

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГБОУ ВО «РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А.Н. КОСЫГИНА (ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»**

На правах рукописи

Дмитриева Мария Борисовна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОЗАЩИТЫ ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ МУЗЕЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
И МЕТОДОВ ЕЕ ОЦЕНКИ**

Специальность 05.19.02

«Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Сафонов В. В.

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Современное состояние проблемы биозащиты волокнистых материалов	15
1.1 Биоповреждения текстильных материалов микроорганизмами и принципы их биоцидной защиты.....	15
1.2 Придание волокнистым материалам антимикробных свойств.....	20
1.3 Применение четвертичных аммонийных соединений для биологической защиты.....	26
1.4 Применение гуанидиновых препаратов для биологической защиты.....	28
1.5 Применение красителей с биоцидными свойствами.....	32
1.6 Применение препаратов на основе наночастиц металлов для биологической защиты.....	38
1.7 Экологические и токсикологические аспекты применения биоцидов.....	41
1.8 Методы оценки биостойкости тканей.....	46
Глава 2. Материалы и методы.....	59
2.1 Образцы материалов.....	59
2.2 Биоцидные препараты.....	60
2.3 Тест-культуры микроорганизмов.....	63
2.4 Методы нанесения препаратов на образцы (крашение, пропитка, стирка).....	64
2.5 Методы оценки фунгицидной активности (ФА).....	64
2.5.1 Метод определения ФА на жидких средах.....	65
2.5.2 Метод определения скорости роста на твердых средах.....	65
2.5.3 Диско-диффузионный метод.....	66
2.5.4 Метод «агаровых сеток».....	67
Глава 3. Разработка технологии антимикробной защиты целлюлозных полотен музейных увлажнителей.....	69
Глава 4. Применение красителей с фунгицидными свойствами.....	79
4.1 Обработка тканей солями металлов и красителями с хелатообразующими группами.....	79

4.2 Бицидные красители на основе МФГ	87
4.3 Гетарилазосоединения в качестве бицидных красителей	93
Глава 5. Применение препаратов на основе наночастиц металлов (серебра, меди, железа) для придания фунгицидных свойств волокнистым материалам.....	103
5.1 Препараты коллоидного серебра (серии AgБион), меди и железа.....	103
5.2 Сравнение действия препарата AgБион-2 и традиционных бицидов.....	125
5.3 Защита реставрационной бумаги.....	133
5.4 Получение окрашенных защищенных наносеребром шерстяных материалов.....	138
Глава 6. Сравнение методов оценки фунгицидных свойств волокнистых материалов.....	144
Выводы.....	158
Список литературы.....	161
Приложение А.....	177

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в текстильной промышленности быстро развиваются новые технологии, позволяющие создавать модифицированные волокна, синтезировать новые красители, придавать текстильным материалам специальные свойства и т.п. Однако, получая новые материалы или изделия, необходимо понимать, в какой мере они будут устойчивы к воздействию микроорганизмов.

Устойчивость к микроорганизмам определяется химической природой и физической структурой материалов. Кроме того, степень повреждения материалов микроорганизмами зависит от способов обработки материалов в процессе их получения (на стадии сырья) и производства готовых изделий (применение стабилизаторов, пластификаторов, антимикробных препаратов и др.) [1]. Существенную роль в проблеме повреждения текстильных материалов микроорганизмами играют также неблагоприятные условия хранения и транспортировки: перепады температур, повышенная влажность воздуха, нарушение вентиляции хранилищ – все это провоцирует появление очагов заражения.

Известно, что ущерб, который наносят плесневые грибы и бактерии в процессе своей жизнедеятельности, может достигать значительных размеров. Достаточно сказать, что в мировом масштабе ежегодная сумма потерь, возникающих вследствие биогенных повреждений различных сырьевых материалов, таких как текстильные волокна, кожа, мех, дерево, бумага, и некоторых других, превышает 2% от стоимости самих этих материалов [2, 3]. Прямой ущерб от биоповреждений материалов текстильной промышленности ежегодно составляет миллионы долларов [4, 5]. При этом из всех сырьевых материалов, которые подвергаются тем или иным повреждениям, 15-20% составляют те, которые пострадали именно в результате деятельности микроорганизмов [6].

Наконец, необходимо иметь в виду, что кроме промышленного текстиля, повреждению микроорганизмами подвержены и текстильные материалы исторического, культурологического и реставрационного значения [7, 8].

Заражение текстильных материалов микроскопическими грибами и бактериями сопровождается ферментативным разложением органических молекул, фрагментацией природных полимеров с образованием свободных радикалов в результате кислотного или щелочного гидролиза и окислительно-восстановительных реакций. Эти процессы приводят к снижению молекулярной массы волокон, нарушают характер молекулярно-массового распределения, как правило, ухудшают физико-механические свойства материалов, в первую очередь, их прочностные и деформационные характеристики, причем происходит это еще до ввода изделий в эксплуатацию [9, 10, 11, 12].

Для защиты от повреждения микроорганизмами в текстильные изделия на разных стадиях производственного цикла вводят специальные биоцидные добавки, которые повышают устойчивость материала к микробной атаке. Существует множество натуральных и искусственно синтезированных препаратов, способных ингибировать развитие микроорганизмов. Некоторые химические соединения могут вызывать и стопроцентную гибель их клеток. Однако в большинстве случаев подобные препараты, как и обработанные ими материалы, обладают повышенной токсичностью для людей. Поэтому определяющим условием при разработке методов повышения устойчивости текстильных материалов от биоповреждений является сочетание необходимой степени биологической устойчивости материала и его безопасности для человека и окружающей среды. Таким образом, проблема антимикробной защиты текстильных материалов неизбежно включает в себя не только методические вопросы, такие как оценка степени биостойкости или набор видов микроорганизмов, которые должны входить в состав тестируемых контаминантов, но и сугубо медицинские и экологические аспекты. Далекое не всегда можно однозначно сказать, что важнее – эффективная химическая защита того или иного материала или сохранение его экологической чистоты и

безвредности для людей. Нередко встречаются ситуации, когда от использования токсичных и опасных для окружающей среды препаратов нельзя отказаться, поскольку они позволяют спасти жизнь человека. И, наоборот, в каких-то случаях можно пожертвовать сохранностью материалов ради здоровья людей. В разных странах существуют свои подходы к решению подобных проблем и свои технологические стандарты биостойкости материалов и способов ее оценки.

В настоящей работе рассмотрены проблемы антимикробной защиты особой категории текстильных материалов. Это ткани и нетканые материалы, которые применяют в реставрационной и музейной практике. Дело в том, что музейные экспонаты и предметы искусства нередко повреждаются микроорганизмами, но далеко не всегда имеется возможность подвергнуть антимикробной обработке сами поврежденные предметы. Причиной может быть плохое состояние сохранности или, например, присутствие органических веществ, например, красителей или связующих, которые в результате антимикробной обработки могут изменить свои свойства. В подобных случаях эффективными бывают косвенные методы ограничения развития микроорганизмов путем обработки не самих экспонатов, а материалов, с которыми они контактируют – упаковочных материалов, дублировочных тканей, витринных покрытий и т.п.

К текстильным материалам, которые имеют применение в реставрации и музейной практике относятся:

- 1) льняные ткани для дублирования и восполнения утрат основы масляной живописи и для изготовления и наращивания кромок живописного холста;
- 2) «шелковый газ» для дублирования и укрепления предметов прикладного искусства, выполненных из тканей;
- 3) хлопчатобумажные и шерстяные ткани для дублирования крупноформатных бумажных экспонатов (карты, чертежи), для восполнения утрат при реставрации различных экспонатов из разных тканей (ковры, гобелены, костюмы, знамена, декоративные элементы сложных составных экспонатов и пр.);

- 4) сукна и войлок, в которых прессуют экспонаты из бумаги для их выравнивания и высушивания;
- 5) натуральные и синтетические ткани и нетканый материал, используемые для оформления музейных витрин и стендов;
- 6) целлюлозный нетканый материал для хранения экспонатов: микалентная бумага, реставрационная бумага, фильтровальная бумага.

Все эти материалы при определенных условиях легко повреждаются разными группами микроорганизмов, и поэтому нуждаются в защите. Музейные экспонаты из текстильных материалов, а также исторический текстиль, попадая в неблагоприятные условия хранения, могут подвергнуться биологической атаке. Ущерб, нанесенный микроорганизмами, во многих случаях необратим. Поэтому в экстренных случаях для подавления очагов заражения необходимо применять биоцидную обработку текстиля или вспомогательных материалов (упаковочной, витринной ткани, реставрационных вставок).

Археологические ткани, попадая в руки археологов из раскопов, вскрытых захоронений, при контакте с кислородом воздуха, мгновенно подвергаются атаке микроорганизмов. Археологический материал нельзя подвергать химическим обработкам, чтобы не исказить историческую информацию, которую несет в себе найденный экспонат. Но очень важно создать барьер для агентов-биодеструкторов, что в какой-то мере может быть решено с помощью создания биостойких материалов (для транспортировки и временного хранения).

Актуальность темы

Разработкой методов повышения биостойкости текстильных материалов занимается значительное число международных организаций и институтов. Тем не менее, несмотря на большой объем научных исследований и публикаций по теме биоцидной защиты тканей, эта проблема до сих пор остается не решенной [13]. А в реставрационной и музейной практике тем более эти проблемы остаются актуальными, так как антимикробная защита экспонатов и сопутствующих

вспомогательных материалов сопряжена с большим количеством ограничений [14, 15]. Способы антимикробной обработки, которые могут быть применены к промышленному текстилю, совсем не подходят для обработки тканей музейного или реставрационного назначения.

Синтез новых биоцидов и поиск природных биоцидов щадящего действия всегда будут актуальными из-за высокой скорости приспособляемости микроорганизмов к различным препаратам.

Цель работы

Цель настоящей работы заключалась в разработке эффективных технологических способов фунгицидной обработки волокнистых материалов разной природы и назначения, имеющих применение в реставрационной и музейной практике, и сравнении их эффективности с помощью разных методов оценки биостойкости материалов. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- провести антимикробную обработку материалов с помощью разных методов включения в материал биоцидных препаратов (окрашивание, поверхностное нанесение, присоединение к волокну биоцидных групп синтетических композитов);
- провести сравнение разных методов оценки биостойкости материалов, определить объективные критерии такой оценки;
- разработать экспресс-метод оценки биостойкости материалов;
- установить характер зависимости биостойкости материалов разной природы и физико-химических свойств от способа биоцидной обработки и вида препарата;

Объект исследования

Объектами исследования служили образцы тканей и нетканых материалов разной природы (хлопок, шелк, шерсть, полиамид), а также бумаги, как вспомогательного материала, часто используемого в реставрационной и музейной практике. Для оценки биоцидных свойств использовали синтетические красители,

традиционные биоциды, а также новые препараты на основе наночастиц металлов.

Набор микроорганизмов, которые были использованы в настоящей работе, зависел от специфики объектов исследования. В условиях музейного хранения и реставрационных мастерских преобладают такие параметры микроклимата, при которых преимущества перед другими микроорганизмами в плане заселения субстрата имеют плесневые грибы. По этой причине таксономический состав микроорганизмов, которые использовали для тестирования, был ограничен видами плесневых грибов (*Deuteromycetes*). В некоторых случаях для тестирования были выбраны грибы – представители класса сумчатых микромицетов (*Ascomycetes*), которые известны как опасные деструкторы целлюлозных волокон. Все виды тест-культур были в свое время выделены с поврежденных участков различных тканей и бумаги.

Методы исследования

Для нанесения биоцидов на материалы применяли традиционные методы. При крашении образцов тканей органическими веществами с биоцидными свойствами применяли общепринятые способы крашения в красильных ваннах. При нанесении биоцидных препаратов, не связанных с крашением, применяли метод пропитки или аэрозольной обработки.

Для исследования биоцидных свойств препаратов применяли несколько методов, как традиционных, так и модифицированных специально для решения определенных задач.

При сравнении эффективности действия разных биоцидов и методов обработки, мы исходили из тех требований, которым должны отвечать текстильные материалы, используемые в реставрации и музейной практике. Основным направлением поиска биоцидов для таких материалов является подбор фунгицидов и фунгистатиков – препаратов, вызывающих гибель или подавляющих жизнедеятельность плесневых грибов, как основных биодеструкторов в музейных условиях. Биоцидная обработка подобных

материалов должна иметь длительный эффект. Она не должна вызывать нежелательные изменения колористических и механических свойств защищаемого материала. Для исторических и археологических тканей это требование должно быть особенно строгим. Вместе с тем, в отличие от тканей бытового назначения реставрационные и музейные материалы не подвергаются частой стирке, поэтому способность биоцида сохранять свои свойства при многочисленных стирках в данном случае не имеет существенного значения.

Научная новизна работы

- предложены **новые** способы антимикробной защиты и **новые** препараты для повышения микробиологической стойкости текстильных материалов;
- **впервые** разработан и апробирован новый способ повышения биостойкости нетканного полотна путем прививки биоцидной группы к целлюлозному волокну;
- **впервые** изучено влияние последовательности технологических процессов крашения и обработки солями металлов на фунгицидные свойства текстильных материалов;
- **впервые** предложены способы повышения устойчивости волокнистых материалов музейного назначения к плесневым грибам с помощью препарата AgБион-2 на основе наночастиц серебра;
- **разработан** экспресс-метод оценки фунгицидной активности препаратов и материалов;
- **впервые** применен модифицированный диско-диффузионный метод оценки фунгицидной активности препаратов и материалов.

Результаты работы, выносимые на защиту

- ✓ Новая технология антимикробной защиты целлюлозных материалов, находящихся в условиях постоянного увлажнения, основанная на реакции прививания ПГМГ-гидрохлорида к целлюлозному волокну, обеспечивает длительную антимикробную защиту и позволяет увеличить срок эксплуатации фильтров более, чем в 10 раз.

- ✓ Обработка капрона, окрашенного хелатообразующими красителями, содержащими пиразолоновый фрагмент, растворами солей (особенно солей кобальта и никеля) существенно повышает биостойкость ткани. Подобное комбинированное крашение представляется перспективным способом повышения биостойкости тканей музейного и реставрационного назначения.
- ✓ Определена зависимость фунгицидных свойств азопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола (МФГ) от химического строения азосоединения.
- ✓ Гетарилазосоединения, в которых азокомпонента - это производные пиразолонна, а диазокомпонента - полифункциональные ароматические амины, обладают фунгицидным действием и могут быть использованы как препараты для подавления роста плесневых грибов, а также в качестве красителей для придания текстильным материалам выраженных биоцидных свойств.
- ✓ Определяющую роль в придании азосоединениям фунгицидных свойств играет пиразольный цикл в структуре диазокомпоненты.
- ✓ Технологическая отделка тканей и бумаги препаратом на основе коллоидного серебра AgБион-2 повышает фунгицидные свойства волокнистых материалов.
- ✓ Обработка шерсти препаратом наносеребра во время крашения обуславливает дополнительную координацию наночастиц серебра по хелатирующим группам азокрасителя и усиливает его фунгицидный эффект. Такая модифицированная обработка может быть рекомендована для защиты шерстяных тканей от плесневого заражения.
- ✓ Модифицированный диско-диффузионный метод оценки фунгицидной активности является универсальным методом тестирования на биостойкость любых соединений и образцов материалов.
- ✓ Метод «агаровых сеток» является эффективным экспресс-методом предварительного тестирования образцов материалов для отсева не биостойких препаратов.

- ✓ Хлопчатобумажные ткани при обработке коллоидным серебром (препаратом AgБион-2) проявляют большую устойчивость к плесневому заражению, чем белковые, что необходимо учитывать при выборе типа тканей для вспомогательных реставрационных и музейных целей.
- ✓ Среди выбранных тест-культур плесневых грибов наиболее устойчивым к действию красителей с фунгицидными свойствами является вид *Aspergillus niger*, наиболее уязвимым является *Ulocladium atrum*.

Теоретическая и практическая значимость работы

- новые данные о фунгицидной активности большого количества новых синтезированных препаратов, относящихся к разным группам химических веществ можно применять в технологических процессах по отделке волокнистых материалов;
- технология защиты нетканого целлюлозного полотна, используемого в музейных увлажнителях, нашла применение в музейной практике и может быть рекомендована для более широкого использования;
- определены препараты, перспективные для защиты материалов в музейной и реставрационной практике в условиях, благоприятных для биоповреждений;
- разработан эффективный способ защиты текстильных и бумажных материалов от плесневых повреждений с помощью препарата AgБион-2;
- результаты исследований биоцидного действия препарата AgБион-2 использованы при получении сертификата соответствия данного биоцида;
- разработан экспресс-метод определения фунгицидной активности препаратов и образцов материалов, который рекомендовано применять для оценки антимикробной устойчивости тканей;
- теоретические положения, экспериментальные результаты и предложенные в работе методы повышения биостойкости материалов были проверены в ряде технологических процессов при окончательной отделке тканей; при защите музейного текстиля от плесневого заражения; включены в материалы лекций и практических занятий по дисциплине «Биология в реставрационной и музейной

практике» для студентов МГАХИ им. В. И. Сурикова и МГХПА им. С. Г. Строганова.

