряд слева - артдез, справа - катамин АБ 3% в 70° спирте



Рис.10. Посевы с модельных образцов (4-е сутки инкубации), образцы без антимикробной обработки

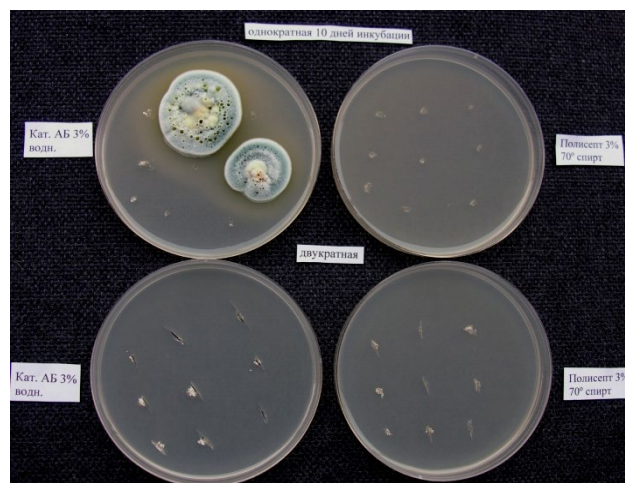


Рис.11. Посевы с модельных образцов (10 дней инкубации) после антимикробной обработки: верхний ряд, обработка однократная, слева – катамин АБ 3% в воде, справа - полисепт 3% в 70° спирте; нижний ряд, обработка двукратная, слева - катамин АБ 3% в воде, справа – полисепт 3% в 70° спирте

Поскольку при однократной и двукратной обработке препаратом Артдез 100% эффективности не было достигнуто, то эксперимент был продолжен с большим количеством обработок. Результаты испытания представлены в табл. 4. Обработка изопропиловым спиртом проводилась для того, чтобы оценить его вклад в антимикробный эффект, потому что в препарате Артдез он используется в качестве растворителя. Оказалось, что пятикратная обработка препаратом Артдез обеспечивает полную гибель грибов в составе колоний на образцах.

Таблица 4.

Эффективность дезинфицирующего (антимикробного) действия препарата Артдез (колонии грибов развивались на клее -меловом грунте, нанесенном на штукатурку)

Изопропиловый спирт / Артдез	Количество обработок			
	2	3	4	5
Изопропиловый спирт 1	0	0	0	0
Изопропиловый спирт 2	11	0	0	0
Артдез (имбрицин 0,05 – 0,07%).	-	17	39	100

Проведенные испытания показали, что антимикробная эффективность в отношении микроскопических грибов при кратковременном воздействии у изопропилового спирта отсутствует. Увеличение количества обработок подтвердило полученные ранее данные о высокой антигрибной эффективности препарата Артдез, учитывая низкую концентрацию действующего вещества в его составе.

Учитывая отсутствие антимикробного эффекта на образцах клее - мелового грунта после однократной и двукратной обработки препаратами CaLoSil E5 и CaLoSil IP5, на следующем этапе работы с гидрозолями было увеличено количество пропиток и концентрация наночастиц извести. Оценивали антимикробную эффективность после 5, 6 и 7 пропиток образцов препаратом CaLoSil E5 и 5-ти пропиток препаратом CaLoSil E50, содержащем в 10 раз больше наночастиц извести. Результаты испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Эффективность дезинфицирующего (антимикробного) действия соединений, рекомендуемых для обработки настенной живописи на модельных образцах (колонии грибов на клеемеловом грунте)

Дезинфицирующие (антимикробные) соединения	Количество обработок						
	0	2	3	4	5	6	7
Контрольный образец	0	-	-	-	-	-	-
Этиловый спирт 96°	-	0	11	-	-	-	-
Этиловый спирт 70°	-	89	89	100	-	-	-
CaLoSil E5	-	-	-	-	0	0	0
CaLoSil E50	-	-	-	-	11	-	-

В этой серии экспериментов было подтверждено ещё раз преимущество 70° этилового спирта в сравнении с 96° этиловым спиртом в отношении действия на клетки грибов и крайне низкая вопреки ожиданиям антигрибная активность препаратов наночастиц извести. Возможно, они быстро превращались в карбонат кальция, который не оказывает ингибирующего действия, а концентрация спирта в препарате слишком низкая для дезинфицирующего действия.

В связи с неудачей с препаратами на основе наночастиц извести решено было оценить эффективность дезинфицирующего действия гидрата окиси кальция. Полагают, что гидроксид кальция может оказывать антимикробное действие вследствие проникновения гидроксил ионов через цитоплазматическую мембрану микробной клетки, что приводит к повышению рН внутри клетки, вызывает омыление жиров, тем самым, нарушая её жизнедеятельность. Фунцидность и бактерицидность действия зависят от концентрации гидроксил ионов, если их концентрация низкая, то антимикробный эффект может отсутствовать или быть очень низким. Отмечается, что до конца механизм антимикробного действия гидроксида кальция не изучен. Растворимость гидрата окиси кальция в воде при температуре 20°С 0,166 г в 100 г воды.

Гидратом окиси кальция обрабатывались, также как и при испытании других биоцидных средств, хорошо развитые спороносящие колонии грибов на клее – меловом грунте. Обследование перед обработкой показало, что на образцах присутствуют колонии *Penicillium sp.*, *Aspergillus sp.*, *Mortierella sp.* и микофильный вид.

Раствор гидроксида кальция наносили на поверхность колоний, смачивая им всю поверхность загрунтованного образца. После испарения воды с каждого образца микологическим крючком делали девять посевов в разные сектора чашки Петри со средой Чапека. Посевы инкубировали при комнатной температуре в течение восьми дней. В случае отсутствия роста грибов во всех посевах, степень эффективности биоцидного действия считали равной 100%. В случае роста грибов во всех посевах степень эффективности равна 0%. После того как с образцов были взяты посевы, они были обработаны повторно, чтобы оценить эффективность двукратной обработки. Результаты испытания представлены в табл.6.

Таблица 6.

Эффективность дезинфицирующего (антимикробного) действия насыщенного раствора гидроксида кальция

Образцы	Первая обработка		Вторая обработка	
	Эффективность (%)	Виды грибов, выделенные после обработки	Эффективность (%)	Виды грибов, выделенные после обработки
1	0	<i>Aspergillus versicolor</i> (3*), <i>Penicillium sp.</i> (5), <i>Mortierella sp.</i> (9)	0	<i>Aspergillus versicolor</i> (9), <i>Penicillium sp.</i> (6), <i>Mortierella sp.</i> (1)
2	0	<i>Aspergillus versicolor</i> (6), <i>Penicillium sp.</i> (9), <i>Mortierella sp.</i> (5)	-	-
3	0	<i>Penicillium sp.</i> (9), <i>Mortierella sp.</i> (2)	0	<i>Penicillium sp.</i> (9), <i>Mortierella sp.</i> (4)
4 К	-	<i>Penicillium sp.</i> (9), <i>Mortierella sp.</i> (2)	-	-

\*количество выделенных колоний

Проведенное исследование показало низкую эффективность фунгицидного действия насыщенного раствора гидроксида кальция. Раствор гидроксида кальция медленно адсорбировался клею - меловым грунтом, при этом он быстро карбонизировался (прозрачный раствор на глазах белел), что вызывало резкое снижение концентрации гидроксил ионов, которые могли бы оказать повреждающее действие на клетки грибов.

Эксперименты по проверке эффективности антимикробной (дезинфекционной) обработки настенной живописи были продолжены на образцах штукатурки с красочным слоем. Использовались выдержанные образцы известково-песчаных штукатурок, с нанесенными на них красочными слоями в технике клеевой, фреско-темперной и фресковой живописи. Разные техники живописи были задействованы с целью оценки влияния состава субстрата на эффективность антимикробной (дезинфекционной) обработки.

Образцы штукатурки с фреско-темперной живописью и живописью в технике чистой фрески были заражены спорами микроскопических грибов капельным методом по Вострову. Для заражения образцов использовали смыв, сделанный жидкой средой Чапека с пониженным содержанием сахарозы (2%) и добавлением 2-3 капель Твин-80, с поверхности агаризованной среды Чапека, на которой были многочисленные колонии микроскопических грибов. Полученный смыв в виде капель наносили на поверхность образцов. На каждый образец наносили 9 капель суспензии спор грибов. После этого образцы были помещены в эксикатор с водой (условия влажной камеры).