Результаты, полученные в ходе выполнения научно-исследовательской работы по защите тканей музейного назначения, могут быть использованы не только применительно к реставрационной и музейной практике, но и в более широком плане, в текстильной и легкой промышленности для придания антимикробных свойств текстильным материалам бытового и медицинского назначения.

Достоверность результатов исследований и выводов, полученных в работе, подтверждена хорошей сходимостью экспериментальных данных и теоретических предпосылок, а также широкой апробацией полученных результатов на научных конференциях, в том числе зарубежных.

Апробация работы. Основные результаты работы изложены в 27 статьях (из них 15 в научных журналах из перечня ВАК), 13 тезисах докладов и представлены на 18 конференциях, в частности на таких, как *Diagnostica e Conservazione Esperienze e Proposte per una Carta del Rischio*. (Palermo, 2007); 14th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium IBBS-14. (Messina, 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2008); VI Міжнародна науково-практична конференція. (Київ, 2008); Кр. стол в рамках XXXII Федеральной ярмарки Текстильлегпром «Функционально-активный текстиль, полученный с использованием нано- и биотехнологических подходов, физических полей и новых сред. Наука. Производство. Применение». (Москва 2009); VI Международная научно-практическая конференция «Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы». (С-Петербург, 2010); Международная научно-практическая конференция «Нано-, био-, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности» (Иваново, 2011); Международная научно-техническая конференция «Современные технологии и оборудование в текстильной промышленности» (М., 2011); Межвузовская научно-техническая конференция «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности (ПОИСК)». (Иваново, 2013).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 179 страницах, состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), методической (Глава 2), экспериментальной части (Главы 3-6), выводов, списка использованной литературы и приложения. Обзор литературы включает анализ 211 научных работ, из них 59 из иностранных источников. В текст диссертации включены 23 таблицы и 58 рисунков и фотографий.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЗАЩИТЫ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для успешного решения поставленных задач были изучены научные публикации по вышеуказанным темам отечественных и зарубежных авторов, а также материалы диссертаций специалистов в данной отрасли.

1.1 Биоповреждения текстильных материалов микроорганизмами и принципы их биоцидной защиты

Проблема комфортного сосуществования человека и микроорганизмов возникла очень давно, со времени появления первых более или менее устойчивых человеческих общин, внутри которых люди стали заботиться о здоровье, о длительном хранении пищи, о защите своих жилищ, одежды и домашней утвари от вредителей. И уже тогда было выработано немало способов подавления или уничтожения недружественных человеку микроорганизмов. С этой целью издревле люди окуривали свои жилища и одежду дымами, полученными при сжигании разных пахучих растений. Для защиты кожи и одежды широко использовали эфирные масла, которые оказывают подавляющее действие на микроорганизмы. Конечно же, в то время никто не употреблял термины «биоповреждение», «микроорганизмы», «дезинфекция». Роль микроорганизмов в процессах разложения органических веществ (гниении, брожении) была доказана только в XIX в. «Я провёл много опытов. И теперь твёрдо уверен: пиво, вино и молоко портят невидимые глазу существа — микробы... они и вызывают гибельный процесс, который ведёт к порче продуктов», — заявил в обществе естествоиспытателей 3 сентября 1857 г. в то время ещё малоизвестный французский учёный Луи Пастер [16].

Со временем, всё глубже проникая в механизмы функционирования микроорганизмов, люди научились бороться с инфекцией, с очагами заражения на разных материалах, научились использовать физиологические и биохимические особенности микроорганизмов для своих нужд. Со времени появления первых музеев и коллекций в музейном и реставрационном деле был накоплен большой

научный и практический опыт хранения предметов культурного наследия и защиты их от всевозможных повреждений [17, 18]. Однако задачу надёжного предохранения текстильных материалов и экспонатов от заражения микроорганизмами все ещё нельзя считать полностью решённой [14, 19].

К текстильным материалам относятся ткани из натуральных и синтетических волокон, трикотаж и нетканые материалы. Искусственный мех, ковровые изделия и минеральные (асбестовые) ткани, которые также относятся к текстильным материалам, в настоящей работе рассматриваться не будут.

Как и многие другие органические вещества, текстильные материалы и волокна подвергаются микробной атаке. Наиболее распространённая группа микроорганизмов, встречающихся практически на всех видах материалов, — это плесневые анаморфные грибы. Реже встречаются сумчатые и базидиальные грибы ввиду их более строгой приуроченности к определенным субстратам — материалам, на которых и за счёт которых они живут [20, 21].

Плесневые грибы, как и большинство микроорганизмов, являются гетеротрофными организмами с абсорбционным (осмотрофным) способом поглощения питательных веществ [20]. Поселяясь на натуральных тканях, микроорганизмы используют в качестве источника углерода любые природные полимеры. На синтетических тканях, как правило, микроорганизмы живут за счёт пылевых отложений. Известно, что бытовая пыль более чем на 40% состоит из органических загрязнений [22]. Роль питательного субстрата на тканях также могут играть аппретирующие вещества или проклейки. В музейной и реставрационной практике текстильные материалы можно обнаружить как в виде экспонатов или их деталей, так и в качестве вспомогательного материала. Для книжных памятников это бумажные и тряпично-бумажные листы блока, тканевые переплёты и шитьё. Основу живописных произведений составляют льняные холсты. Предметы прикладного искусства, выполненные из тканей, обычно занимают большую часть музейных коллекций (одежда и костюмы, мебельная обивка и панно, веера и салфетки, и многое другое). Как правило, все вышперечисленные предметы упакованы или завернуты в коробки, чехлы,

специальную оберточную бумагу или ткань для защиты экспонатов от воздействия неблагоприятных факторов внешней среды. Кроме этого в музеях широко используют различные ткани для оформления витрин и стендов. Собственно музейные экспонаты, выполненные в основном из натуральных текстильных материалов, а также вспомогательные ткани и бумага, нуждаются в биологической защите.

Повышенная влажность воздуха и температура, ограниченный воздухообмен провоцируют микроорганизмы к активному развитию. В процессе метаболизма плесневые грибы повреждают волокна и ткани, выделяя ферменты, кислоты, пигменты и другие агрессивные вещества. Степень повреждения ткани зависит от строения волокон, плотности крутки и плетения, условий эксплуатации и от состаренности. Тонкие ткани редкого плетения имеют большую площадь контакта с загрязнениями, и поэтому больше подвержены микробиологическому повреждению. Плотные ткани с высокой круткой волокон более устойчивы к заражению [23, 24].

Состав микрофлоры, повреждающей текстильные материалы, достаточно хорошо изучен [25, 26, 27, 28]. Многие авторы отмечают, что доминирующими видами являются представители следующих родов (в порядке убывания частоты встречаемости): *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Trichoderma* и др. [29, 30, 31, 32]. Египетские биологи-археологи выделили с древних одежд из захоронений 30 видов плесневых грибов, развитие которых приводит к обесцвечиванию и деструкции льняных тканей [33]. Эти грибы относятся к шести родам *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Trichoderma* и *Chaetomium*: *Aspergillus auratus*, *A. carbonarius*, *A. chrysellus*, *A. fischeri*, *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. nidulans*, *A. niger*, *A. proliferans*, *A. spinulosus*, *A. sp.*, *A. terreus*, *A. ustus*, *Penicillium asperum*, *P. biforme*, *P. citrinum*, *P. funiculosum*, *P. raistrickii*, *P. soppi*, *P. wortmanni*, *Chaetomium cochlioides*, *Chaetomium globosum*, *Chaetomium sp.*, *Chaetomium sp.*, *Chaetomium sp.*, *Chaetomium sp.*, *Fusarium nivale*, *Fusarium sp.*, *Alternaria tenuissima*, *Trichoderma viride*.

В обзоре российских биологов-консерваторов [34] приведены подробные сведения о плесневых грибах, развивающихся на текстиле в условиях музеев. Отмечено, что на начальных стадиях развития заражение плесневыми грибами может остаться незамеченным. И только, когда повреждение уже сильно выражено, можно выявить очаги заражения. Исследователи приводят список часто встречающихся видов грибов-биодеструкторов хлопчатобумажных и льняных тканей музейного назначения. Это несколько видов рода *Chaetomium*, виды *Trichoderma viride*, *Aspergillus fumigatus*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Pullularia pullulans*, *Cladosporium herbarum*, *Trichothecium roseum*, несколько видов родов *Alternaria* и *Stemphylium*.

Плесневые грибы, поселяясь на текстильных материалах, разрушают волокна, непосредственно используя их в качестве пищевого субстрата, или косвенно – выделяя продукты метаболизма (кислоты, щелочи, пигменты) [9, 10, 11, 12, 35].

Внешне развитие плесневых грибов проявляется в виде войлочных, паутинистых, порошистых или пушистых налетов, бесцветных или окрашенных в разные цвета. Часто на месте развития грибов образуются едва заметные невооруженным глазом мелкие колонии, похожие на брызги краски или мушиные засиды. При активном процессе развития плесневых грибов на ткани нарушаются связи между текстильными волокнами, ухудшаются их механические характеристики, изменяются химические свойства, происходит потеря в весе, выделяются летучие вещества и пр. Известно, что после заселения текстильного субстрата одной группой грибов, на смену им приходят другие микроорганизмы, использующие в пищу продукты разложения материалов и самих биодеструкторов. Существуют отдельные виды микроорганизмов, способные с помощью специфичных целлюлозолитических и протеолитических ферментов разлагать волокна тканей (хлопковых, шелковых и шерстяных). Помимо ферментов, грибы выделяют органические кислоты: молочную, уксусную, янтарную, щавелевую, яблочную, лимонную, фумаровую и др. После отмирания микроорганизмов ферменты и органические кислоты могут продолжать оказывать

разрушающее действие на текстильные материалы. Чем выше степень повреждения волокна, тем больше в ткани накапливается продуктов метаболизма организмов-биодеструкторов. При этом изменяется содержание целлюлозы, белков, пектинов, увеличивается рН, снижается содержание водорастворимых веществ. Под действием продуктов жизнедеятельности может существенно измениться цвет красителя на ткани. Появление плесневых налетов и пигментации часто сопровождается затхлым земельным запахом.

При выполнении реставрационных работ все процедуры, связанные с увлажнением водой, создают определенный риск появления плесени. К их числу можно отнести: промывку на фильтровальной подушке или в кюветах графических работ, бумажных книжных и архивных листов и тканевых фрагментов; прессование в сукнах увлажненных материалов для их высушивания и распрямления; размачивание профилактических заклеек на живописи и предметах прикладного искусства. Кроме увлажнения, любое привнесение свежего органического клея также создает потенциальный очаг развития микроорганизмов. Нельзя надолго (более суток) оставлять смоченные водой предметы при комнатной температуре под полиэтиленовыми пленками. Нельзя оставлять в сукнах, не меняя их, мокрые листы бумаги. Сами сукна необходимо тщательно просушивать после использования и периодически стирать. Любые органические загрязнения на экспонатах и на вспомогательных материалах должны быть удалены, поскольку являются питательным субстратом для микроорганизмов. Известны случаи, когда на не полностью высушенных бумажных материалах и сукнах появлялись черные колонии плесневых грибов, которые приходилось удалять с применением вредных химических реагентов. Свежие профилактические заклейки из папиросной бумаги необходимо несколько дней периодически осматривать, чтобы не пропустить образования микроколоний, развившихся за счет клея и бумаги в условиях увлажнения. Предотвратить это помогут тщательное просушивание профзаклеек и биоцидная защита самого клея, сукон и фильтровальной бумаги.

По химическому составу биоциды делятся на неорганические, металлоорганические, фенольные, серосодержащие и четвертичные аммониевые соединения [36]. Наибольшей популярностью в музейной и реставрационной практике пользуется препарат Катамин АБ [17, 37, 38]. Подробнее о действии катамина сказано ниже.

1.2 Придание волокнистым материалам антимикробных свойств

Задача защиты текстильных материалов от биоповреждений микроорганизмами в широком смысле сводится к нескольким направлениям:

- подбор специальных препаратов при заключительной отделке ткани, ограничивающих доступ биоагентов непосредственно к волокну;

- применение специальных добавок в процессе производства текстильных материалов (красители, аппреты) или для нанесения на готовый материал в процессе эксплуатации (биоциды);

- придание текстильным материалам специальных антимикробных свойств путем химической модификации волокон [39, 40, 41, 42].

Первое направление называют пассивным способом, при котором волокнистый материал после обработки перестает быть питательным субстратом для микроорганизмов, например, при нанесении на поверхность материала гидрофобных составов [43, 44, 45]. При этом материал может обрастать микроорганизмами, которые будут питаться за счет органических загрязнений. Второе и третье направления – это активные способы антимикробной защиты [46, 47, 48], при которой микроорганизмы - агенты биоповреждений погибают полностью или частично при контакте с обработанным материалом.

Любые методы, разрабатываемые в рамках этих трех направлений, должны отвечать следующим условиям: не оказывать токсичного воздействия на людей, не вызывать существенных изменений свойств ткани, оказывать биоцидное действие на максимально возможное количество микроорганизмов и в течение максимального времени (с учетом старения и стирок). Кроме того, обрабатываемый материал должен оставаться биоразлагаемым, не создавая

экологическую нагрузку на окружающую среду [49]. Много работ посвящено биологической утилизации синтетических материалов, например, полиамидов, с помощью агрессивных бактерий [50, 51].

При подборе способов защиты текстильных материалов, применяемых в музейной и реставрационной практике необходимо дополнительно учитывать следующие аспекты. При антимикробной обработке непосредственно экспонатов биоцидные препараты должны быть максимально инертными по отношению к материалам экспоната, не менять цвет, не внедряться в структуру исторической ткани, не образовывать поверхностную пленку, не кристаллизоваться на поверхности. При этом они не должны при длительном хранении испускать вредные летучие соединения. При биоцидной обработке вспомогательных материалов (упаковка, витринное оформление и пр.), которые можно заменить или постирать, принципы подбора биоцидов сохраняются такими же, как для широкого ассортимента текстильных материалов.

Очень перспективным и надежным способом защиты от биоповреждений являются способы химического присоединения антимикробных веществ к волокнам на стадии сырья, выделки или финишной обработки текстильных материалов [52, 53]. В результате такого технологического процесса к функциональным группам полимера с помощью ковалентных, ионных или водородных связей прикрепляется биоцидная группа в виде молекулы биоцида или в виде биоцидного фрагмента молекулы [40, 54, 55, 56, 57, 58]. При этом существует определенный риск появления у обрабатываемого материала дополнительных свойств, например, таких как гидрофобность, изменение цвета, жесткость и пр. Известно, что при прививке антисептика к хлопчатобумажной ткани с помощью кремнийорганических полимеров или бутадиеннитрильного каучука, материал становится гидрофобным [59], что во многих случаях рассматривается как положительный побочный эффект. В этом смысле, крашение тканей биоцидными красителями на стадии производства ткани является частным случаем придания антимикробных свойств путем прививки к волокну биоцидного фрагмента [60] (см. параграф 1.4).

Много работ отечественных и зарубежных исследователей конца прошлого века посвящены разработке способов придания волокнистым материалам антимикробных свойств, которые сохранялись бы после значительного числа стирок [61, 62]. Для шерстяных волокон некоторые авторы предлагают биозащиту, основанную на образовании биоцидного «барьера» для микроорганизмов непосредственно на волокне с помощью хромовых и металлсодержащих красителей [63]. При этом происходит ингибирование металлозависимых ферментов грибной клетки, что приводит к подавлению ее метаболизма.

Подробный обзор методов придания антимикробных свойств текстильным материалам приводит коллектив авторов из ЦНИХБИ (Москва) [46]. В обзоре отмечено, что присоединение биоцидного фрагмента молекулы может быть присоединено непосредственно к функциональным группам волокна и посредством бифункциональных соединений. Гидроксильные группы целлюлозы могут образовывать соединения с гидроксильными группами фенолов, аминогруппами ароматических веществ, или амидогруппами. Также подшивку биоцида можно осуществлять через функциональные группы привитых к целлюлозе веществ, например содержащих металлы, с которыми образуются комплексные соединения.

Химическая модификация волокон с целью придания биостойкости может быть осуществлена путем прививки винильных мономеров к натуральным волокнам [64] и путем хлорирования целлюлозы [65]. К сожалению, эти методы являются технологически сложными, и поэтому не получили широкого распространения, несмотря на очень хороший антимикробный эффект.