Эксперимент проводили на восьми образцах фреско-темперной и на восьми образцах фресковой живописи. В качестве связующего фреско-темперной живописи были использованы известковая вода и желток. Красочный слой наносили в два слоя. Два образца – рефть + глауконит, два образца – красная охра + охра красная, два образца искусственный ультрамарин + искусственный ультрамарин, два образца – охра золотистая + охра золотистая. Для фресковой живописи в качестве пигмента была использована умбра и уголь.

Грибы, используемые для заражения образцов, были выделены из проб, отобранных в нижнем ярусе стены четверика Спасо-Преображенской церкви Спасо-Евросиньевского монастыря в Полоцке. Среди них преобладали *Penicillium* sp., *Aspergillus versicolor*, *Alternaria* sp., *Acremonium* sp., были также немногочисленные колонии мукооровых грибов.

Колонии грибов на фреско-темперной живописи развивались хуже, чем на клеевой, но значительно быстрее, чем на фресковой. Через 6 дней инкубации в условиях влажной камеры колонии микроскопических грибов на образцах фреско-темперной живописи можно было наблюдать визуально, на образцах фресковой живописи через 16 дней инкубации признаков развития колоний грибов при визуальном обследовании не наблюдалось (рис.12).





Рис.12. Слева и в центре образцы фреско- темперной живописи через 6 дней и 22 дня инкубации в условиях влажной камеры, справа, справа образцы фресковой живописи через 16 дней инкубации в условиях влажной камеры

На фресковой живописи колонии грибов, подобные по размерам колониям на фреско-темперной живописи, можно было наблюдать лишь спустя полгода, прежде всего на образцах красочного слоя, написанных умброй (рис.13). Следует отметить, что белесые налеты грибов на фреске были похожи на высолы. Белесый налет на стенописи встречается в неотопливаемых памятниках с настенной живописью. Реставраторы иногда принимают плесневые налеты за высолы, иногда наоборот налеты солей за плесневый налет. Исследование образцов фресковой живописи с помощью стереомикроскопа Leica EZ4D позволило установить, что налет образовался вследствие развития мицелия и многочисленных конидиеносцев одного из вида рода *Ascremonium* (рис.14). Виды этого рода предпочитают субстраты со слабо-щелочным значением pH, развиваются в условиях недостатка органического вещества, могут использовать в качестве пищевого ресурса клетки других грибов.

Через тридцать дней инкубации в условиях влажной камеры образцы фреско- темперной живописи с хорошо развитыми колониями грибов была подвергнута антимикробной обработке (дезинфекции) Обработка проводилась 3% раствором катамина АБ в 70°спирте и 3% раствором полисепта в 70°спирте, однократная и двукратная. На образцах, обработанных полисептом, появилась поверхностная пленка. В процессе обработки измеряли количество дезинфицирующего раствора, необходимого, чтобы смочить всю обрабатываемую поверхность красочного слоя. Образцы были размером 50x50x11 мм. Обрабатываемая

площадка была размером 25 см<sup>2</sup>. Теоретически для её смачивания достаточно 0,3 мл дезинфицирующего раствора.

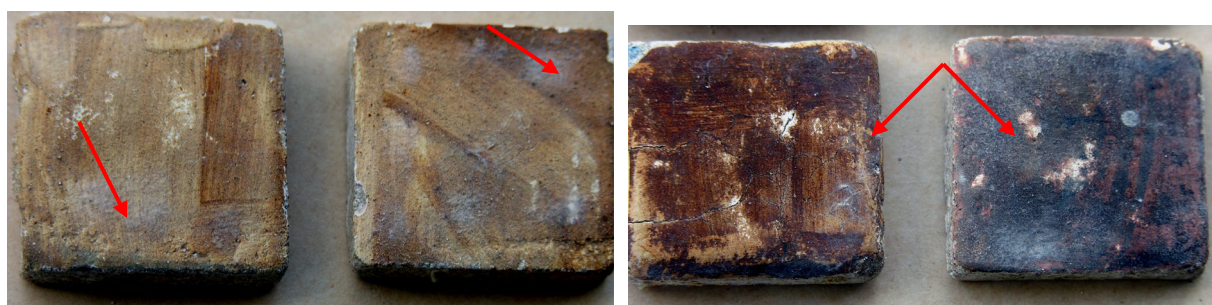
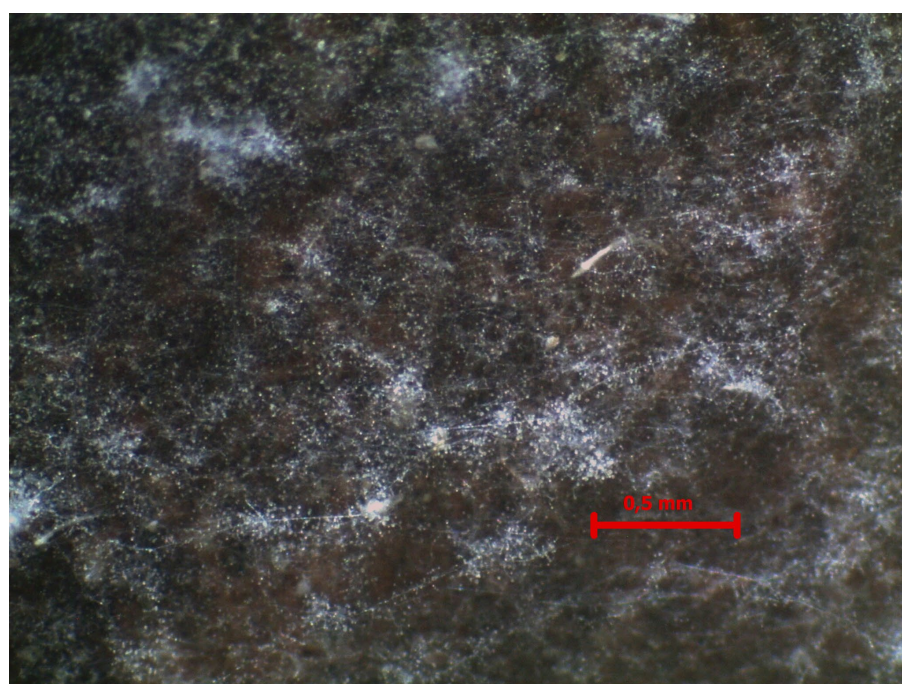


Рис.13. Образцы фресковой живописи через полгода пребывания в условиях влажной камеры. Внизу образцы фрески, написанные умброй. Налеты грибов показаны стрелками



а



б

Рис.14. Белесый налет на участке красочного слоя фресковой живописи, написанного умброй, образовавшийся вследствие развития *Ascremonium* sp.: а) при малом увеличении виден только тяжистый мицелий; б) при большом увеличении видны многочисленные конидиеносца, в виде слизистых головок, одного из видов рода *Ascremonium*

Но оказалось, что в случае первой обработки для всех четырех видов пигментов требовалось большее количество дезинфицирующего раствора. При повторной обработке катамином АБ для всех четырех видов пигментов количество дезинфицирующего раствора, необходимого для смачивания уменьшалось, и было меньше 0,3 мл. Катамин АБ лучше смачивал поверхность красочного слоя, чем полисепт (табл.7).

Таблица 7.

Количество дезинфицирующего вещества (мл), необходимого, для обработки красочного слоя в технике фреско- темперной живописи площадью 25 см<sup>2</sup>, нанесенным на известковый левкас

Образцы	Первая обработка	Вторая обработка
Красная охра	Катамин АБ	
	0,50	0,20
	Полисепт	
	0,60	0,60
Рефть + глауконит	Катамин АБ	
	0,45	0,22
	Полисепт	
	0,55	0,35
Искусственный ультрамарин	Катамин АБ	
	0,45	0,22
	Полисепт	
	0,60	0,50
Охра золотистая	Катамин АБ	
	0,42	0,21
	Полисепт	
	0,49	0,55

Обработки 3% раствором катамина АБ в 70°спирте и 3% полисептом в 70°спирте образцов фреско- темперной живописи были эффективны на 100%, что показали результаты посевов, отобранных после антимикробной (дезинфекционной) обработки.