Высокой фунгицидной и бактерицидной активностью обладают волокнистые материалы, защищенные с помощью металлорганических соединений. Однако, применение препаратов, содержащих ртуть, олово, сурьму, хром и пр., существенно повышает нежелательную экологическую нагрузку и создает опасность для здоровья человека.

Очевидно, что высокая адгезионная способность позволяет прочно удерживать биоцид на волокне. Полимерные биоциды широко вошли в практику антимикробной обработки текстильных материалов, благодаря своим адгезионным свойствам [66, 67].

Большой опыт накоплен специалистами текстильной промышленности по улучшению защитных свойств одновременно с другими видами отделки [46]. Так, в США запатентован метод обработки ткани ундециловой кислотой при заключительной промывке [68]. Алкилфенолы используют совместно с оптическими отбеливателями, красителями и антипиренами [69]. Для эксплуатации ковров в условиях повышенной влажности при заключительной отделке изделия обрабатывают хлорсодержащими анилидами о-оксибензойной кислоты и оксифениловым эфиром. Обработку проводят распылением при температуре 140⁰С, после чего ковры становятся грязе- и биоустойчивыми [70].

Довольно простым методом является обработка целлюлозных материалов катионактивными биоцидными препаратами. Для закрепления их на волокне сначала материал обрабатывают анионактивными соединениями, такими как N(4,6-дихлор)триазинилтаурин, N(4,6-дихлор)триазиниламинобензойную кислоту, 2-хлоруксусную кислоту и др. А в качестве катионактивного биоцида применяют ЧАС или N-пентахлорфенилалкиленполиамин [71, 72]. Для большего биоцидного эффекта катионактивные вещества применяют в сочетании с солями серебра, цинка, меди, кадмия [73].

Большой интерес представляет метод химического закрепления на волокне соединений, содержащих трихлортриазин [74]. Такие соединения образуют с целлюлозой ковалентную связь по типу активных красителей и придают материалам биоцидные свойства.

Авторы обзора [46] считают, что «оптимальным решением проблемы крашения и биозащитной отделки является совмещение красящих и биоцидных свойств в одном соединении». Отечественные исследователи синтезировали и изучили азокрасители для шерсти на основе салициланилида и его хлорпроизводных, 8-оксихинолина и его медной соли [75, 76]. Много работ

посвящено направленному синтезу красителей для одновременного крашения и антимикробной обработки хлопчатобумажных материалов [77, 78].

Раньше любое новое синтезированное вещество тестировали на проявление различных свойств, которые могли бы быть использованы в народном хозяйстве или медицине: фармакологические эффекты, биоцидное действие, регуляторно-метаболическая активность и другие. Но проверить экспериментально каждое новое химическое вещество на все виды активностей невозможно [79]. Некоторые виды активностей выявляются только на завершающих этапах исследований, когда тестирование вещества переносится на животных или на материалы. Часто на последних стадиях испытаний или даже уже в процессе обнаруживаются побочные реакции токсичного действия.

Сегодня существуют специальные компьютерные программы, позволяющие проанализировать химическую формулу вещества, и дать предположительную оценку функционального действия препарата [80]. Это сильно облегчило задачу мониторинга новых синтетических препаратов на биологическую активность. Компьютерный скрининг биологической активности синтезированных соединений (PASS – Prediction of Spectra Biological Activity for Substances) анализирует количественные соотношения «структура-активность» (КССА) и применим к соединениям одного и того же химического класса [79]. Эта система может прогнозировать около 900 видов биологической активности по структурной формуле химического вещества. Программа оценивает вероятность наличия или отсутствия той или иной активности, не оценивая при этом степень самой активности. По данным [81] компьютерный скрининг существенно повышает экономическую эффективность исследований свойств новых соединений [82]. Системой PASS может воспользоваться любой пользователь, зарегистрированный на интернет-сайте. Для получения результатов скрининга необходимо ввести в программу структурную формулу вещества, сохраненную в формате MOL или нарисованную с помощью специального приложения. Применение этой программы позволяет на стадии планирования синтеза химического соединения заранее принимать или отказываться от определенных реакций и реагентов, не решающих поставленных задач.

Выбор биоцидной обработки волокнистого материала в большой степени определяется его назначением и условиями его дальнейшей эксплуатации. А это в свою очередь связано с физиологическими особенностями микроорганизмов, которые могут атаковать этот материал [83, 84]. В связи с вышесказанным биологическая защита материалов, применяемых в музейной и реставрационной практике, подразумевает в первую очередь обеспечение фунгицидной защиты, так как в этих условиях именно грибы являются основными биоагентами. Бактериальное повреждение (за исключением актиномицетов) имеет второстепенное значение, поскольку в условиях невысокой влажности воздуха музейных помещений и низкого влагосодержания материалов экспонатов бактерии не могут конкурировать с грибами.

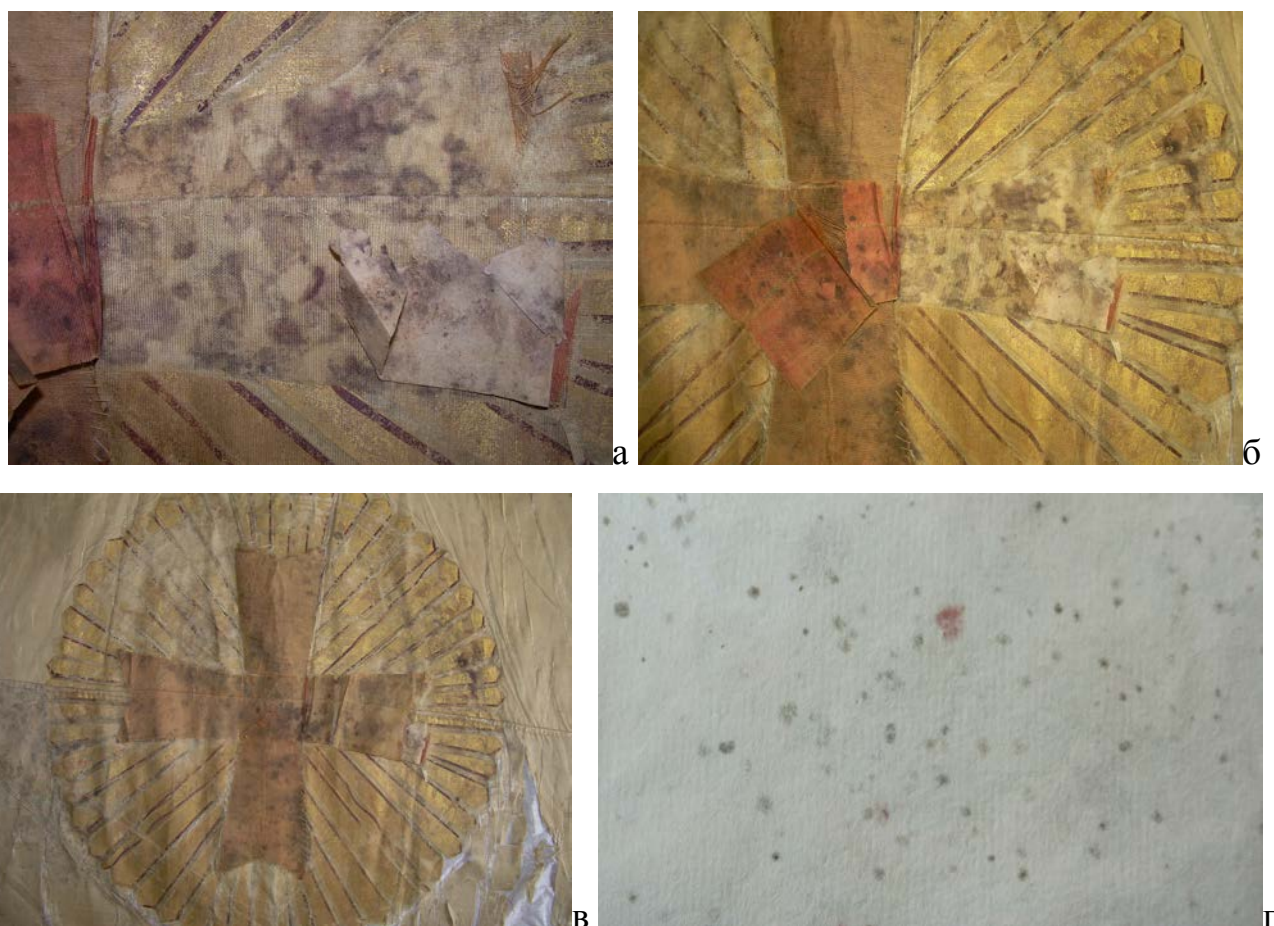


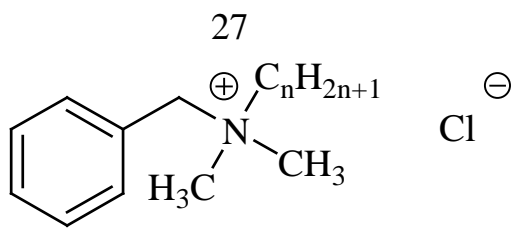
Рисунок 1.1 – Примеры повреждения плесневыми грибами волокнистых материалов музейного и реставрационного назначения: фрагмент знамени XIX в (а-в), фильтровальная бумага (г).

Как говорилось выше, при подборе биоцидов/фунгицидов для вышеуказанных материалов в большинстве случаев нет необходимости добиваться устойчивости к вымыванию при стирках. Исключением можно назвать 1) защиту сукон для прессования отреставрированных листовых материалов и 2) защиту фильтровальной бумаги, используемой в качестве впитывающих прокладок во многих реставрационных процессах. И сукна, и фильтровальная бумага – это вспомогательные материалы, которые постоянно находятся в увлажненном состоянии при мокрых обработках реставрируемых экспонатов. Они часто повреждаются микроорганизмами, успевающими развиться на влажных участках. При этом микроорганизмы образуют разноцветные налеты, окрашивая волокна в черный и красно-фиолетовый цвет (Рисунок 1.1). Отдельные фрагменты мицелия и споры плесневых грибов могут легко переноситься на экспонат при контакте с такими материалами. В таких случаях приходится выбрасывать сукна и фильтровальную бумагу, поскольку при стирках/промывках пигментация не исчезает, и, кроме того, сукна сильно деформируются. Придание сукнам и фильтровальной бумаге антимикробных свойств остается актуальной проблемой.

1.3 Применение четвертичных аммонийных соединений для биологической защиты

Практическое использование четвертичных аммонийных соединений (ЧАС) началось с 1935 г., хотя первые соединения были получены еще в 19 в. [85]. Именно в этом году было установлено, что алкилбензилдиметиламмонийхлорид обладает антимикробными свойствами. Позже ЧАС стали применять в текстильной отрасли для умягчения тканей, придания им влагонепроницаемости, для закрепления окраски в процессе крашения [86].

Алкилбензилдиметиламмония хлорид (катамин) является биоцидом широкого спектра действия. Относится к катион-активным четвертичным аммониевым соединениям.



где $n = 10, 12, 14, 16, 18$

При диссоциации в водных растворах он образует катион, содержащий длинную углеводородную цепь и анион. Гидрофобным является катионный фрагмент, поэтому эти соединения называют катион-активными.

Наибольшая биоцидная активность отмечена у катамина, содержащего метиловый радикал ($C_{16}H_{33}$) [87]. Известно, что при взаимодействии катамина с клеткой микроорганизмов катионы ЧАС связываются с кислотными группами клеточной стенки или цитоплазматической мембраны. Это могут быть карбоксильные группы белков и аминокислот, фосфорные группы полисахаридов. Это приводит к разрушению клеточных билипидных мембран, нарушает проницаемость клетки и вызывает выход клеточного содержимого во внешнюю среду [88]. Внутри самой клетки многие ферменты, обеспечивающие жизнедеятельность микроорганизмов, разрушаются в присутствии катамина, что приводит к нарушению обмена веществ. По данным Rahn [89] в первую очередь разрушаются окислительно-восстановительные ферментные системы.

Хорошее биоцидное действие катамин проявляет в отношении бактерий, некоторых вирусов, грибов и простейших [90, 91]. Исключение составляют бактериальные споры, которые проявляют высокую устойчивость к растворам катамина.

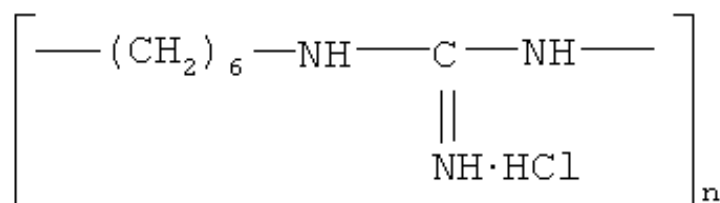
Применение солей ЧАС описано в работах многих специалистов текстильной отрасли [40, 42, 88]. Наиболее полный обзор по методам получения, применению и свойствам ЧАС предложен в работе [92]. ЧАС имеют рН в пределах 6,0-7,0, хорошо адсорбируются волокнистыми материалами и не вступают в химическое взаимодействие с волокном. Поэтому их активно применяют в текстильной промышленности. Обычно применяют обработку ЧАС для придания тканям антимикробных свойств на стадии последней отделки методом плюсования, орошения или погружения в ванну.

Американские ученые запатентовали несколько способов обработки текстильных хлопчатобумажных материалов поверхностно активными ЧАС для придания им антимикробных свойств. Отличаются друг от друга эти способы тем, что концентрация водных растворов ЧАС варьирует от 3 до 7 % и метильные группы заменены на этил- и гидроксиптилгруппы [93, 94, 95].

Преимущества ЧАС перед другими биоцидами заключаются в том, что эти соединения хорошо растворимы в воде, спиртах и некоторых других органических растворителях. Они не имеют резкого запаха, обладают антикоррозионными, гидрофобизирующими свойствами, хорошо смачивают поверхности, длительное время сохраняют стабильность как в твердом виде, так и в растворах. Поэтому ЧАС получили широкое применение в музейной и реставрационной практике [96, 97, 98, 99]. Так, для обработки музейных тканей против плесневых грибов предложен 1%-й водный раствор катамина АБ. Те ткани, которые не переносят мокрых обработок, погружают в ванну с перхлорэтиленом с добавлением 1% катамина.

1.4 Применение гуанидиновых препаратов для биологической защиты

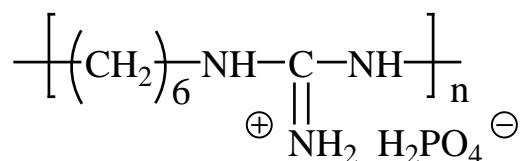
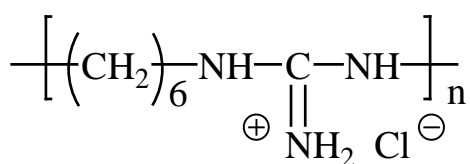
В середине прошлого столетия появились биоциды на основе производных гуанидина [100, 101]. Полимер полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) имеет высокое сродство к целлюлозе, поэтому в небольших концентрациях повышает прочность бумаги. А его биоцидное и, в частности фунгицидное, действие описано во многих работах [102, 103, 104].



В 1989 году Полисепт широко вошел в употребление в пищевой промышленности, ветеринарии, медицине, как дезинфицирующее средство против разных микроорганизмов: бактерий, вирусов, плесневых грибов, дрожжей. Он обладает низкой токсичностью: вследствие низкой летучести препарат мало

опасен при ингаляционном воздействии [105, 106]. По ГОСТ 12.01.007-76 [107] препарат относится к 3 классу умеренно опасных веществ при введении в желудок и к 4 классу малоопасных веществ при нанесении на кожу. Мутагенная активность и эмбриотоксические свойства у препаратов ПГМГ-ряда не обнаружены.

Препараты ПГМГ в виде солей фосфорной кислоты (ПГМГ-фосфат, фогуцид), а также в виде солей соляной кислоты (ПГМГ-гидрохлорид, метацид, полисепт) прочно вошли в практику антимикробной обработки предметов культурного наследия из-за низкой токсичности, хорошей эффективности и бесцветной окраски [101, 108].



Полисепт - ПГМГ-гидрохлорид

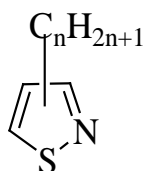
Фогуцид - ПГМГ-фосфат

Немецкие авторы [109, 110] описывают универсальный препарат «Додиген 226», общей формулы $[\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^+\text{Cl}^-$. Этот водорастворимый препарат эффективен при нанесении на материал в концентрации 0,5% от массы материала.

ПГМГ-фосфат («Фосфопаг», производства Института эколого-технологических проблем, СПб) в композиции с некоторыми биоцидами других классов проявляет высокую фунгицидную активность [111].

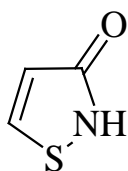
Исследователи из Санкт-Петербурга провели исследования фунгицидного действия разных препаратов с одновременным изучением их влияния на прочность бумаги [111]. Прочность бумаги определяли по показателю сопротивления излому в соответствии с ГОСТ 13525.2-80. Препараты различной химической природы были выбраны из набора рекомендованных биоцидов для музейных и реставрационных целей: производные алкилизотиазола и алкиламмония (Анти-В), производные изотиазолонна (Санатекс), нециклические

ацетали, алифатические азотные и гетероциклические серо- и азотсодержащие соединения (Rosima GT), октиизотиазолон (Rosima 243), полиэтиленгуанидинфосфат (Фосфопаг) .

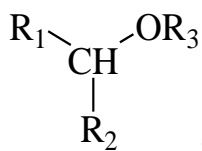


- производные алкилизотиазола

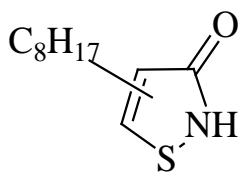
$C_nH_{2n+1}NH_2$ - производные алкиламмония (Анти-В)



- производные изотиазолон (Санатекс)



- нециклические ацетали



- алифатические азотные и гетероциклические серо- и азотсодержащие соединения (Rosima GT)



Хорошие результаты показали четыре композиции биоцидов: Анти-В : Фосфопаг (2:1); Санатекс : Фосфопаг (1:1); Rosima 243 : Фосфопаг (2:1); Rosima GT : Фосфопаг (4 : 1). Эти смеси одновременно придавали бумаге наибольшую биостойкость и не ухудшали ее прочность.

В ряде работ освещены вопросы практического применения ПГМГ для защиты целлюлозосодержащих материалов при производстве бумаги [112, 113] и в реставрационной практике [114, 115].

Полигескаметиленгуанидин (ПГМГ) в 2002 году был внесен в ГОСТ 7.50-2002 для защиты от микроорганизмов бумаги и целлюлозосодержащих материалов [116]. Однако, для защиты книг и ценных документов на бумажных носителях этот препарат не пригоден. Высокие концентрации (более 2%) ПГМГ значительно снижают прочность бумаги, а при меньших концентрациях не происходит полного обеззараживания [117]. Только в смеси с другими биоцидами, как было показано выше, при конечной концентрации композиции веществ не более 2%, ПГМГ-фосфат не ухудшает свойства бумаги и рекомендован к применению в качестве антисептика.

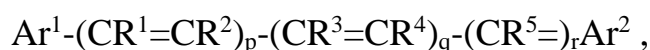
В 1988 году на Дмитровградском КСК был апробирован метод закрепления полимерного биоцида (ПГМГ-Cl) на шерстяных волокнах. Технические шерстяные сукна, натянутые на валы бумагоделательных машин, постоянно находятся в мокром состоянии, что создает угрозу заражения их микроорганизмами. Результаты экспериментальных работ по прививке ПГМГ-Cl к волокну показали эффективность метода: сукна длительное время сохраняли биостойкость несмотря на благоприятные условия для развития бактерий и плесневых грибов. В 1991 году метод был внедрен в процесс изготовления бумаги.

1.5 Применение красителей с биоцидными свойствами

Как говорилось выше, использование красителей с биоцидными свойствами является перспективным направлением при решении задачи защиты волокнистых материалов от биоповреждений. Совмещение технологической стадии крашения и антимикробной обработки улучшает экономические показатели процессов обработки волокон и изготовления тканей, а также снижает экологическую нагрузку от отходов красильных производств.

Ниже в кратком изложении будут приведены примеры красителей разных классов с фунгицидными/фунгистатическими свойствами, то есть направленные на уничтожение или частичное подавление микроскопических грибов. Биологическая активность красителей в отношении других организмов подробно изложена в диссертации Кузнецова Д.Н. [118].

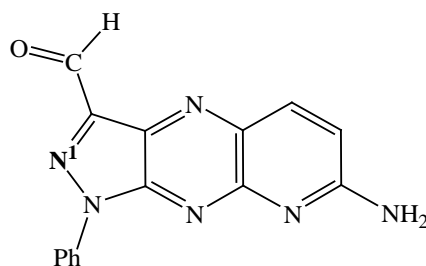
Английские исследователи запатентовали множество красителей из группы полиметиновых соединений общей формулы (1) [119] и рекомендовали их в качестве потенциальных фунгицидов.



1

где R^1-R^5 – водород, галогены, алкилы, циклоалкилы, гидроксиалкилы, алкокси, алкилтио, циано, замещенный арил; Ar^1 и Ar^2 – полизамещенные пиразолы, изоксазолы, тиазолы, имидазолы, пиридины или их соли.

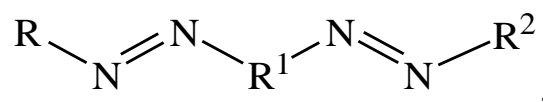
Индийские химики-кolorисты выявили фунгицидную активность некоторых красителей полиметинового ряда, в которых присутствуют конденсированные гетероциклы (2) [120, 121].



2

Кватернизация атома азота (N^1) повышает фунгицидный эффект [122].

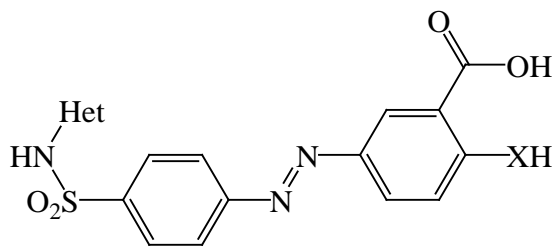
Азокрасители, занимающие бóльшую долю в промышленном производстве всех марок красителей, очень активно применяются именно с учетом их биоцидных/фунгицидных свойств. Для азокрасителей (3) характерно наличие хромофорной группы в виде последовательности сопряжённых двойных связей, включающих одну или несколько азогрупп



3

где: R-Rⁿ – фенильные, нафтильные или гетероциклические радикалы.

В исследованиях М. Ибрахима [120] были получены соединения с фунгицидной и бактерицидной активностью путем азосочетания 4-гетероциклосульфамоилфенилдиазония с салициловой и тиосалициловой кислотами (4) [123].



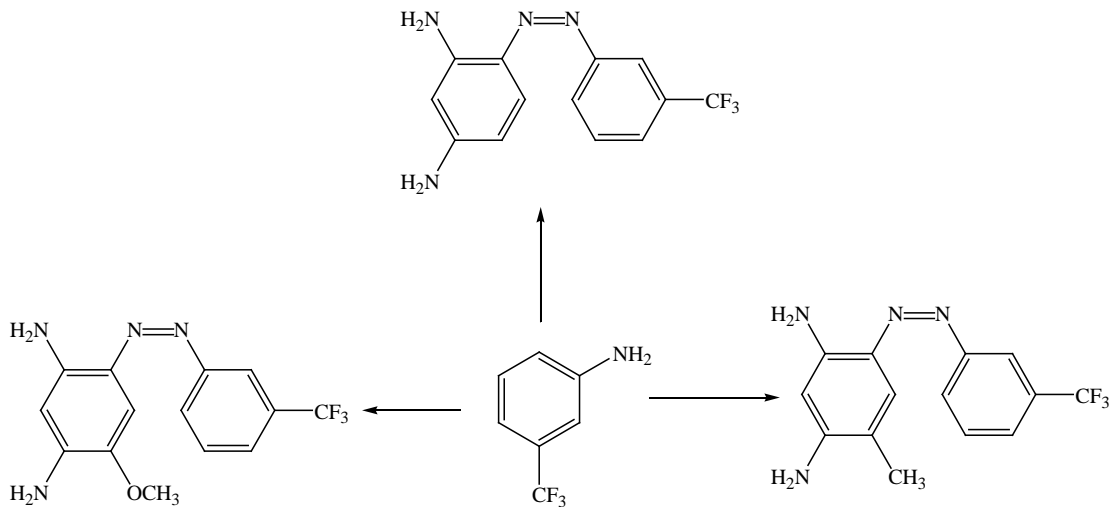
4

где: X = O, S; Het = метил- и метоксизамещенные пиримидины, фураны или тиазины.

Высокую фунгицидную активность по отношению к *Alternaria alternata*, *Penicillium chrysogenum* и *Aspergillus flavus* показали хелаты этих соединений с металлами Fe³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺.

Английские колористы получили серию азокрасителей, на основе м-трифторметиланилина, проявивших фунгицидные свойства наряду с другими полезными функциями (5) [124]. Эти красители хорошо окрашивают шерстяные,

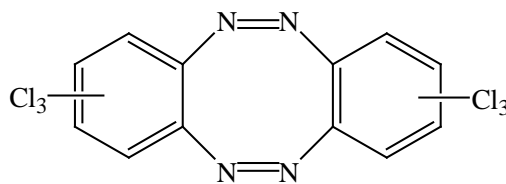
шелковые, полиэфирные волокна, ацетатцеллюлозы и кожу, и одновременно придают им антимикробные свойства в отношении ряда бактерий и плесневых грибов *Aspergillus niger*. Марлевая ткань, окрашенная этими красителями, применяется как антисептические салфетки.



5

(азокрасители на основе м-трифторметиланилина)

Для борьбы с плесневыми грибами – вредителями сельскохозяйственных культур (в частности против возбудителя яблочной парши *Venturia inaequalis*) предложено использовать циклическое диазосоединение (**6**), которое применяется для окрашивания хлопчатобумажных материалов [125].

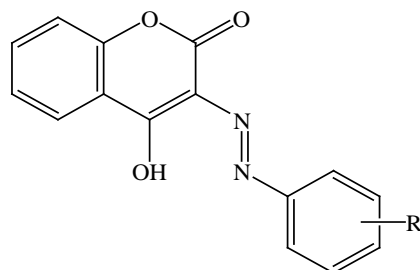


6

В обзоре Н.Н. Мельникова [126] большое внимание уделено исследованию фунгицидных свойств азокрасителей на основе 8-гидроксихинолина для натуральных волокон. Показано, что уровень защиты волокон от плесневого заражения прямо зависит от количества закрепившегося красителя.

Французские исследователи отмечают высокую фунгицидную активность азокрасителей для шерсти общей формулы А-N=N-В, где А и В – различные гетероциклы, содержащие галогены и сульфогруппы [127].

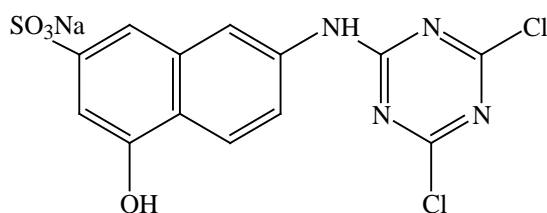
При использовании гетероциклических фрагментов в синтезе азокрасителей наряду с получением более ярких цветов и новых электрохимических свойств, красители проявляют и биологическую активность. Так, красители на основе 4-гидроксикумарина (**7**) активно подавляют рост гриба *Alternaria tenuis*, причем в довольно низкой концентрации [128].



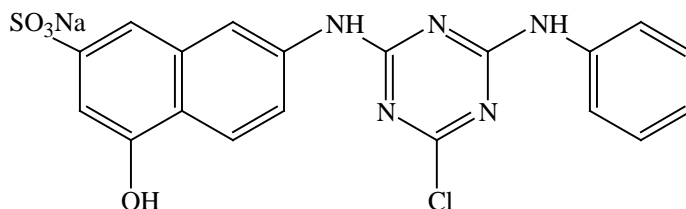
, где R=Cl, OCH₃, 2,3-CH₃.

7

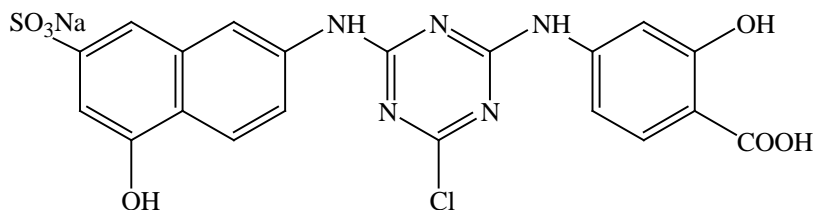
В сельском хозяйстве широко известны фунгициды и гербициды - производные 1,3,5-триазина (**8-11**) [126]. При введении в структурную формулу азокрасителя фрагментов хлор- или дихлор-1,3,5-триазина улучшаются его фунгицидные свойства [129].



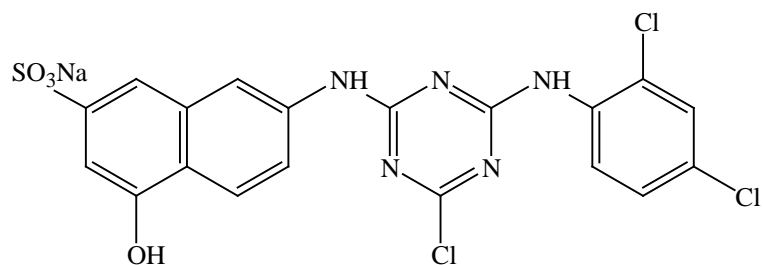
8



9

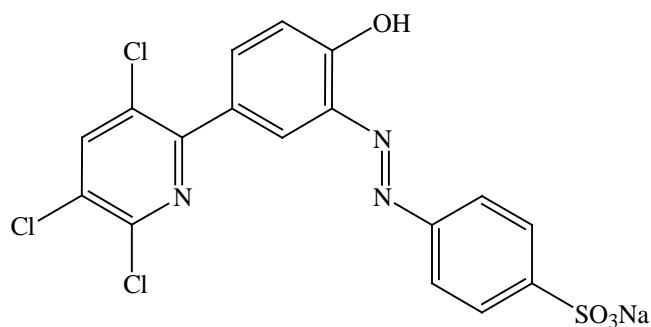
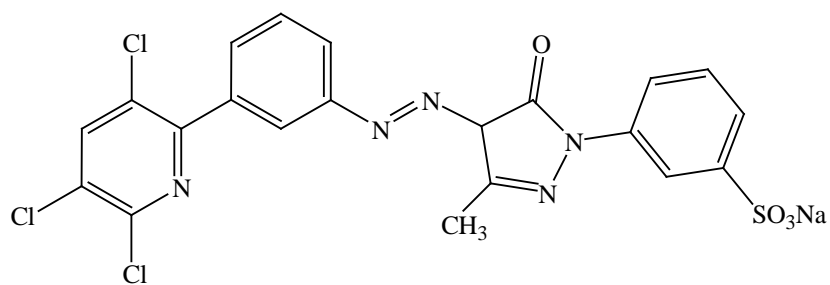


10

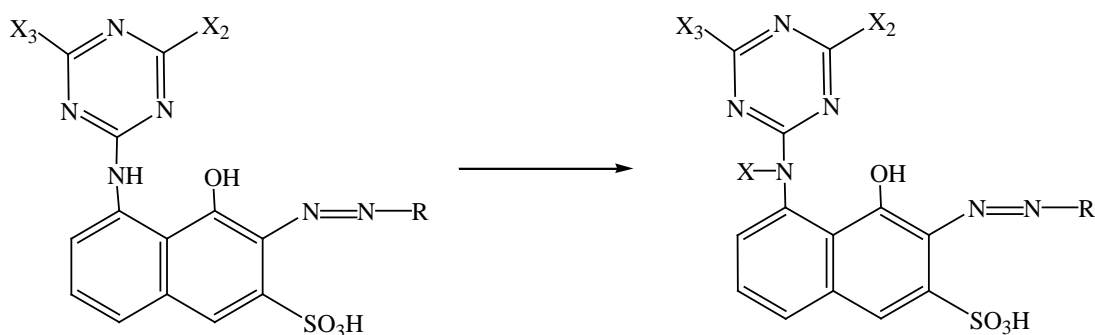
**11**

Замещение одного атома хлора на остаток анилина (**9**) снижает биоцидные свойства окрашенной ткани. Введение в остаток анилина групп (-OH, -COOH, -Cl) напротив, улучшает биозащитные свойства (**10** и **11**). Кроме того, автор отмечает, что биологическая активность красителей зависит от строения diazosоставляющей. Показано, что красители, синтезированные непосредственно на волокне, лучше защищают ткань от биоразрушения [129].

Высокую биостойкость по отношению к плесневым грибам проявили образцы шерстяной ткани, окрашенные азокрасителями на основе 6-замещенных 2,3,5-трихлорпиридинов [130] соединения **12-13**.

**12****13**

Галогенирование аминогрупп в красителях и пигментах также повышает устойчивость к микроорганизмам. Такие соединения (**14**) рекомендованы в качестве биоцидных добавок при окрашивании различных материалов, в том числе волокнистых [131].



где $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $X_2, X_3 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}$.