### *2.3. Проверка эффективности использования биоцидных препаратов в натуральных условиях*

С целью оценки эффективности использования биоцидных препаратов было проведено микробиологическое обследование стенописи и строительных материалов Спасо-Преображенской церкви Спасо-Ефросиниевского монастыря (рис.15). Пробы были отобраны с уровня пола с участков с остатками стенописи, на которых в 2015 году было обнаружено развитие микроскопических грибов и которые были подвергнуты антимикробной обработке (дезинфекции 3% раствором катамина АБ в 70% этиловом спирте). Были также отобраны пробы де-структурированных строительных материалов в аркасолиях и пробы строительных материалов в криптах под церковью.

В памятнике посевы делали с помощью бакпечаток со средой Чапека с крахмалом, осторожно прикасаясь поверхностью среды к стене. Для лабораторного анализа материал был помещен в стерильные пробирки. Его использовали для двух видов микологических посевов. В одном случае небольшое количество исследуемого материала с соблюдением правил асептики с помощью глазного скальпеля переносили на плотную питательную среду, делая в ней небольшой надрез. Посевы делали на две среды: среду Чапека для выделения микроскопических грибов и дрожжей и среду Чапека с крахмалом для выделения микроскопических грибов и актиномицетов. В каждую чашку диаметром 90 мм делали восемь - девять посев. Чашки инкубировали при комнатной температуре. По окончании срока инкубации посевов (14 дней) учитывались только колонии микроскопических грибов и актиномицетов, развившиеся в месте инокуляции среды.

В другом случае с целью количественного учета числа микроскопических грибов и других микроорганизмов на грамм пробы 5 мг пробы смешивали с каплей стерильной воды на дне чашки Петри. В эту же чашку добавляли 15-20 мл расплавленной и охлажденной до 37-40°C питательной среды, частицы пробы равномерно распределяли путем вращения чашки с незастывшей средой. Выделение микроорганизмов из каждой пробы проводили на двух средах – среда Чапека для выделения микроскопических грибов и среда Чапека с крахмалом со слабощелочным значением рН для выделения актиномицетов и микроскопических грибов. Посевы инкубировали при комнатной температуре. Чашки периодически просматривали, начиная с третьих суток, и отмечали начало развития колоний микроорганизмов.

Следует отметить, что во время проведения обследования (конец февраля 2016 г.) в нижнем ярусе стенописи наблюдалось заметное невооруженным глазом образование налетов водорастворимых солей. Особенно интенсивно процесс выхода и кристаллизации солей наблюдался на северной стене памятника в алтаре, на участке вблизи близко расположенного к стене обогревателя (рис.15в).



а



б



в



г

Рис.15. Спасо - Преображенский собор Спасо-Ефросиниевского монастыря: а) общий вид; б) стенопись собора, XII в.; в) обогреватель в непосредственной близости от стенописи; г) налеты водорастворимых солей на стенописи в дьяконнике

В результате проведенного исследования показано, что в нижнем ярусе стенописи Спасо- Преображенского собора существуют условия для развития микроскопических грибов. В составе микобиоты обнаружены виды рода *Ascomium* и виды темноокрашенных грибов (рис.16а). Проведенная в 2015 году биоцидная обработка пока достаточно эффективна. Повторного появления налетов грибов на обработанных участках не наблюдается. Возможно, это связано с пониженной температурой в памятнике в зимнее время. В посевах с обработанных участков стенописи развития колоний грибов не началось (рис.16б), что свидетельствует о том, что дезинфицирующая обработка катамином АБ достаточно эффективна.

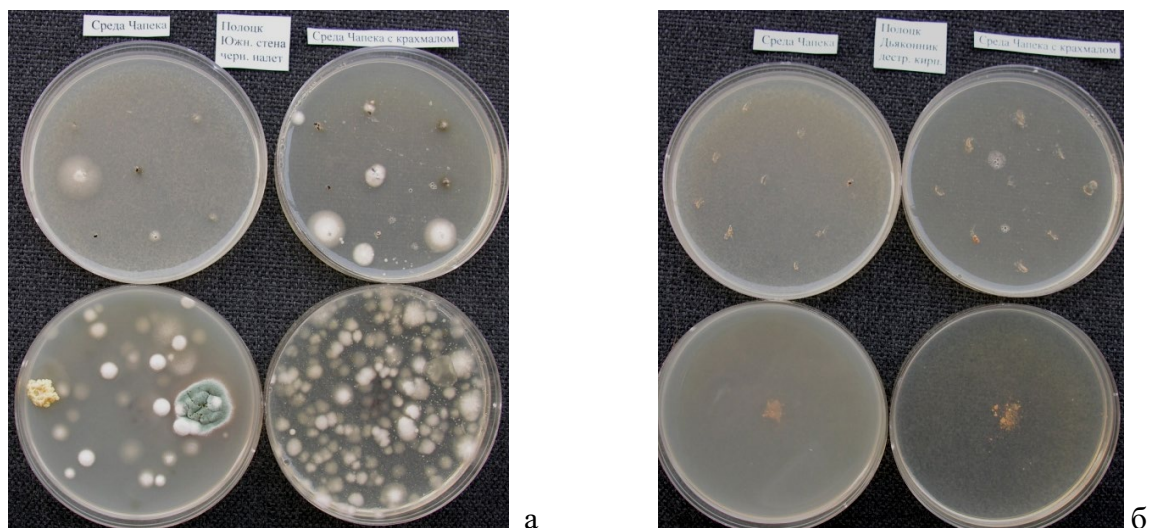


Рис.16. Чашки Петри, засеянные материалом проб из Спасо-Преображенского собора Спасо-Ефросиниевского монастыря, слева среда Чапека, справа среда Чапека с крахмалом: а) проба налета на южной стене четверика; б) проба с участка в дьяконнике, обработанного 3% раствором катамина АБ в 70% спирте (2015 г.).

### 3. Заключение

Во время проведения реставрационных работ на многих памятниках проводится антимикробная обработка (дезинфекция) настенной живописи. В проектах реставрации стенописи она часто рассматривается как рутинная операция, не требующая обоснования. Отношение к антимикробной обработке как к реставрационной операции, не требующей обоснования необходимо изменить. Одной из задач предреставрационного исследования стенописи в случае включения в методику реставрации антимикробной обработки должно быть микробиологическое обследование.

Прежде чем включать антимикробную обработку в методику реставрации необходимо ответить на ряд вопросов. 1. Каковы причины роста микроорганизмов на памятнике? Не связан ли их рост с реставрационными клеями, использованными ранее? 2. Можно ли условия, благоприятные для роста микроорганизмов, поменять на неблагоприятные? 3. Какова вероятность возобновления роста микроорганизмов после антимикробной обработки? 4. Какие биоциды убивают микроорганизмы и не оказывают воздействия на материалы памятника? 5. Не приведет ли биоцидная обработка к снижению исследовательского потенциала памятник путем загрязнения его несвойственными ему химическими соединениями? Если ответов на перечисленные вопросы нет, то антимикробная обработка может быть не только бесполезной, но и привести к негативным последствиям.

Анализ методик реставрации настенной живописи показал, что для антимикробной обработки (дезинфекции) стенописи используются растворы катамина АБ и полисепта, крайне редко другие биоциды. Концентрации растворов биоцидов варьируют от 1% до 5%. Есть примеры применения катамина АБ в

концентрации 0,1% (сублетальная концентрация). В качестве растворителей используется вода и спирт в различных соотношениях. Разнится также количество антимикробных обработок стенописи, в одних методиках предлагается однократная обработка, в других двукратная.

Если на стенописи обнаружены сообщества микроорганизмов с разными стратегиями роста, находящиеся между собой в трофических связях, использование биоцидов при сохранении условий для роста микроорганизмов может привести к нарушению сложившегося равновесия. В результате биоцидной обработки могут элиминироваться микроорганизмы, которые в микробных сообществах сдерживали развитие других форм микроорганизмов, которые способны вызвать более тяжелые повреждения стенописи.

Микроорганизмы на стенописи часто образуют биопленки. В биопленке клетки микроорганизмов погружены в слизистые вещества, которые защищают их от воздействия неблагоприятных факторов, в том числе и от биоцидных обработок. Как показал опыт пещеры Ласко, биоцид (бензалкониум хлорид, аналог катамина АБ) может использоваться микроорганизмами в качестве субстрата. Применение биоцидов в низких концентрациях может вместо ингибирования роста микроорганизмов стимулировать их развитие.