14

В ходе изучения свойств хромовых красителей было показано, что при нанесении их на техническое сукно сопротивляемость последнего к действию микроорганизмов резко возрастает [132]. Такие красители, как Хромовый синий К и Хромовый прочно-оранжевый Г, в которых в положении о,о` находятся группы $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, могут образовывать комплексы с ферментными системами микроорганизмов. Важно, чтобы хелатообразующие группы не были заблокированы другими функциональными группами.

В группе азометиновых красителей известно применение дисперсных, катионных красителей для окрашивания полиэфирных и полиакрилонитрильных волокнистых материалов [133]. При этом, окрашенные ткани ингибируют рост плесневого гриба *Aspergillus niger*.

Подшивка к молекуле хитозана такого красителя обеспечивает его фунгицидную активность по отношению к *Cladosporium cucumerinum*, *Monilinia fructicola*, *Colletotrichum lagenarium*, *Fusarium oxysporum* [134].

1.6 Применение препаратов на основе наночастиц металлов для биологической защиты

Во всем мире активно развиваются и внедряются в практику нанотехнологические методы. Большое количество работ, посвящено исследованиям по применению наноразмерных частиц металлов для придания биостойкости различным материалам [135]. Наноразмерное серебро изучено более подробно, чем другие металлы, ввиду более простых способов получения и стабилизации коллоидных растворов. Ученые разных стран показали, что наноразмерные частицы ноль-валентного серебра гораздо более активны, чем другие использовавшиеся ранее формы серебра. Известно, что наносеребро может вызвать гибель более 600 разных видов грибов, бактерий и вирусов, среди которых находятся опасные возбудители болезней, таких как гепатит, туберкулез, грипп, СПИД и пр.

Начало текущего столетия можно рассматривать как нанотехнологический бум, когда было проведено огромное множество исследований по проблемам получения и применения наноразмерных частиц разных металлов и их соединений. Широкое распространение получило серебро, особенно в медицинской отрасли. Как антисептик серебро известно с V в. до н.э., когда для лечения кишечных болезней воинов вовремя походов использовали серебряные сосуды для воды. В индийской и китайской медицине Аюрведе с I в. до н.э. серебро – одно из основных лекарственных препаратов. В настоящее время показано, что наноразмерные частицы серебра проявляют в несколько раз бóльшую активность, чем ионное серебро. Корейские ученые выявили высокий фунгицидный эффект для наночастиц серебра размером около 3 нм по отношению к патогенным грибам *Candida species* и *Trichophyton mentagropytes*. 80%-ная ингибирующая концентрация (IC_{80}) была отмечена для коллоидного серебра в концентрации 1-13 мкг/мл [136]. 100%-ное ингибирование было получено для фитопатогенных грибов при использовании силикато-серебряных (silica-silver) наночастиц в концентрации 10 мкг/мл [137]. Добавление наносеребра в материалы (пластмассы, строительные материалы, отделочные

покрытия) в низких концентрациях повышает устойчивость к микробным атакам. Ряд работ [138, 139, 140] посвящен защите текстильных материалов с помощью наночастиц металлов. Было исследовано ингибирующее действие наночастиц серебра, цинка, меди, железа, нанесенных на материалы (шерсть и хлопок). Выявлено, что в концентрации не более 0,0004% наносеребро ингибирует рост большого числа видов микроорганизмов на образцах шерсти и хлопка. А модифицированный наномедью хлопчатобумажный перевязочный материал полностью подавлял опасные бактерии *Staphylococcus aureus* [141].

Ученые из университета Веллингтона [142] провели эксперименты по колорированию шерстяных волокон наночастицами серебра, используя цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) в качестве сшивающего мостика. При этом на первой стадии крашения Ag^+ восстанавливается до Ag^0 по следующей схеме:



а на второй стадии наночастицы серебра, содержащие атомарную и ионную формы, прикрепляются к азоту (N) или сере (S) в составе аминокислотных групп кератина – основного белка шерсти по схеме (Рисунок 1.2).

Окрашенная таким образом шерсть проявляет очень высокую бактерицидную активность.

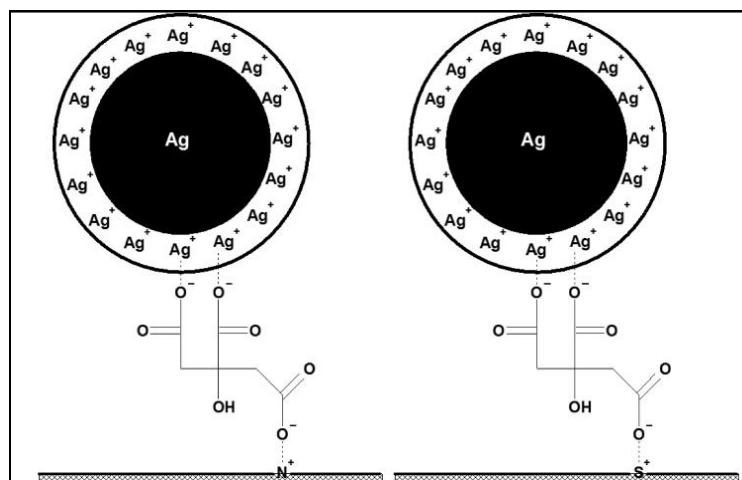


Рисунок 1.2 – Схема прикрепления наночастиц серебра к шерстяному волокну через N (слева) и S (справа)

Китайские исследователи-химики предлагают использовать анизотропные свойства наночастиц серебра для колорирования хлопковых волокон, закрепляя его при помощи полидиаллилдиметиламмонийхлорида [143]. При этом также ткань приобретает антимикробные свойства.

В нашей стране применяют препараты на основе наночастиц серебра для придания биостойкости трикотажным чулочно-носочным изделиям и тканям медицинского назначения [144].

Механизм подавления роста микроорганизмов ионами серебра и атомарным наноразмерным серебром до сих пор не до конца изучен и представляет интерес для биохимиков и микробиологов.

Существует несколько гипотез, имеющих экспериментальное подтверждение, о проникновении частиц на первом этапе внутрь клетки, благодаря малым размерам и при помощи транспортных белков-поринов, и далее ингибирование различных реакций метаболизма. В частности, установлено, что дефосфорилирование тирозина под влиянием наночастиц серебра приводит к дезактивации многих жизненно важных ферментов [145]. Клетка может оставаться жизнеспособной, но с низким уровнем метаболизма. Показано, что, контактируя с поверхностью клетки и проникая внутрь, наночастицы серебра могут ингибировать ферменты дыхательной цепи. Молекулярные биологи из Екатеринбурга показали, что цитокинез эмбриональных клеток человека в большей степени подавляется наночастицами серебра (Ag) и золота (Au), чем наночастицами магнетита (Fe_3O_4). Вместе с тем, генетики ставят под сомнение мутагенное (т.е. повреждающее ДНК) действие наночастиц серебра на клетки разных организмов [146]. Антимикробный эффект зависит от концентрации, методов нанесения наночастиц на материал и от размеров частиц. В отношении бактерий доказано, что антибактериальные свойства возрастают с уменьшением размеров частиц. Многие исследования подтверждают, что большей биоцидной активностью обладают наночастицы в размерном диапазоне от 3 до 20 нм.

1.7 Экологические и токсикологические аспекты применения биоцидов

Биоповреждения материалов в экологическом смысле - это естественные процессы, которые человек пытается остановить. Биоповреждения снижают ценность материала, причиняя экономический ущерб. «Но наступает время, когда человек становится заинтересован в том, чтобы защищенные от биоповреждений материалы и изделия снова оказались в процессе круговорота веществ. Отработавшие свой срок материалы подвергаются действию наиболее агрессивных организмов, биоразрушению и биодegradации. Это наиболее дешевый и практически автоматический процесс освобождения биосферы от захламляющих ее ненужных материалов» [147]. В этой связи попытки придать 100%-ю защиту волокнистым материалам оказывается не всегда оправданным. Умеренная защита позволяет повышать устойчивость тканей к микробным атакам, и вместе с тем не препятствовать последующему биологическому разложению в будущем. Очевидно, что слабые и умеренные биоциды являются более экологически дружественными веществами.

Научно-технический прогресс наряду с безусловными благами неизбежно несет всевозможные неприятные, и даже вредные для здоровья людей и экологической безопасности компоненты. Так, химическая, микробиологическая, медицинская и другие отрасли народного хозяйства предлагая/синтезируя полезные для человека субстанции (красители, лекарства, ферменты, биопрепараты и пр.) привносят дополнительную экологическую нагрузку, а в некоторых случаях угрозу здоровью. Во всем мире принято с осторожностью относиться ко всем синтезированным препаратам, всесторонне изучать их свойства с целью предупреждения негативных последствий при необдуманном их использовании.

Борьба с биологическими повреждениями различных материалов подразумевает применение химических препаратов и сложных композитов и направлена на уничтожение или подавление агентов-биодеструкторов. Защита с помощью превентивных мер (создание условий, не допускающих развития биодеструкторов), как правило, не сопровождается привнесением химических

веществ, и в этом разделе обсуждаться не будет. Защита материалов с помощью природных активных соединений тоже не вызывает опасений, поскольку гармония круговорота веществ и взаимовлияния веществ в природе вряд ли может подвергаться сомнению.

При решении вопроса о применении химических обработок необходимо взвешивать все риски. То есть следует четко представлять ценность объекта, который предстоит обработать, степень ущерба при его повреждении или полной утрате и последствия применения того или иного препарата для окружающей среды и людей. Для контроля попадания химических веществ в окружающую среду существуют специальные службы и государственные программы, осуществляющие экологический мониторинг загрязнения биосферы химически чуждыми природе веществами. Полученные данные используют для всестороннего анализа состояния окружающей среды, для регулирования и определения допустимых экологических нагрузок. Медиками-токсикологами разработаны предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ (ПДК), которые на оказывают негативного воздействия на окружающую среду.

Химические вещества по степени токсичности распределены на 4 класса опасности, где 1-й класс опасности соответствует самому вредному и ядовитому препарату.

Ниже будут рассмотрены некоторые аспекты токсикологии и экологической безопасности только тех химических препаратов, которые были использованы в работе. Очевидно, что применение биоцидов может быть оправдано в том случае, когда неприменение принесет бóльший вред (с медицинской, экологической или экономической точки зрения).

Как было показано ранее, использование биоцидов в текстильной промышленности и тем более в музейной практике сопряжено с некоторыми проблемами. Химические соединения должны подавлять жизнеспособность микроорганизмов и вместе с тем не представлять опасность для человека и окружающей среды. Именно в связи с учетом экологической безопасности и токсичности большое число эффективных биоцидов запрещено к применению.

Приоритетными остаются препараты, малотоксичные для теплокровных животных, или быстро разлагающиеся на экологически совместимые компоненты.

В настоящее время большое распространение получили относительно безопасные биоциды на основе четвертичных аммонийных соединений (ЧАС), полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), производных изотиазолина и др. [148].

Безопасность ЧАС для людей косвенно подтверждается тем, что катамин используют в качестве дезинфектанта во влажных салфетках и гелевых средствах для мытья рук [149]. ЧАС широко используют для мытья полов и стен в больничных учреждениях. Катамин входит в состав известного антисептического препарата «Мирамистин», в глазные капли «Офтагель».

По данным американского Агентства защиты окружающей среды (Environmental Protection Agency) алкилдиметилбензиламоний хлорид (ADBAC) слабо токсичен для млекопитающих (LD_{50} 430 мг/кг веса животного). В Европе создание новых торговых марок биоцидов на основе ЧАС регулируется специальной комиссией, которая постоянно отслеживает и вносит изменения в Рекомендации по применению биоцидов (European Biocidal Products Directive).

Известны случаи появления аллергического дерматита, но, как правило, связаны эти случаи с несоблюдением мер предосторожности. Большинство исследователей считают, что ЧАС малотоксичны или совсем не токсичны для человека и теплокровных животных в тех концентрациях, в которых они используются для антимикробной обработки.

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-Cl) рекомендован к применению в лечебных учреждениях, вивариях, зоофермах. Как уже было упомянуто выше, ПГМГ-Cl обладает низкой токсичностью, относится к 3 классу умеренно опасных веществ при введении в желудок и к 4 классу малоопасных веществ при нанесении на кожу.

Сложнее оценить степень токсичного действия красителей, уже нанесенных на ткани. Но хорошо известно, что само производство красителей и колорирование текстильных материалов включает ряд химически вредных

процессов, при которых в сточные воды попадают небезопасные продукты. В этой связи использование азокрасителей влечет за собой проблему переработки отходов и обезвреживания вредных соединений. Азосоединения опасны тем, что являются потенциальными мутагенами и канцерогенами. Известно, что около 10% красителя при крашении тканей попадает в сточные воды и в почву. Для обезвреживания отходов красильного производства прибегают к специальным сложным физико-химическим обработкам, после которых накапливается концентрированный шлам. Шлам, в свою очередь, необходимо подвергать захоронению. Есть способы микробиологической переработки вредных органических отходов. Разложение красителей в результате действия бактерий протекает быстрее, чем при грибной деструкции. Минерализация органических веществ с помощью микроорганизмов - процесс достаточно медленный.

Специальные исследования посвящены проблеме биологической переработки вредных отходов. Например, было установлено, что бактерии штамма *Shewanella J18 143* в анаэробных условиях расщепляют пигменты до ароматических аминов [150]. А сообщество аэробных и анаэробных бактерий *Paenibacillus polymyxa*, *Micrococcus luteus* и *Micrococcus sp.* вызывало почти полную деградацию азо- и diaзосоединений [151].

Для людей окрашенные ткани тем безопаснее, чем прочнее закреплен краситель на волокне.

С появлением нанотехнологий и нанолекарств появилась опасность нежелательного воздействия нанопродуктов на здоровье человека. Для окружающей среды выброс и загрязнение разного рода наночастиц скорее всего не опасны, так как сама природа создает всевозможные формы нанообъектов. В связи с этим в наше время появилось новое направление в науке – нанотоксикология, которая изучает воздействие на живой организм нанопрепаратов и наноструктур [152]. Во всем мире созданы комиссии и комитеты, собирающие информацию о производстве и применении нанопродуктов, и регламентирующие нагрузки на организм. В России в 2008 году зарегистрирована и успешно работает в тесном контакте с институтами Российской и других

академий наук Национальная ассоциация наноиндустрии. При Ассоциации создан Экспертный совет из 19 докторов наук, 8 академиков. Все ученые признают тот факт, что ограниченные знания и необходимость детального изучения и контроля над барьерными функциями организма по отношению к наночастицам, не может тормозить развитие наноиндустрии. Особое внимание Ассоциация уделяет проблеме повышения потребительских свойств текстиля и вопросам токсичности наноматериалов.

Объем производства и ассортимент наночастиц и наноматериалов быстро растет. Расширяется область применения наночастиц в сфере здравоохранения благодаря их высокой биологической активности и способности проникать через биологические барьеры. Известны примеры неблагоприятного воздействия наноматериалов и наночастиц различного происхождения (асбест, наночастицы углерода и т.д.) на организм человека. Обсуждая возможность применения нанотехнологий в разных отраслях народного хозяйства, мы не можем игнорировать фундаментальные научные вопросы, касающиеся механизмов взаимодействия наночастиц с важными биологическими структурами, такими как биомембраны, белки и нуклеиновые кислоты. Нет сомнений в том, что в результате этих взаимодействий в зависимости от размера наночастиц меняются физические и химические свойства материала и его поверхности [153]. Высокая проникающая способность показана для наночастиц размером до 7 нм, чуть хуже преодолевают клеточный барьер частицы размером 7-25 нм, и совсем плохая способность проникать в клетки человека отмечена у частиц 30 нм.

Несмотря на длительное (более 15 лет) использование наноматериалов в разных странах, проблема токсичности нанопродуктов до сих пор остается малоизученной [154]. Надо признать, что мы находимся на начальном этапе создания адекватной картины взаимодействия наночастиц с клеткой и макромолекулами живого организма.

В музейной и реставрационной практике до сих пор некоторые реставраторы продолжают пользоваться устаревшими методиками и работать с «традиционными» сильнодействующими препаратами – очень опасными для

здоровья [155, 156]. Поэтому очень важно распространять информацию о менее опасных и более эффективных способах защиты материалов от микроорганизмов.

В последние десятилетия в реставрационной и музейной практике применение биоцидов сильно ограничено в виду их токсичности или неблагоприятного воздействия на материалы. Так, ушли из практики формалин (формальдегид), нипагин, парадихлорбензол, окись этилена и окись пропилена.

В некоторых европейских странах, в США и Канаде, и частично у нас в последние годы на законодательном уровне были введены ограничения на проведение антимикробных обработок. Осознание приоритета мер превентивного характера – не единственная причина таких ограничений. Основными критериями приемлемости биоцидных обработок являются возрастающие требования к охране здоровья музейных сотрудников, которые постоянно контактируют с обработанными биоцидами экспонатами.