В работе исследована видоспецифичность действия наиболее часто используемых реставраторами биоцидов – катамина АБ, полисепта, капатокса, теффлекса антиплесень. Эффективность действия биоцидов оценивалась на 14 видах грибов, рекомендованных ГОСТ №9.048-89 для испытания биостойкости материалов. Показано, что в отношении четырнадцати тест -культур ингибирующее действие препаратов на основе алкидиметилбензиламмоний хлорида выше, чем на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида. Среди 14 изученных видов грибов наибольшую устойчивость к исследованным биоцидам проявил *Aspergillus flavus*, наименьшую *Scopulariopsis brevicaulis* и *Aureobasidium pullulans*.

Проведенное сравнение фунгицидного действия препаратов показало наиболее высокую эффективность катамина АБ. Используемые реставраторами препараты капатокс и тефлекс антиплесень, содержат те же действующие вещества, что катамин АБ и полисепт соответственно, в низких концентрациях (1,57%). Применение их согласно рекомендациям для катамина АБ или полисепта неэффективно, так как не обеспечивается минимально необходимая фунгицидная концентрация.

Оценка эффективности антимикробной обработки настенной живописи проводилась на модельных образцах и в натуральных условиях. Модельные образцы представляли собой штукатурное основание (известь, песок, цемянка), на него был нанесен клее- меловой грунт. Использовались также модельные образцы известково-песчаных штукатурок с нанесенными на них красочными слоями в технике фреско – темперной и фресковой живописи. Исследовались способы дезинфекции с использованием катамина АБ, полисепта, препарата Артдез, этилового спирта в разных соотношениях с водой, изопропилового спирта, препаратов CaLoSiL E5, CaLoSiL IP5, CaLoSiL E50 и раствора гидроксида кальция.



Скорость роста микроскопических грибов на модельных образцах в одних и тех же условиях была разной. Быстрее всего грибы росли на клее- меловом грунте, медленнее всего грибы росли на красочном слое, выполненном в технике чистой фрески. В зависимости от субстрата, на котором развивались грибы: клее – меловой грунт, фреско – темперная живопись, чистая фреска, разные виды грибов получали преимущество. Все тестовые образцы были инокулированы, используя одинаковый набор видов, по одной методике. В условиях влажной камеры на образцах клее – мелового грунта и фреско – темперной живописи в зависимости от сроков инкубации происходила смена доминирующих форм. Наибольшей устойчивостью к антимикробным обработкам модельных образцов обладали виды рода *Penicillium* и мукоровые грибы. Они наиболее часто выделялись после проведенных антимикробных обработок.

Установлено, что изопропиловый спирт, насыщенный раствор гидрата окиси кальция, нанозоли гидрата окиси кальция неэффективны как антимикробные средства в отношении микроскопических грибов. Препарат Артдез, действующим веществом которого является антибиотик имбрицин, высоко эффективен, учитывая низкую концентрацию действующего вещества, но необходимы многократные обработки, 100% эффективность достигается при пятикратной обработке.

Сравнение действия 96° этилового спирта, спирта разбавленного в соотношении 1:1 и 70° спирта выявило, что наиболее эффективным антигрибным действием обладает 70° спирт.

Показано, что замена воды на 70° спирт повышает эффективность обработки, поэтому предпочтительнее использовать 3% раствор катамина АБ в 70° спирте, чем водный препарат капатокс. Препарат полисепт в той же концентрации, что и катамин АБ в качестве антимикробного (дезинфицирующего) средства уступает ему. Использование в качестве растворителя водноспиртового раствора в соотношении 1:1 и 70° спирта повышает эффективность полисепта. После обработки полисептом на поверхности красочного слоя образуется пленка (см. Приложение 1,2). Кроме того, был выделен очень устойчивый к полисепту вид микроскопического гриба *Purpureocillium lilacinum*, который был способен развиваться даже в 25% растворе полигексаметиленгуанидингидрохлорида, в виде которого поставляется препарат полисепт.

#### 4. Список литературы

1. Arai H. Microbial studies on the conservation of mural paintings in Tumuli. In proceedings: "International symposium on the conservation and restoration of cultural property. Conservation and restoration of mural paintings (I) (November 19-21, 1983. Tokyo, Japan)". – 1984, Tokyo, p.235-238.
2. Saiz-Jimenez C. Painted materials. In: "Cultural heritage microbiology. Fundamental studies in conservation science" ed. R. Mitchell, C. Macnamara, Washington, ASM Press, 2010, p.3-13.
3. Jeffries P. Growth of *Beauveria alba* on mural paintings in Canterbury Cathedral. *Int. Biod. Bull.*, 1986, v.22, n.1, p.11-13.
4. Strzelczyk A.B. Paintings and sculpture. In: *Microbial Biodeterioration (Economic Microbiology, v.6)*, ed. A.H. Rose.-London, AP, 1981, p.203-233.
5. Hirte W.F., Glathe I., Thürmer L. Untersuchungen zum Schutts von Gemälden vor Befall mit Pilzen. *Zbl. Mikrobiol.*, 1987, Bl. 142, N5. S. 369-377.
6. Bianchi A., Favali M.F., Barbieri H., Bass M. The use of fungicides on mold-covered frescoes in S. Eusebio in Pavia.- *Int. Biodet. Bull.*, 1980, v.16, n.2, p.45-51.
7. Raschle P. Experience of combating moulds during restoration of ceiling paintings in a Swiss baroque monastery church. *Biodeterioration 5*: ed., T.A. Oxley, S. Barry (International Biodeterioration Symposium 1981, 5<sup>th</sup> Aberdeen) 1983, Chichester N.Y., p.427-433.
8. Bläuer Böhm C., Rustishauser H., Nay MA. Die romanische Bilderdecke der Kirche St. Martin in Zillis. *Grundlagen zu Konservierung und Pflege*. Verlag Paul Haupt Bern, 1997. 416 pp. cited Sterflinrer K., Piñar G. Microbial deterioration of cultural heritage and works of art – tilting at windmills? *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2013) 97.9637-9646. DOI 10.1007/s00253-013-5283-1.
9. Bläuer Böhm C., Zender K., Domeisen H., Arnold A. Climate control fort he passive conservation of the Romanesque painted wooden ceiling in the church of Zillis (Switzerland). *Studies in Conservation* **46** (2001) 251-268.
10. Curri B.B. Biocide testing and enzymological study on damaged stone and frescoes surfaces: preparation of antibiograms. *Bioch. and Exp. Biol.*, 1979, v.15, n.1, p.97-104.
11. Ребрикова Н.Л. Экстремофильный штамм *Purpureocillium lilacinum*. Стратегия жизни в жидком концентрате полигексаметиленгуанидин гидрохлорида. - в сборнике тезисов докладов Третьего съезда микологов России «Современная микология в России», т.3, 2012, с.206-206.
12. Rebrikova N.L. Biofilm Formation of Filamentous Fungus *Purpureocillium lilacinum* (Thom) Luangsa-Ard, Hou-Braken, Hywel-Jones & Samson (2011) in Concentrated Solution of Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride. In book of abstracts "Extremophiles 2014 Saint Petersburg, 10<sup>th</sup> International Congress on Extremophiles", p.140.
13. Sazanova K.V., Vlasov D.Yu., Osmolovskaya N.G. Significance of organic acids production by fungi in biodeterioration of stone and adaptation to stress. In: The book of abstracts "Biogenic - abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems. V International symposium. Saint Petersburg – 2014", Saint Petersburg: VVM Publishing Ltd., 2014, p.157-159.

14. N+1 Компресс для Диониса <https://nplus1.ru/news/2015/05/08/villademisteri>
15. Bastian F., Alabouvette C., Saiz-Jimenez C. Impact of biocide treatments on the bacterial communities of the Lascaux Cave. *Naturwissenschaften*, 2009, 96:863-868.
16. Popkova A.V., Kumanaev A.S., Mazina S.E. Application of silver nanoparticles to prevent biocorrosion paleolithic paintings. In: The book of abstracts “Biogenic - abio-genic interactions in natural and anthropogenic systems. V International symposium. Saint Petersburg – 2014”, Saint Petersburg: VVM Publishing Ltd., 2014, p.156, 157.
17. [megaconcept.ru/publ/art/zhivopis/lazer\\_restavriuet/236-1-0-265](http://megaconcept.ru/publ/art/zhivopis/lazer_restavriuet/236-1-0-265); 2010.
18. Геращенко А.И. Лазерная очистка памятников истории и культуры из мрамора и бумаги от биодеструкторов. Автореф. дисс. на соискание степени ктн, Санкт-Петербург, 2013, с.19.
19. Зверев В.В. Проблемы и методы реставрации монументальной живописи. Обзорная информация «Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей», вып.2. М., 1981. с.39.
20. Гузанов Ф.В. Материалы, применявшиеся для консервации настенных росписей в 1920-1930 гг. – «Материальная база сферы культуры», Научно - информационный сборник, 2001, в. 3, с. 40-47.
21. Плющ О.Ф. Характер повреждения живописи Троицкого собора Ипатьевского монастыря в Костроме и методы ее укрепления. – «Сообщения» 27, 1971, с. 112-123.
22. Филатов В.В. О материалах для укрепления красочного слоя древнерусской монументальной живописи. – «Художественное наследие» 1(31), 1975, с.34-51.
23. Домбровская Е.А. О заболеваниях древней фресковой живописи и методы её реставрации. В кн.: Практика реставрационных работ. М., 1950, вып.1, с.193-208 (цит. по Звереву В.В., 1981).
24. Олсуфьев Ю.А. Обзор методов лечения древней монументальной живописи. Советский музей, 1935, №5, с.70-77 (цит. по Звереву В.В., 1981).
25. Курицына Д.С. Плесневые грибы, разрушающие древнерусскую стенопись, и борьба с ними. Вест. МГУ. Сер. Биология. Почвоведение. 1968, №4, с.31-41.
26. Giorgi R., Dei L., Baglioni P. A new method for consolidation wall paintings based on dispersions of lime in alcohol. *Stud. in Conservation*, v.45, n.3, 2000, p.154-161. DOI: 10.2307/1506761.
27. Baglioni P., Giorgi R., Chen C. Nanoparticles technology saves cultural relics: potential for multimedia digital library. In online proceedings of DELOS/NSF workshop on multimedia contents in digital libraries, Crete, Greece, June, 2-3, 2003.
28. Giorgi R., Ambrosi M., Toccafondi N., Baglioni P. Nanoparticles for cultural heritage conservation: calcium and barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation. *Chem. Eur.J.* 2010, 16, 9374-9382. DOI:10.1002/chem.201001443
29. Каспаров С.Г., Тамаева С.В., Гембицкий П.А., Петушкова Ю.П. Патент №1750979 1 апреля 1992 г. Способ реставрации красочного слоя произведений монументальной живописи на штукатурке.
30. Власов Д.Ю., Кнауф И.В., Франк-Каменецкая О.В., Гуленко В.М., Рытикова В.В. Защита каменных памятников от биоразрушений в некрополях Государственного музея городской скульптуры. Защита каменных памятников от биоразрушений в некрополях Государственного музея городской скульптуры //

- Памятники. Вектор наблюдения. Сборник статей по реставрации скульптуры и мониторингу состояния памятников в городской среде. СПб., 2008а, с.46-49.
31. Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В., Маругин А.М., Рябушева Ю.В., Тимашева М.А., Шилова О.А., Хамова Т.В., Челибанов В.П., Долматов В.Ю., Рытикова В.В. Новые принципы защиты памятников из камня от биологических повреждений // Памятники. Вектор наблюдения. Сборник статей по реставрации скульптуры и мониторингу состояния памятников в городской среде. СПб., 2008а, с.62-66.
32. Кузнецова Л.С. «Полисепт» - полимерный биоцид пролонгированного действия. М.: МГУПБ, 2001. 170 с.
33. Ребрикова Н.Л. Практика и перспективы использования новых технологий для защиты памятников искусства и культуры от повреждений микроорганизмами // Исследования в консервации культурного наследия. Вып.3. Материалы международной научно-методической конференции. / Белкина Р.Х. М.: Индрик, 2012. С. 236 – 242.
34. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: Биохимический синтез и применение // Нанотехнология. 2004. №1. С. 15 – 26.
35. Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. №145. P. 83 – 96.
36. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // *Biotechnology Advances*. 2009. №27. P. 76 – 83.
37. Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J.-H., Park S.J., Lee H.J., Kim S.H., Park Y.K., Park Y.H., Hwang Ch.-Y., Kim Y. – K., Lee Y. – S., Jeong D. H., Cho M. – H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2007. №3. P. 95 – 101.
38. Panacek A., Kvitek L., Pucek R., Kolar M., Vecerova R., Pizurova N., Sharma V.K., Nevecna T., Zboril R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity // *J. Phys. Chem. B*. 2006. №110. P. 16248 – 16253.
39. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. № 77 (3). С. 242 – 269.
40. Методы экспериментальной микологии / Под ред. В.И. Билай. Киев: Наукова думка, 1982. 550 С.
41. Dallyn H., Fox A. Spoilage of materials of reduced water activity by xerophilic fungi // *Microbial growth and survival in extremes of environment*. N.Y., London: SAB, 1980. P. 129–139.
42. Marin S., Sanchis V., Teixido A., Saenz R., Ramos A.J., Vinas I., Magan N. Water and temperature relations and microconidial germination of *Fusarium moniliforme* from maize // *Can. J. Microbiol.* 1996. V. 42. Iss. 10. P. 1045–1050.
43. Понизовская В.Б., Антропова А.Б., Мокеева В.Л., Биланенко Е.Н., Чекунова Л.Н. Влияние активности воды субстрата и относительной влажности воздуха на развитие *Penicillium chrysogenum* Thom, *Aspergillus repens* Corda (Sacc.), *Trichoderma viride* Pers., выделенных из жилых помещений // *Микробиология*. 2011. Т. 80. № 3. С. 372 - 379.

44. Беккер З.Э. Физиология грибов и их практическое использование. М.: Из-во Московского ун-та, 1963. 269 с.
45. Дмитриева М.Б., Чмутин И.А., Яровая М.С., Линник М.А. Определение фунгицидной активности препаратов на основе наночастиц серебра // Нанотехника. 2009. №4 (20). С. 45 – 55.
46. Сергеев В.И., Кудрявцева Л.Г., Головенкина А.Ю., Алатырева Н.Ф., Александрова Г.А. Эффективность противоплесневой аэрозольной дезинфекции воздуха вентиляционных систем лечебно-профилактических учреждений с помощью дезинфектантов «Тефлекс» и «Амиксидин» // Проблемы медицинской микологии. 2010. Т.12. №2. С. 29 – 31.
47. Сухаревич В.И., Кузикова И.Л., Медведева Н.Г. Влияние фунгицидов различной химической природы на физиолого-биохимические свойства микромицетов // Биотехнология. 2005. №5. С. 70 – 76.
48. Сухаревич М.Э. «Регуляция биосинтеза противогрибкового антибиотика имбрицина и механизм его действия», автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата биологических наук, Санкт-Петербург, 1997.
49. Ambrosi M., Dei L., Giorgi R., Neto Ch., Baglioni P. “Colloidal Particles of Ca(OH)<sub>2</sub>: Properties and Application to Restoration of Frescoes” *Lanmuir* 2001, 17, 4251-4255.
50. Daehne A., Herm Ch. “Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials – results from EU-STONECORE” *Heritage Science* 2013, 1: 11, h. 1-9. <http://www.heritagesciencejournal.com/content1/1/11>.