1.8 Методы оценки биостойкости тканей

Для определения биостойкости текстильных материалов существует большое количество различных методов. Помимо стандартов, разработанных под эгидой Международной организации по стандартизации (ИСО, International Organization for Standardization, ISO), в разных странах существуют и национальные стандарты оценки устойчивости материалов к воздействию микроорганизмов. Например, в Канаде действуют Государственные стандарты Канады (National Standard of Canada), которые регламентируют определение фунгицидной активности текстильных материалов тремя различными методами (Textile Test Method Can/CGSB 4.2-M91, Method 28.1, 28.2, 28.4). В США разработано сразу несколько систем стандартизации – для гражданских и военных целей. Так, стандарт FED-STD-191A - это методики, принятые для текстильных материалов стратегического и военного назначения (FED-STD-191A Federal Standard: Textile test methods, 20 JUL 1978). Разработкой методов оценки биостойкости для гражданской текстильной промышленности занимается Американская Ассоциация текстильщиков химиков и колористов (American

Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)). В Европе чаще всего применяется Международная система стандартов (ИСО), а в России стандарты оценки биостойкости определяет Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС). Основу большинства зарубежных и российских стандартов по оценке биоцидной активности составляют рекомендации Международной электротехнической комиссии (International Electrotechnical Commission), опубликованные в 1962 году [157].

В нашей стране для обсуждения и решения проблем, связанных с биоповреждениями материалов и изделий в 1967 году был создан Научный совет АН СССР по биоповреждениям. С тех пор был собран обширный материал по методам оценки биостойкости разных материалов. До недавнего времени в основу многих методик была положена визуальная оценка воздействия микроорганизмов на объект [158, 159, 160, 161, 162, 163]. В конце прошлого и начале текущего века специалисты разных стран стали предлагать и использовать методики количественной оценки, что нашло отражение в отечественных отраслевых методических указаниях, рекомендациях и международных стандартах. Ниже приведены таблицы с нормативными документами, определяющими методы испытаний препаратов и материалов на биоцидную активность в нашей стране и за рубежом (таблица 1.1 и 1.2).

Таблица 1.1

Нормативные документы, устанавливающие требования и методы испытаний на грибостойкость в РФ

ГОСТ	Наименование нормативных документов
ГОСТ 9.048-91	ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов (Взамен ГОСТ 9.049-75, ГОСТ 9.051-75)

ГОСТ 9.049-91	ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов (Взамен ГОСТ 9.049-75, ГОСТ 9.051-75)
ГОСТ 9.801-82	ЕСЗКС. Бумага. Методы определения грибостойкости.
ГОСТ 9.802-84	ЕСЗКС. Ткани и изделия из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей. Метод испытаний на грибостойкость.
ГОСТ 9.803-88	ЕСЗКС. Фунгициды. Метод определения эффективности.

Таблица 1.2

Нормативные документы, устанавливающие требования и методы испытаний
на грибостойкость за рубежом

Страна и наименование стандарта	Объект исследования	Условия заражения	Условия экспонирования	Т, °С	Относительная влажность, %	Время экспонирования, сутки	Оценка результатов
Рекомендация МЭК. Публикация 68–2–10. Основные методы испытаний электронной аппаратуры и ее элементов на воздействие внешних факторов. Ч. 2. Испытание: грибостойкость, 1969.	Материалы электроприборов	Водная суспензия спор грибов (ССГ) разбрызгивается пульверизатором	Во влажной камере над зеркалом воды	28-30	95-100	28	Визуальная, по 4-балльной шкале. При необходимости – оценка физико-технических параметров
Стандарт ИСО-846. Пластмассы. Определение изменений под воздействием плесени и бактерий, 1997.	Естественные и искусственные полимерные материалы	Водная или на минеральном растворе ССГ наносится пипеткой	Чашки Петри со средой Чапека-Докса (Ч-Д) без источника углерода–агаровая пластина (АП)	29±2	90	28	Визуальная, по 5-балльной шкале. При необходимости – оценка физико-технических параметров
РФ. ГОСТ 9.048–89. ЕСЗКС. Метод испытания на устойчивость к воздействию плесневых грибов	Изделия технические всех видов	Водная суспензия спор грибов (ССГ) разбрызгивается пульверизатором	Во влажной камере над зеркалом воды	29±2	90	28	Визуальная, по 6-балльной шкале. При необходимости – измерение параметров – критериев годности изделий

Страна и наименование стандарта	Объект исследования	Условия заражения	Условия экспонирования	Т, °С	Относительная влажность, %	Время экспонирования, сутки	Оценка результатов
РФ. ГОСТ 9.049–91. ЕСЗКС. Метод испытания на устойчивость к воздействию плесневых грибов	Материалы полимерные	Водная суспензия спор грибов (ССГ) разбрызгивается пульверизатором	А) Во влажной камере над зеркалом воды	29±2	90	56, промежуточный осмотр – 28	Визуальная, по 6-балльной шкале. При необходимости – измерение параметров – критериев годности изделий
			Б) Чашки Петри со средой Ч–Д	29±2	90	От 14 до 28	
Австралия. Стандарт AS 1157.2–1999. Методы определения сопротивления материалов плесневому росту. Сопротивление текстиля плесневому росту.	Хлопчатобумажные и шерстяные текстильные материалы	Водной ССГ каждого отдельного гриба заражают отдельные группы образцов	В чашках Петри с минеральной питательной средой (АП)	30±2	90	14	Визуальная, по 6-балльной шкале.
Англия. Стандарт BS-6085-1992. Методы для определения сопротивления текстиля микробиологическому разрушению.	1. Палатки, тенты, брезенты, контактирующие с почвой.	Водная ССГ наносится пипеткой	Почвенный метод – зарывание чашек Петри с минеральной питательной средой	28±2	65±2	14-28	Определение силы разрушения по потере механической прочности
	2. Текстильные материалы, не контактирующие с почвой	Водная ССГ разбрызгивается пульверизатором	Во влажной камере над зеркалом воды в подвешенном состоянии	28±2	65±2	14–белая, 28–окрашенная	Визуальная, по 5-балльной шкале. Потеря механической прочности.
	3. Текстиль, заражаемый током	Водная ССГ разбрызгивается	Во влажной камере над зеркалом воды	28±3	90	28	Визуальная, по 6-балльной шкале.

Страна и наименование стандарта	Объект исследования	Условия заражения	Условия экспонирования	T, °C	Относительная влажность, %	Время экспонирования, сутки	Оценка результатов
	воздуха.	пульверизатором	в подвешенном состоянии				
Индия. Стандарт IS 1386. Метод испытания хлопкового корда к сопротивлению действия организмов, 1974.	Хлопчатобумажный кордовый материал	Водная ССГ наносится пипеткой	В чашках Петри с минеральной питательной средой	27±2	98±2	14	Визуальная, по 4-балльной шкале.
			Почвенный метод – зарывание горизонтально в слой почвы и компоста	30±2	65±2	42	Измерение механической прочности
Франция. Стандарт NF X-41-600. Метод смешанных культур, 1971.	Различные промышленные материалы	Водная ССГ разливается по чашкам	Чашки Петри со средой Ч–Д без источника углерода	30±2	95	26	Визуальная, по 5-балльной шкале.
Япония. Стандарт JIS Z 2911-2010. Метод испытания сопротивлению грибам.	Различные промышленные материалы	Водная ССГ распыляется или «сухие» споры наносятся на образец	Во влажной камере над зеркалом воды	28±3	80-85	28	Визуальная, по 5-балльной шкале.

Методы визуальной оценки основаны на определении минимальной ингибирующей концентрации (МИК) [164] вещества с биоцидным действием. Для этого в жидкие или в твердые питательные среды вносят тестируемое вещество в разных концентрациях, потом высевают на питательные среды разные виды микроорганизмов. Та минимальная концентрация биоцида, при которой наблюдали рост тест-культуры, считается показателем МИК.

Отсутствие или развитие микроорганизмов на питательных средах определяют визуально, поэтому метод МИК является методом качественной оценки. Методы количественной оценки предполагают измерение скорости роста колоний или биомассы плесневых грибов на питательных средах в присутствии препаратов-фунгицидов. Количественные методы могут дать информацию о степени фунгицидного действия препаратов на развитие микроорганизмов. При частичном снижении скорости роста или при изменении свойств микроорганизмов, при которых сохраняется жизнеспособность плесневых грибов, обычно говорят о фунгистатическом действии, для бактерий – бактериостатическом. Как правило, препараты, обладающие фунги- или бактериостатическим действием, менее токсичны и менее опасны для окружающей среды.

При оценке фунгицидной/бактерицидной активности препарата, предназначенного для защиты волокнистых материалов, сначала изучают его действие на тест-культуры в чистом виде. На этом этапе отбраковываются те вещества, которые не показали никакой активности. Остальные препараты оставляют для дальнейших исследований. Эти вещества наносят на образцы тканей разными методами: погружением, нанесением на поверхность, путем прививки или прикрепления в результате химических реакций. Далее высушенные образцы подвергают тестированию на обрастание микроорганизмами. Такое тестирование можно проводить несколькими методами.

При оценке фунгицидного действия веществ, нанесенных на ткань, существуют методы длительного и быстрого тестирования. Широко используемая

методика по ГОСТ-9.802-84 предполагает лабораторное заражение образцов почвенными плесневыми грибами и выдерживание их в эксикаторе в условиях оптимальных для их развития в течение 28 суток. По окончании испытаний опытные образцы извлекают из влажной камеры и оценивают степень развития грибов по 6-и бальной шкале (таблица 1.3).

Таблица 1.3.

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25 % поверхности образца
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25 % поверхности образца

Недостатками этого метода является его продолжительность и необходимость использования образцов большого размера, а следовательно большого количества испытуемого вещества. При получении/синтезе новых биоцидных препаратов исследователь часто имеет дело с очень небольшим количеством вещества, которое предстоит тестировать по многим направлениям: биостойкость, светостойкость, закрепление на волокне и пр. Еще одним очень существенным недостатком метода влажных камер является то, что по окончании эксперимента мы фиксируем конечный результат: подавляет, не подавляет, подавляет частично. От нашего внимания ускользает очень важная информация о

том, как начинается обрастание образца, есть ли задержка роста на начальном этапе, отличается ли скорость роста в разных тестах, какое время уходит на адаптацию микроорганизма к веществу. Если по окончании эксперимента мы видим образцы, покрытые тест-культурами, и даем им оценку «небиостойкие», мы можем сильно ошибиться. Те вещества, которые длительное время подавляли нормальное развитие тест-культур, должны оставаться в области наших интересов. Даже если через небольшой период времени микроорганизмы активизировали свои адаптационные механизмы и, несмотря на ингибиторы роста, заселили образцы.

Предложенные ниже методы ускоренных испытаний отчасти устраняют эти недостатки. Во-первых, они позволяют за короткое время от 2 до 7 суток оценить биоцидное действие чистого препарата или нанесенного на образцы материалов. Во-вторых, исследователь постоянно фиксирует скорость и характер развития тест-культуры. Дополнительно, при визуальном осмотре или с помощью бинокля исследователь отмечает наличие или отсутствие спороношения, цвет мицелия, интенсивность пигментообразования и другие особенности.

Удобным и широко применяемым методом ускоренных испытаний является метод «дисков», или диско-диффузионный метод, в зарубежной литературе – DD-method [165, 166, 167, 168]. Принцип диско-диффузионного метода состоит в том, что на поверхность агаризированной питательной среды в чашку Петри наносят суспензию спор (клеток) тестируемого микроорганизма; затем помещают бумажные диски, пропитанные веществом, которому нужно дать оценку биоцидного действия. При диффузии вещества в питательную среду формируется зона подавления роста тест-культуры вокруг бумажного диска. Степень биоцидного действия учитывают по размеру зоны подавления роста (Рисунок 1.3).

Этим методом было предложено оценивать чувствительность микроорганизмов к антибиотикам. Но многие исследователи успешно применяют его для оценки биоцидной активности химических соединений в чистом виде и

нанесенных на материал. При оценке эффективности подавления роста тест-культур вещество наносят на диски фильтровальной бумаги, размещают на засеянный микроорганизмами питательный агар и далее измеряют величину зоны подавления роста.



Рисунок 1.3 – Определение биоцидной активности веществ ДД-методом

Длительность метода зависит только от скорости роста тест-культуры на данной питательной среде. Как только на чашке Петри вырос «газон» из микроорганизмов, можно сразу отмечать зоны ингибирования. Одновременно можно получить информацию о морфо-физиологических изменениях тест-культур под влиянием препарата.

Для правильной интерпретации результатов очень важно соблюдать необходимые параметры и условия проведения эксперимента.

Толщина агара в чашке Петри должна составлять 4-5 мм. Уменьшение толщины слоя питательной среды приводит к появлению процесса отраженной диффузии вещества от дна чашки Петри, и формированию больших зон подавления роста. И наоборот, с увеличением толщины агара уменьшается диаметр зоны

ингибирования роста вследствие расходования вещества на диффузию вглубь агарового слоя (Рисунок 1.4).

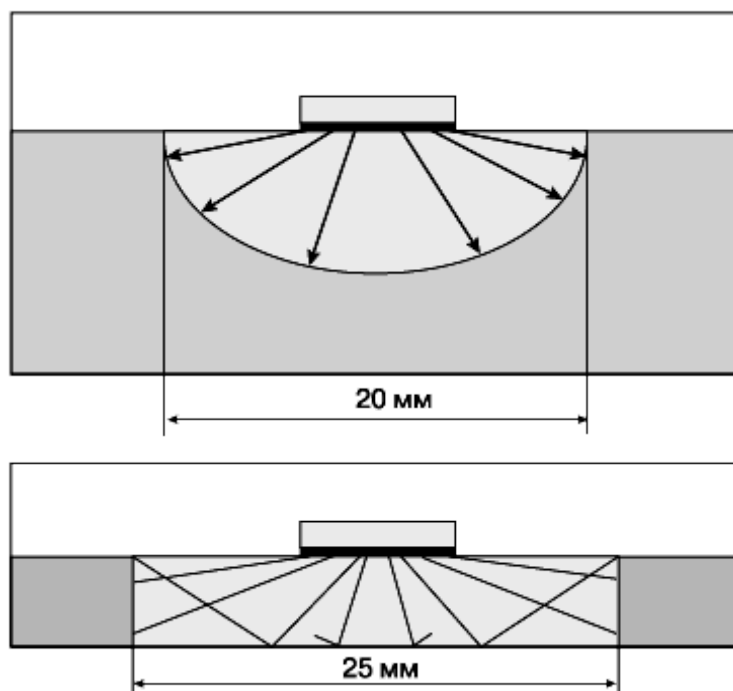


Рисунок 1.4 – Влияние толщины агара в чашке Петри на результаты определения зоны ингибирования ДД-методом

Для лабораторных испытаний текстильных материалов на фунгистойкость немецкие специалисты предлагают метод [83], при котором образцы обрабатывают суспензией чистых культур грибов, подвешивают над водой в стеклянной колбе и выдерживают при температуре 24⁰С на протяжении 12 недель. Через определенные промежутки времени просматривают образцы и фиксируют степень обрастания.

Международная организация по стандартам (ISO) рекомендует применять смесь плесневых грибов для заражения образцов тканей и размещать их на питательных средах двух типов: без углеводов и с сахарозой. Образцы выдерживают в чашках Петри четыре недели. Для испытаний объемных структурированных тканей (войлока, фетра, пряжи) немецкие стандарты рекомендуют наносить на образцы зараженную питательную среду [109]. Нанесение на образцы зараженной питательной среды применяют также в

испытаниях по методам DIN 53930, DIN 53931, DIN 53932 [84]. Отличаются эти методы некоторыми модификациями.

Интересный метод испытаний предлагают канадские исследователи [169]: на питательную среду, зараженную суспензией спор, помещают образец ткани, на который нанесен активный препарат. После периода инкубирования образец снимают и изучают под микроскопом поверхность питательной среды, которая находилась в контакте с образцом. Полное отсутствие роста микроорганизмов соответствует 100%-ной степени защиты.

Для более полной характеристики устойчивости различных тканей к биологическим атакам наряду с определением фунгицидной активности препаратов и образцов тканей полезно проводить оценку изменений прочностных характеристик материала (сопротивление растяжению, перегибам, истиранию, продавливанию и пр.) [46].

Многие отечественные авторы при выборе тест-культур предпочитают использовать набор плесневых грибов, рекомендованный ГОСТ 9.048-89: *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier. Этот стандарт более широко охватывает испытания технических изделий и включает в набор тест-культур почти все виды, рекомендованные для испытаний текстильных материалов по ГОСТ 9.802-84. Согласно этому стандарту для материалов из натуральных и искусственных целлюлозных волокон используют виды *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Chaetomium globosum* Kunze, *Trichoderma viride* Pers. ex. Fr.; для материалов из натуральных белковых молекул – *Aspergillus amstelodami* Mang, *Aspergillus niger* van Tieghem, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Penicillium brevi-compactum* Diereckx, *Penicillium funiculosum* Thom; для текстильных материалов из синтетических текстильных волокон – *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus*

terreus Thom, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium funiculosum* Thom.