Полисепт

Катамин АБ

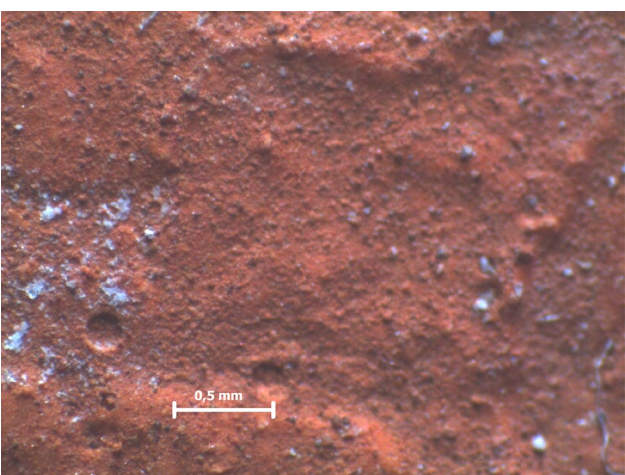
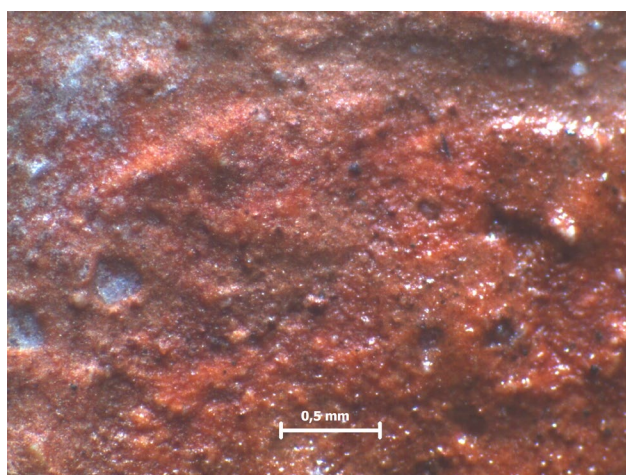
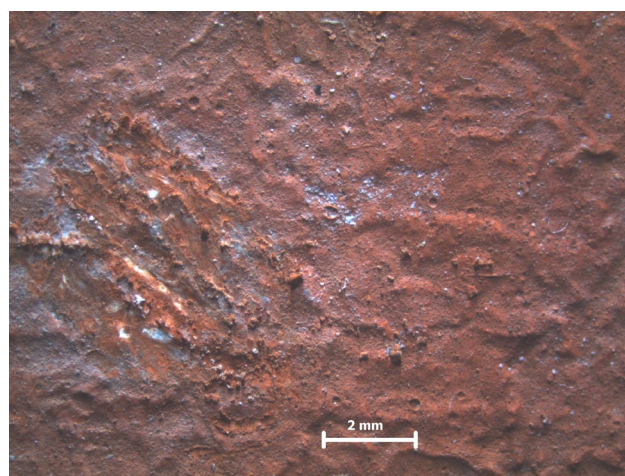
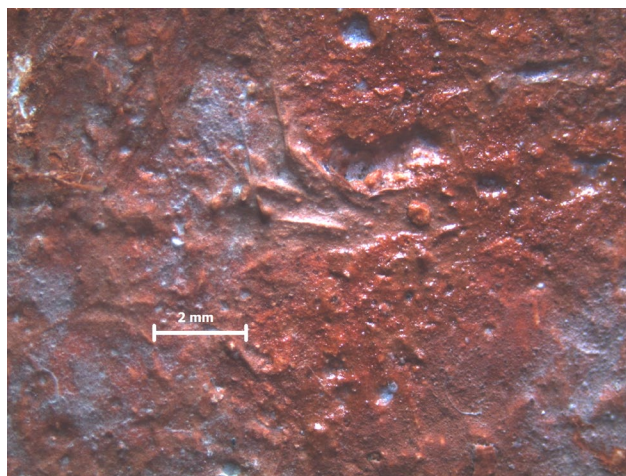


Рис.17. Красочный слой фреско- темперной живописи после обработки 3% раствором полисепта, слева, красная охра и 3% раствором катамина АБ, справа, красная охра. Видно образование пленки на поверхности красочного слоя после обработки полисептом.

Полисепт

Катамин АБ

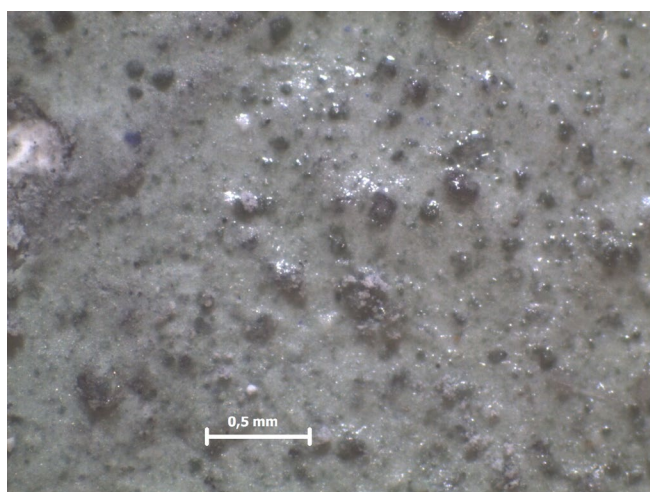
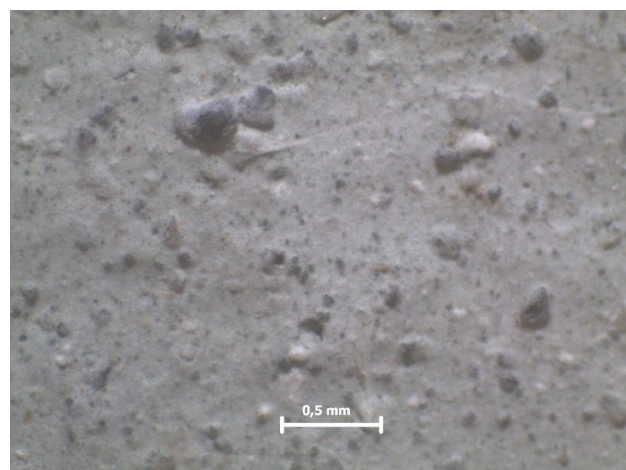
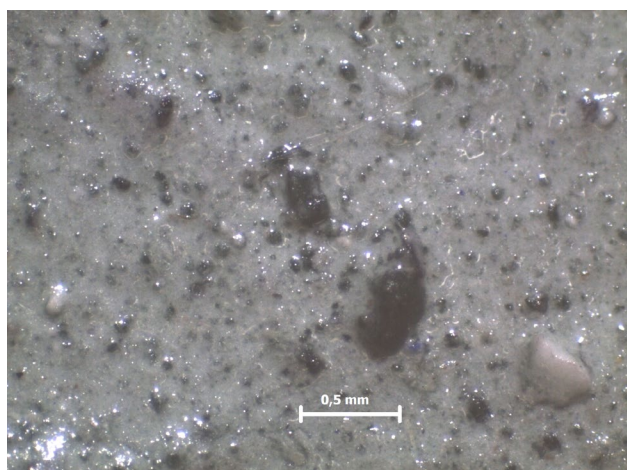
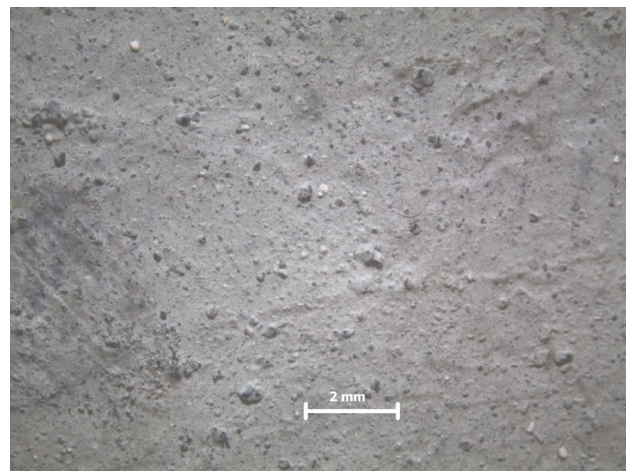
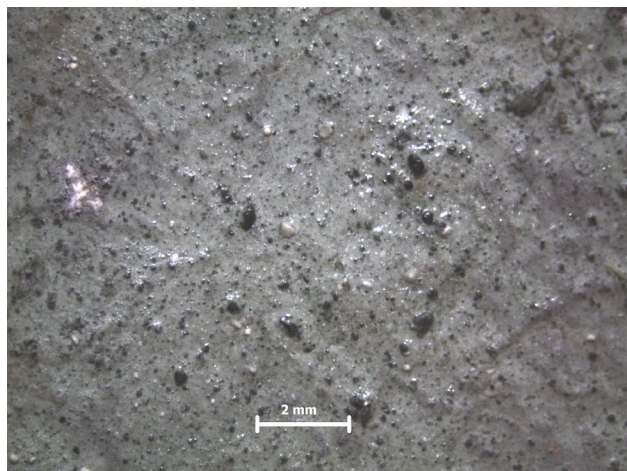


Рис.18. Красочный слой фреско- темперной живописи после обработки 3% раствором полисепта, слева, глауконит и 3% раствором катамина АБ, справа, глауконит. Видно образование пленки на поверхности красочного слоя после обработки полисептом.

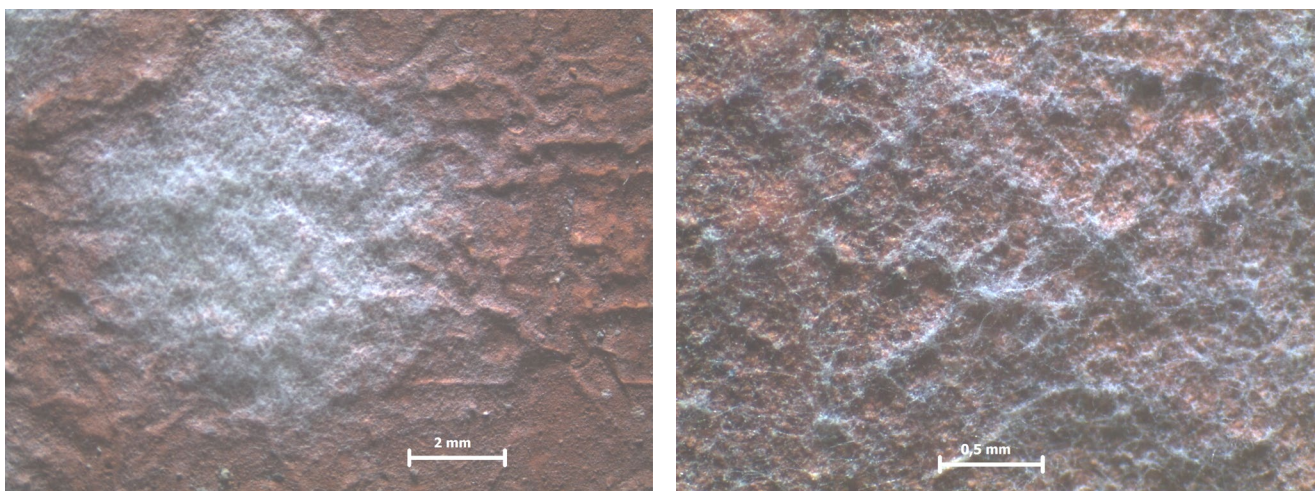


Рис.19. Красочный слой фреско- темперной живописи, красная охра. Одна из девяти колоний после месяца инкубации в условиях влажной камеры, справа при большем увеличении видны тяжи и конидиеносцы *Ascremonium* sp. Фотофиксация сделана перед началом антимикробной обработки (дезинфекции) образцов.

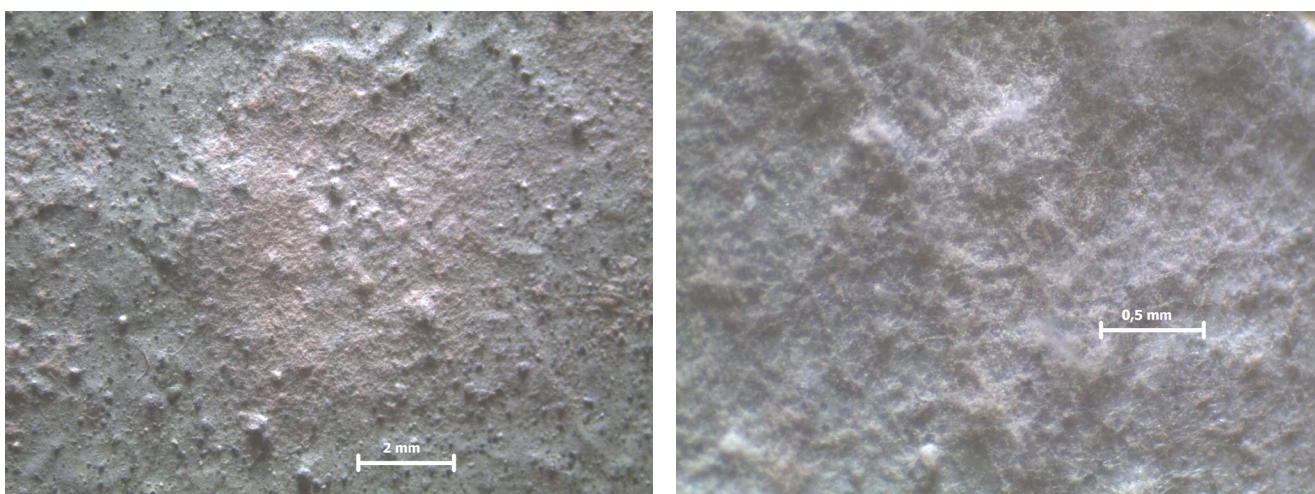


Рис.20. Красочный слой фреско- темперной живописи, глауконит. Одна из девяти колоний после месяца инкубации в условиях влажной камеры, справа при большем увеличении видны тяжи и конидиеносцы *Ascremonium* sp. Фотофиксация сделана перед началом антимикробной обработки (дезинфекции) образцов.



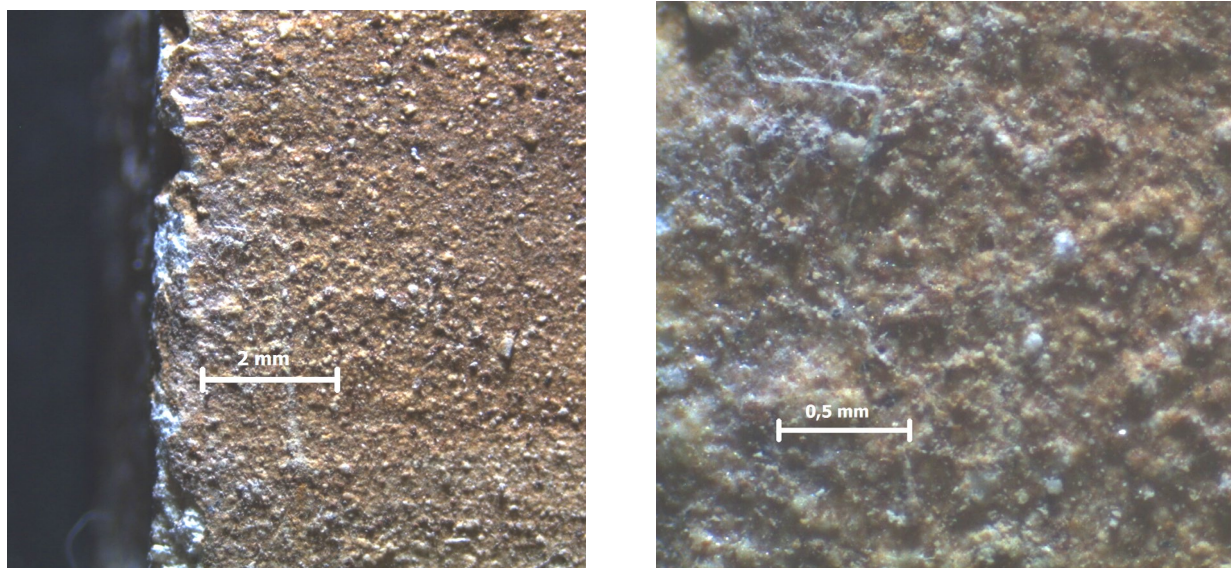


Рис.21. Красочный слой фресковой живописи, охра. Слаборазвитый мицелий грибов после месяца инкубации в условиях влажной камеры.