В качестве тест-культур для испытаний биостойкости полиамидов некоторые исследователи предлагают виды *Aspergillus tamarisii*, *A. flavus*, *A. niger*, *Chaetomium* sp., которые были выделены с поврежденных синтетических тканей и показали наибольшую агрессивность по отношению к полиамиду [170].

Белорусские коллеги считают, что при выборе эффективных средств защиты материалов от микроорганизмов в качестве тест-культур следует выбирать изоляты только доминирующих агентов биоповреждений [148].

Плесневые грибы имеют высокую адаптационную способность к изменениям факторов окружающей среды и, в частности, к биоцидным препаратам. Поэтому, поиск новых эффективных и менее токсичных биоцидов, изучение действия различных композиций известных препаратов, разработка новых способов антимикробной защиты будут постоянно востребованы.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Образцы материалов

Для определения эффективности антимикробной обработки были выбраны текстильные материалы разной природы (Таблица 2.1).

Таблица 2.1

Текстильные материалы, использованные в работе

Вид ткани	Спецификация
Хлопок	Бязь отбеленная, арт. 275/150, АО «АХБК-ОЗАТ», г. Алма-Ата, поверхностная плотность 150 г/м ²
Шелк реставрационный	Газ лионский шелковый, Франция. Полотняное переплетение, поверхностная плотность 15–20 г/м ² .
Атлас сорочечный	Арт. 22105, основа хлопок, уток – натуральный шелк. Полотняное переплетение, поверхностная плотность 50–95 г/м ² .
Шерсть	Чистошерстяная ткань арт. 59-97 ЗАО Ростокинская камвольно-отделочная фабрика, г. Москва. Полотняное переплетение, поверхностная плотность 140-160 г/м ² .
Капрон (полиамид)	арт. 3111. Полотняное переплетение, поверхностная плотность 53 г/м ² .

Перед экспериментальными исследованиями все образцы тканей, кроме реставрационного шелка) кипятили и простирывали для удаления нежелательных добавок (аппретов) и загрязнений.

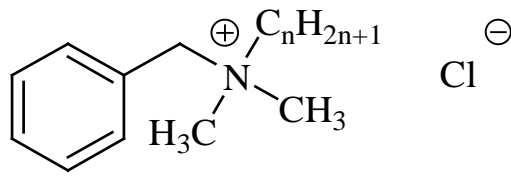
При исследованиях по фунгицидной защите реставрационной бумаги различного назначения были использованы следующие образцы:

- японская реставрационная бумага из целлюлозы шелковицы (KOZU 423 040), массой 9 г/м², (яп);
- реставрационная бумага массой 70 г/м², (рест);

- реставрационная бумага ЦНИИБ (г. Правда), сульфатная, беленая, тонированная, массой 77 г/м², (пр);
 - форзацная бумага, равнопрочная, массой 120 г/м², (фор);
 - микалентная бумага, массой 20 г/м², (мик);
 - акварельная бумага, 90 г/м² сульфатная беленая (акв);
- Далее эти образцы обозначаются как японская, реставрационная, правдинская, форзацная, микалентная и акварельная соответственно.

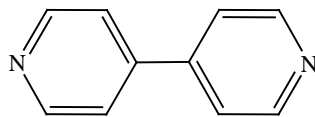
2.2 Биоцидные препараты

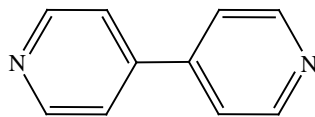
1. Катамин АБ – поверхностно-активное катионное вещество – представляет собой четвертичную аммониевую соль, смесь алкилдиметилбензиламмоний хлоридов.



где $n = 10, 12, 14, 16, 18$

Алкильный фрагмент – это смесь нормальных алкильных радикалов C₁₀-C₁₈ или C₁₂-C₁₄. Водный 5%-ный раствор катамина имеет рН 6,5-7,0; бесцветный или желтоватого оттенка. Обладает широким спектром подавляющего действия (на грибы, бактерии, водоросли). В эксперименте применяли 0,1%, 0,5%, 1,0% водные растворы. ТУ 9392-003-48482528-99.



2. Бипиридин – , (C₁₀H₈N₂) - бесцветное вещество, растворимое в органических растворителях, воде. 2-й класс опасности по перечню ГН 2.2.5.686.-98 [171]. В эксперименте применяли только для получения сравнительной оценки подавляющего эффекта.

3. В эксперименте использованы препараты наночастиц металлического серебра «AgБион-1» «AgБион-2», «AgБион-3», выпускаемые Институтом нанотехнологий международного фонда конверсии (ТУ для «AgБион-1»

«AgБион-2» в Приложении 1). Препарат представляет собой водную дисперсию наночастиц средним размером 10-12 нм, объёмной концентрацией (по серебру) 0,27 мг/мл, стабилизированную ПАВ диоктилсульфосукцинатом натрия (разрешённая к применению в РФ пищевая добавка E480) в концентрации 0,04 моль/л. По внешнему виду препарат является жидкостью бурого цвета (на спектре поглощения в видимой области $\lambda_{\max}=423$ нм), пенящейся при встряхивании. Дисперсия наночастиц стабильна, по данным изготовителя, в течение 24 месяцев от даты изготовления. Электронная микрофотография наночастиц препарата «AgБион-2» приведена на Рисунок 2.1. Гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам приведена на Рисунок 2.2. Препарат «AgБион-3» представлял собой тоже металлическое серебро, стабилизированное диоктилсульфосукцинатом натрия, диспергированное в растворе вода:спирт = 1:1 (см. Таблицу 2.2).

Препарат используемого в качестве носителя ПАВ диоктилсульфосукцината натрия квалификации ч.д.а. был также представлен Институтом нанотехнологий международного фонда конверсии.

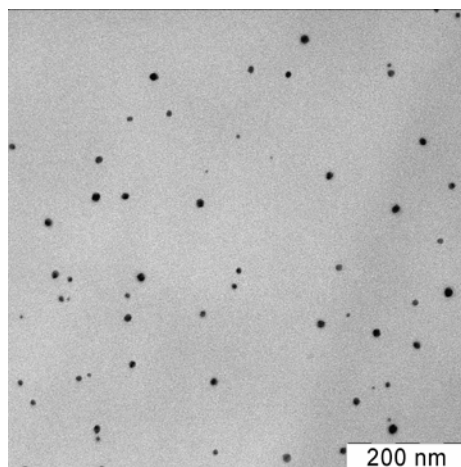


Рисунок 2.1 – Плотность распределения и размеры наночастиц металлического серебра в препарате «AgБион-2», электронная микрофотография

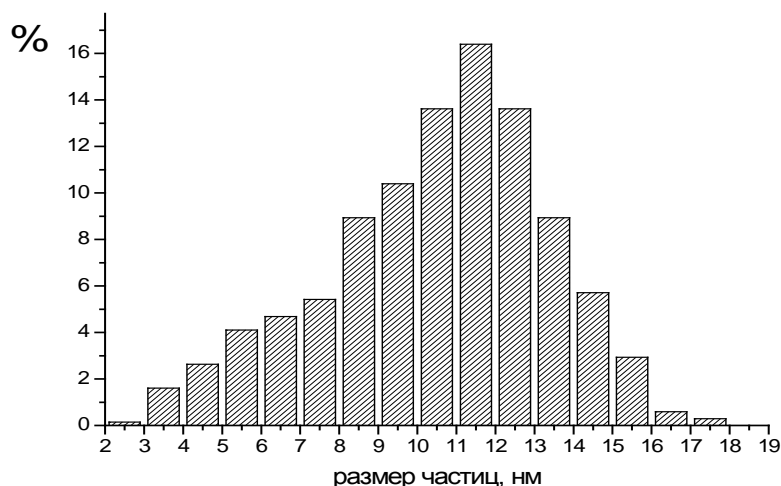


Рисунок 2.2 – Процентное содержание наночастиц серебра разного размера в препарате «AgБион-2»

Дополнительно были протестированы коллоидные растворы наночастиц меди (два варианта) и железа. Эти препараты также были получены Институтом нанотехнологий международного фонда конверсии.

Таблица 2.2

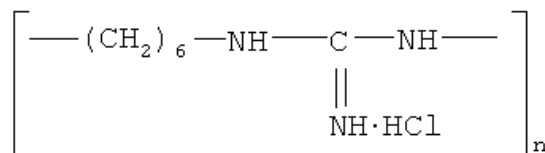
Состав тестируемых коллоидных растворов

Название фунгицида	Массовая доля, (%)	Содержание ПАВ (%)	Растворитель, содержание (%)
AgБион 1	Ag - 0,045	2,10	изооктан - 97,855
AgБион 2	Ag - 0,045	2,10	вода - 97,855
AgБион 3	Ag - 0,045	2,10	вода:спирт = 1:1 - 97,855
Cu(pure)*	Cu - 0,040	2,10	изооктан - 97,86
Cu(titr)	Cu - 0,040	2,10	изооктан - 97,86
Fe	Fe - 0,040	2,10	изооктан - 97,86

* Cu(pure)* и Cu(titr) отличаются друг от друга способом получения.

Из исходных коллоидных растворов готовили разные концентрации фунгицидов путем разведения соответствующим растворителем: 1,0, 0,5, 0,1 и 0,01% .

4. ПГМГ-Cl - полигексаметиленгуанидин гидрохлорид. По ГОСТ 12.01.007-76 [107] препарат относится к 3 классу умеренно опасных веществ при введении в желудок и к 4 классу малоопасных веществ при нанесении на кожу.



В эксперименте применяли водные растворы, приготовленные из 25 %-ного концентрата.

5. Красители для текстиля: экспериментальные партии были синтезированы на кафедре Органической химии МГУДТ.

2.3 Тест-культуры микроорганизмов

Выбор тест-культур микроорганизмов был продиктован следующими критериями: а) культуры грибов должны находиться в списке тест-культур, определенных российскими ГОСТами для разных видов тканей; б) тестируемые микроорганизмы были ранее выделены с поврежденных текстильных и бумажных материалов; в) культуральные и морфологические признаки должны быть удобными для анализа и фиксирования изменений под действием фунгицидных препаратов.

В качестве тест-культур использовали плесневые грибы из лабораторной коллекции сектора биологического контроля РГАНТД, выделенные ранее с волокнистых хлопчатобумажных материалов:

Aspergillus flavus Link,

Aspergillus niger Tiegh,

Chaetomium globosum Kunze,

Paecilomyces variotii Bainier,

Penicillium brevicompactum Dierckx,

Penicillium cyclopium Westling (= *Penicillium aurantiogriseum* Dierckx),

Penicillium funiculosum (= *Talaromyces funiculosus*) (Thom) Samson,
Yilmaz, Frisvad et Seifert,
Penicillium chrysogenum Thom,
Penicillium verrucosum var. *cyclopium* (Westling) Samson, Stolk & Hadlok
(= *Penicillium aurantiogriseum* Dierckx),
Ulocladium atrum Preuss (= *Alternaria atra*) (Preuss) Woudenb. & Crous.

2.4 Методы нанесения препаратов на образцы (крашение, пропитка, стирка)

Образцы ткани обрабатывали препаратами биоцидов методом погружения на 10 мин. (модуль ванны 50) и методом орошения (до полного насыщения, 1,5-2,0 мл/дм²) и выдерживали их два месяца в комнатных условиях.

Крашение образцов волокнистых материалов различными красителями проводили по традиционной методике (ГОСТ 7925-75) [172, 173].

В некоторых экспериментах выкраски подвергали стиркам по ГОСТу 9733.4-83 [174] в ванне с моющим раствором, содержащим 5 г мыла на 1 л воды, 30 минут при 40 °С с последующей промывкой в проточной воде.

2.5 Методы оценки фунгицидной активности (ФА)

Для получения полной информации о фунгицидной активности препарата, предназначенного для защиты материалов, следует предварительно испытать фунгицидное действие чистого препарата при прямом контакте с тест-культурами. После этого вещества, показавшие эффект подавления развития грибов, необходимо нанести на образцы материалов для повторного тестирования. Все эксперименты по тестированию препаратов и образцов материалов проводили на питательной среде Чапека-Докса [175]. Питательная среда Чапека-Докса рекомендована для испытаний устойчивости препаратов и материалов к микроорганизмам многими отечественными и зарубежными стандартами [159, 161, 162, 163, 176].

2.5.1 Метод определения ФА на жидких средах

На жидких средах можно тестировать препараты спирто- и водорастворимые, или вещества, образующие хорошую суспензию или коллоиды.

Для проведения тестирования в микробиологические пробирки наливали жидкие (без агара-агара) питательные среды (5 мл), автоклавировали их при 121⁰С 45 мин, добавляли тестируемый препарат в необходимой концентрации с соблюдением правил асептики. После этого в пробирки вносили 0,2 мл посевного материала: суспензию спор тест-культур плотностью 10⁶ в 1 мл.

В заранее приготовленные пробирки с жидкой питательной средой Чапека (2 мл) были добавлены растворы красителей (0.5 мл) с таким расчетом, чтобы их конечная концентрация была 0.1 и 0.01 % от всего объема жидкости в пробирках. (При приготовлении среды Чапека учитывали последующие разведения красителями и суспензией тест-культур.) После этого в пробирки вносили 0.5 мл суспензии спор тест-культур двухнедельного возраста

Контролем служили тест-культуры, выращенные в таких же условиях, но без добавления ингибиторов роста. На пятые сутки оценивали характер роста грибов по 6-бальной шкале в соответствии с процентными показателями торможения роста.

2.5.2 Метод определения скорости роста на твердых средах

В стерильные чашки Петри разливали питательную среду Чапека с заранее внесенным испытуемым веществом. Для первой серии опытов была выбрана концентрация вещества 0,1 %. Известен ряд биоцидов, оказывающих подавляющее действие на рост микромицетов именно в концентрации 0,1%, в связи с этим целесообразно подыскивать новые биоциды, эффективные в такой же или меньшей концентрации. Стерилизацию сред проводили после добавления веществ. На питательные среды уколom в центр вносили тест-культуры и в течение 10 дней измеряли линейный рост (диаметр) колоний грибов [165]; сравнивали с диаметром колоний в контрольных чашках Петри на стандартной

среде Чапека без добавления тестируемых препаратов. Каждое соединение испытывали в трех повторностях.

Для количественной оценки степени замедления радиального роста колоний использовали уравнение Эббота [177, 178]:

$$T = [(D_k - D_o) / D_k] \times 100\% , \text{ где}$$

D_k – диаметр колонии в контроле,

D_o - диаметр колонии в опыте,

T – торможение (в процентах) радиального роста колоний микромицетов при добавлении в питательную среду веществ, подавляющих рост.

2.5.3 Диско-диффузионный метод

Диско-диффузионный метод или метод «дисков» удобно применять, когда испытуемое вещество нерастворимо в воде, т.е. его нельзя просто добавить в жидкую или твердую (водную) питательную среду. Нерастворимое в воде вещество растворяют в органическом растворителе, смачивают бумажные диски методом погружения и высушивают их на воздухе. Для смачивания дисков готовят разные концентрации испытуемого препарата. Для контроля влияния самого растворителя на тест-культуры обязательно несколько дисков обрабатывают растворителем. Для приготовления дисков с нанесенными препаратами можно сначала обработать большие листы бумаги, а после высушивания нарезать диски. Обычно удобно использовать диски диаметром 5-7 мм, в некоторых случаях до 1 см.

Подготовленные таким образом диски раскладывают в чашки Петри. Заранее в питательную среду вносят культуры плесневых грибов в виде водной суспензии спор. Суспензию спор 10^6 КОЕ на 1 мл (эквивалент стандарта мутности 0.5 по McFarland), наносят в количестве 0,2 мл на чашку Петри и распределяют шпателем по поверхности за 1-2 часа до размещения дисков [179].

В течение нескольких дней (3-7 суток) необходимо наблюдать развитие тест-культур на обработанных дисках и вокруг них. По характеру роста и зоне

подавления роста можно оценить фунгицидную активность препарата, нанесенного на бумажный диск. Степень обрастания обработанного диска (материала) оценивают по 6-бальной шкале.

2.5.4 Метод «агаровых сеток»

Этот метод определения устойчивости тканей к плесневому заражению разработан в ИНМИ АН БССР [180], и применяется многими исследователями. Он позволяет имитировать загрязнения материала, находящегося в благоприятных для развития микроскопических грибов условиях и, кроме того, дает возможность быстро (в течение 2-3 суток) определить биостойкость образцов.