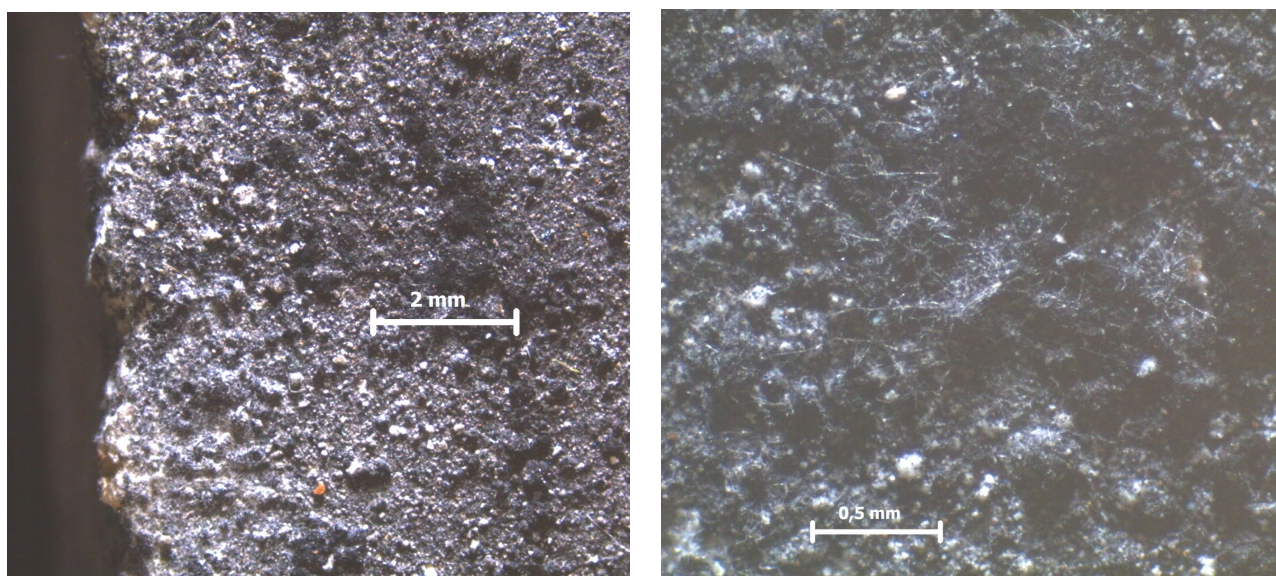


Рис.22. Красочный слой фресковой живописи, уголь. Слаборазвитый мицелий грибов после месяца инкубации в условиях влажной камеры.

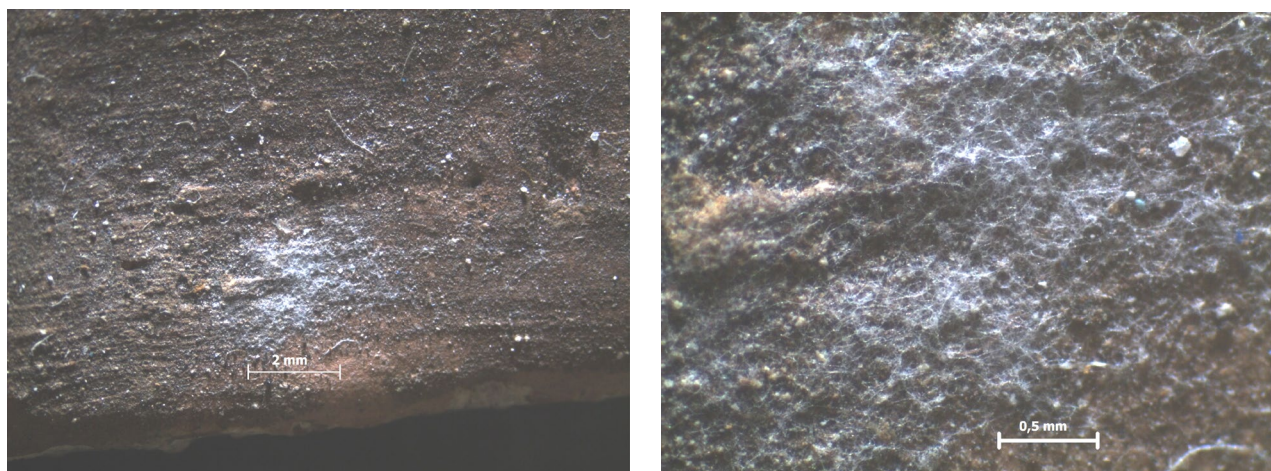


Рис.23. Красочный слой фресковой живописи, умбра. Небольшая грибная колония, несколько мм в диаметре, справа колония снята с большим увеличением, после 2,5 месяцев инкубации в условиях влажной камеры

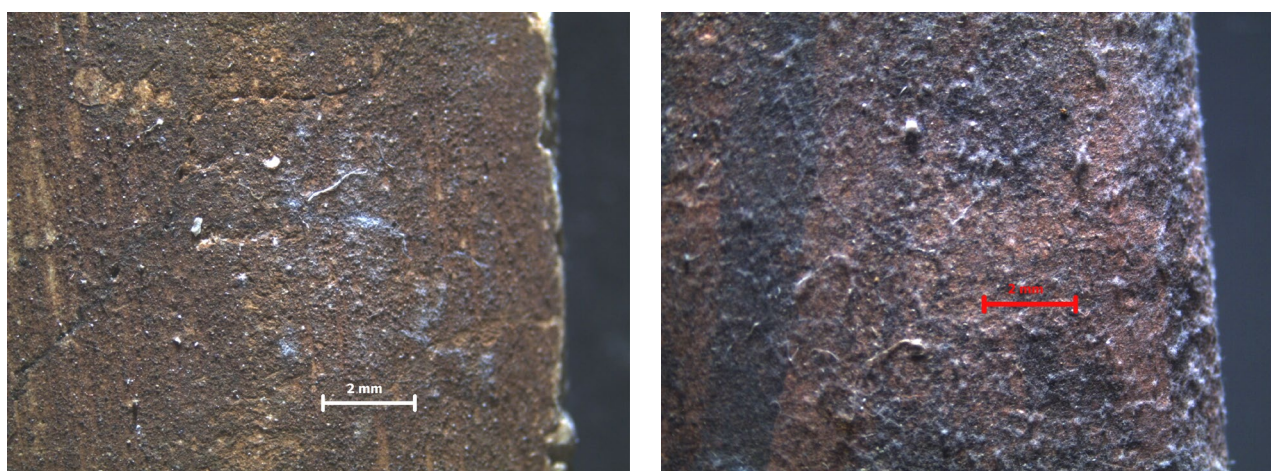


Рис.24. Красочный слой фресковой живописи, умбра. Слева после 2,5 месяцев инкубации в условиях влажной камеры, справа после 6 месяцев инкубации в условиях влажной камеры

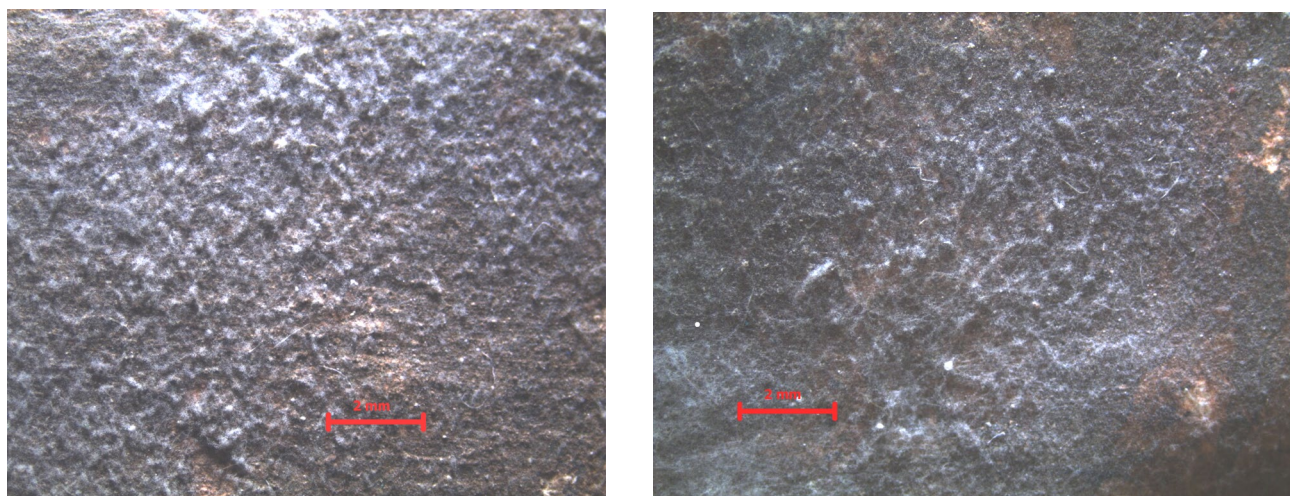


Рис.25. Красочный слой фресковой живописи, умбра, после 6 месяцев инкубации в условиях влажной камеры, небольшое увеличение



Рис.26. Красочный слой фресковой живописи, умбра. Слева после 2,5 месяцев инкубации в условиях влажной камеры, справа после 6 месяцев инкубации в условиях влажной камеры. Большое увеличение