Порядок действий при выборе этого метода следующий. Образец ткани в течение 20 минут стерилизуют в УФ лучах с обеих сторон и помещают в центр чашки Петри на «голодный агар» с 2%-ным содержанием сахарозы¹. «Голодный агар» используют в качестве увлажняющего компонента, так как в чашке Петри необходимо создать достаточно высокий уровень влажности. Затем на образец ткани наносят «агаровую сетку» со спорами грибов. Через равные промежутки времени с образца снимают одну-две ячейки агара со спорами и затем под микроскопом подсчитывают проросшие споры и отмечают характер их ветвления.

Для этого метода были выбраны плесневые грибы *Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*, как часто встречающиеся на тканях и очень удобные для микроскопирования.

Количественно оценить степень биостойкости материалов можно путем сравнения скорости и характера роста грибов на опытных образцах и на питательной среде в контроле (например, на неокрашенных образцах). Для этого применяют формулу

¹ В стандартные питательные среды для культивирования микромицетов добавляют 3% сахарозы. Снижение содержания источника углерода приближает условия испытаний к реальным условиям эксплуатации, когда в поверхностных загрязнениях содержится недостаточное для активного роста органических веществ.

$$K = L_k/L_o,$$

где K – коэффициент замедления роста;

L_k - длительность (час) развития спор до момента появления стадии ветвления в контроле;

L_o – то же, на опытных образцах.

Если K принимает значения в пределах $0;1$, то мы имеем дело с эффектом подавления роста; если коэффициент K больше 1, это означает стимуляцию роста тест-культуры на испытуемом образце [181]. Очевидно, что чем ниже K , тем сильнее выражены биоцидные свойства образцов. При полном отсутствии прорастания спор в опытных образцах, т.е. при абсолютном ингибировании метаболизма тест-культуры, $K \rightarrow 0$.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АНТИМИКРОБНОЙ ЗАЩИТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛОТЕН МУЗЕЙНЫХ УВЛАЖНИТЕЛЕЙ

С конца 90-х годов прошлого века в музейной практике стали широко применять увлажнители воздуха для поддержания требуемого микроклимата, в частности относительной влажности воздуха.

Принцип увлажнения воздуха заключается в следующем. В желоб, расположенный по периметру верхней части пластикового корпуса прибора насосом принудительно подается вода, которая через небольшие отверстия в желобе стекает вниз по специальному многослойному сетчатому бумажному полотну (Рисунок 3.1- 3.2).

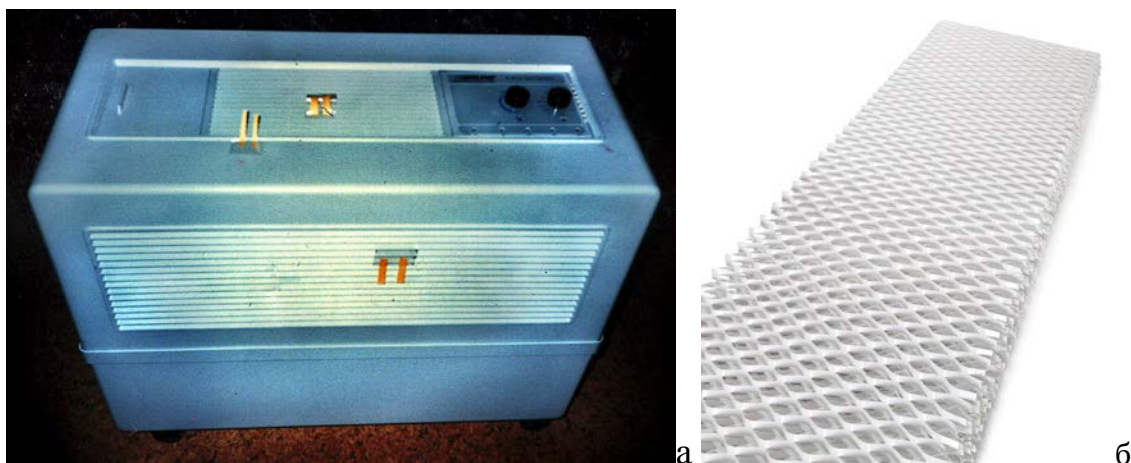


Рисунок 3.1 – Корпус музейного увлажнителя (а) и внешний вид внутреннего целлюлозного многослойного сетчатого полотна (б)



Рисунок 3.2 – Музейный увлажнитель в разобранном виде: ванна с водой, и внутренняя рама-держатель бумажного полотна

Установленный внутри увлажнителя вентилятор продувает через мокрое полотно воздух наружу в помещение. Увлажненный таким образом воздух повышает относительную влажность воздуха помещения.

В одном крупном музее федерального значения были приобретены такие увлажнители. За две недели работы целлюлозные полотна покрывались черными налетами, а еще через две все полотно сетчатого полотна превращалось в черную слизь и сползало с креплений на дно увлажнителя. Для предотвращения такого быстрого заражения и биологического разложения целлюлозного материала фирмы-производители снабжали приборы тремя запаянными пакетиками с дезраствором фунгицидного, бактерицидного и альгицидного действия. Состав раствора оставался коммерческой тайной. Один пакетик продлевал жизнь целлюлозного фильтра на две недели. Кроме того, добавление этого дезраствора в увлажнитель сильно сдвигало рН выдуваемого воздуха в щелочную сторону (8,5 – 9,0). В качестве запасных музеем было закуплено 10 полотен, которых, как получалось из опыта эксплуатации, могло хватить меньше, чем на год.

Так возникла задача придать биостойкость этим полотнам, чтобы продлить срок эксплуатации на максимально возможное время и не допустить распространения клеток микроорганизмов с зараженных полотен по помещениям музея.

Для этого сначала была изучена микрофлора, развивающаяся на целлюлозных фильтрах в условиях постоянного увлажнения, потом было проверено биоцидное действие полисепта на этих культурах, далее были сделаны экспериментальные образцы с подшитым к целлюлозе биоцидом. По окончании экспериментальных работ все полотна были обработаны по предложенной схеме.

1) Микрофлора, выделенная с целлюлозных фильтров в условиях постоянного увлажнения (в скобках приведены названия по современной международной номенклатуре):

Aspergillus niger Tiegh.

Alternaria tenuis Nees (= *Alternaria alternata*) (Fr.) Keissl.

Aureobasidium pullulans (de Bary et Löwenthal) G. Arnaud

Penicillium chrysogenum Thom

Penicillium verrucosum var. *cyclopium* (Westling) Samson, Stolk & Hadlok (= *Penicillium aurantiogriseum* Dierckx)

Stachybotrys chartarum (Ehrenb.) S. Hughes

Ulocladium atrum Preuss (= *Alternaria atra*) (Preuss) Woudenb. & Crous

Доминирующими видами были *Aspergillus niger*, *Aureobasidium pullulans* и *Stachybotrys chartarum*, *Penicillium verrucosum* var. *cyclopium*. Именно на этих грибах были проведены дальнейшие эксперименты.

Методом определения линейной скорости роста была определена биоцидная активность полисепта в отношении этих грибов. Биоцидное действие полисепта сравнивали с таковым катамина по отношению к тем же грибам (таблица 3.1.). Контролем служили тест-культуры, выросшие на среде Чапека без добавления каких-либо препаратов. Все эксперименты выполняли в трех повторностях.

Таблица 3.1

Процент торможения роста тест-культур в присутствии препаратов

Препарат	ПГМГ-Cl			Катамин		
	1	0,5	0,1	1	0,5	0,1
<i>Aspergillus niger</i>	100	80	30	90	80	50
<i>Aureobasidium pullulans</i>	100	80	30	100	80	80
<i>Stachybotrys chartarum</i>	100	80	30	100	80	70
<i>Penicillium verrucosum</i> var. <i>cyclopium</i>	100	80	30	100	80	80

По данным таблицы видно, что все тест-культуры снижают скорость роста в присутствии полисепта и полностью прекращают рост при концентрации полисепта 1%. Биоцидные свойства катамина в концентрации 0,1 % оказались

немного сильнее, чем у полисепта. А в концентрации 1% - для одной культуры *Aspergillus niger*, наоборот, катамин оказался слабее.

Поскольку водорастворимый полисепт оказался хорошим фунгицидом, то была предпринята попытка закрепить его на целлюлозном волокне. Ранее были получены положительные результаты по закреплению ПГМГ-Cl на шерстяном волокне с помощью эпоксидных соединений и формальдегидсодержащего сшивающего агента [115, 182]. Этот метод позволил существенно повысить биостойкость технического сукна бумагоделательных машин при постоянно влажных условиях.

В нашем случае была применена реакция поперечного сшивания ПГМГ-Cl с участием эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии щелочи [183, 184]. ЭХГ – высокореакционное эпоксидное соединение, особенностью которого является возможность образования вторичной эпоксидной группы в результате процесса дегидрохлорирования (схема 3.1.). В качестве дегидрохлорирующего агента была использована щелочь KOH.

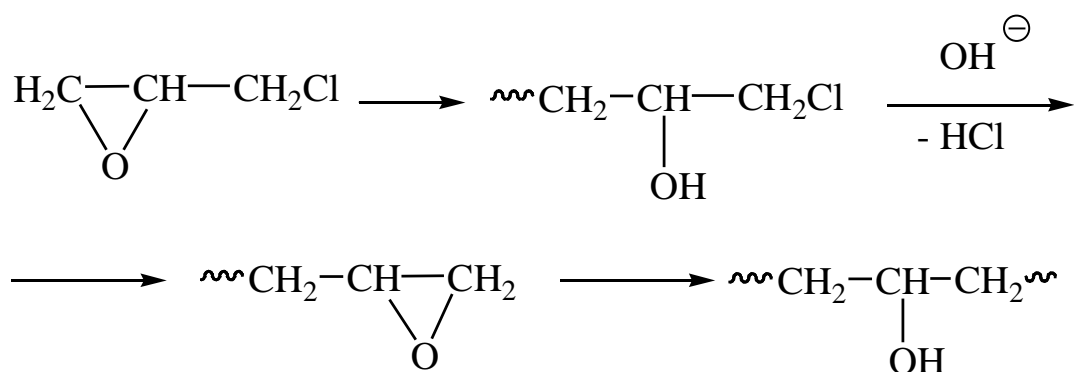


Схема 3.1 Реакция образования вторичной эпоксидной группы в результате процесса дегидрохлорирования

Последовательное оксиалкилирование гуанидиновых групп (по схеме 3.2.) позволяет из линейного полимера получить пространственно разветвленный сополимер [185].

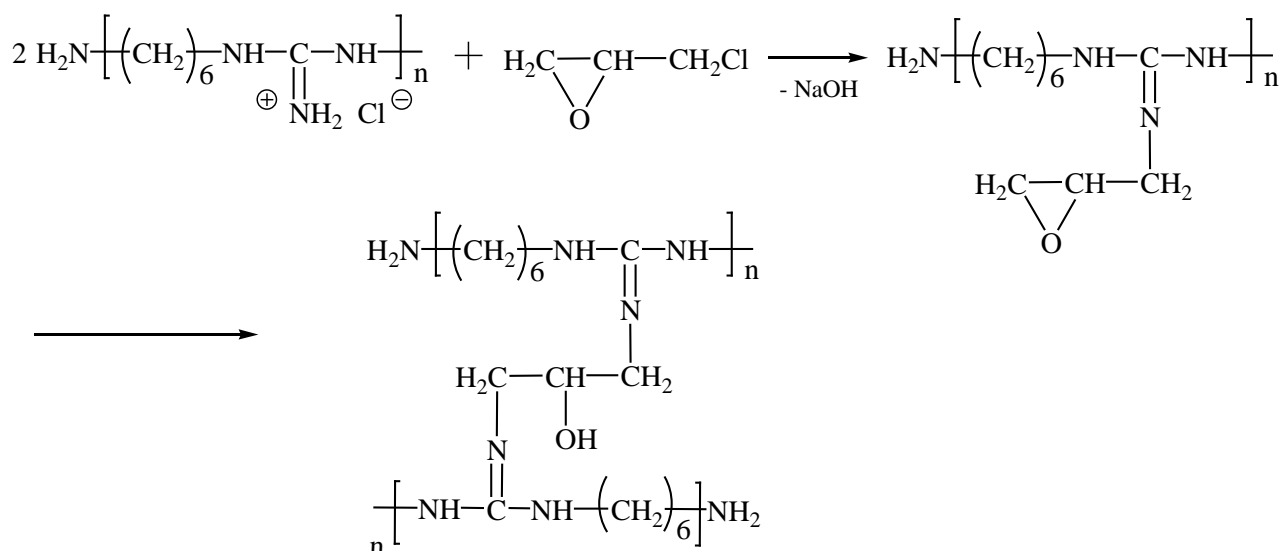


Схема 3.2 Реакция получения пространственно разветвленного сополимера

В ходе этой реакции образуется соединение, имеющее свойства анионообменных смол и обладающее биоцидным действием. Полученный таким образом разветвленный сополимер при определенных условиях закрепляется на целлюлозном волокне. Прочная ковалентная связь образуется между атомами кислорода гидроксигруппы целлюлозы (Рисунок 3.3) и атомом углерода эпокси группы сополимера (Рисунок 3.4).

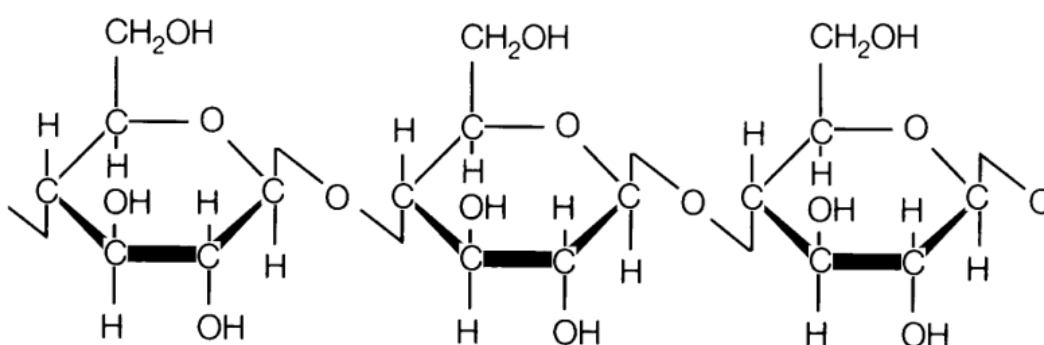


Рисунок 3.3 – Фрагмент молекулы целлюлозы со множеством гидроксигрупп

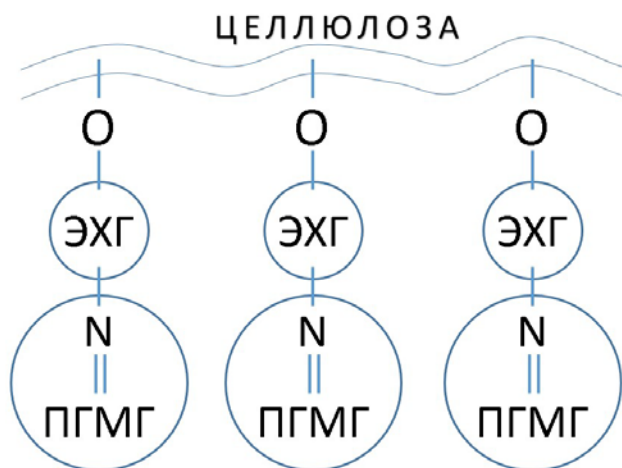


Рисунок 3.4 – Схематичное изображение закрепления на волокне целлюлозы
ПГМГ-Cl через ЭХГ мостик

На модельных образцах были отработаны условия проведения реакции пришивания биоцида к волокну. За основу была принята методика, разработанная П.А. Гембицким [185].

В модульную ванну с водным раствором полисепта погружали образцы целлюлозных фильтров, подогревали на водяной бане до 60⁰С, добавляли эквимольные количества щелочи и эпихлоргидрина. Выдерживали образцы в течение 10, 30, 60 мин. Раствор полисепта готовили в концентрации 5 и 10 % от веса образцов (целлюлозы). По окончании обработки образцы промывали теплой водой (40⁰С), и проверяли в промывочном растворе рН и остаточные количества ЭХГ по реакции на эпоксицикл с натрия нитропруссидом (реакция с нитрозопентациано (II) ферратом натрия = натрий нитрозилпентациано-феррат) [102]. Отсутствие реакции свидетельствовало об отсутствии ЭХГ, т.е., о его полном включении в реакцию сополимеризации. Затем образцы подсушивали на воздухе.

Для оценки приобретенной биостойкости образцы искусственно заражали суспензией спор тест-культур, помещали во влажную камеру и каждые сутки в течение 2-х недель отмечали степень обрастания по 6-бальной шкале. Контролем служили не обработанные образцы целлюлозных фильтров. Первые признаки

роста грибов появились на 10-е сутки на некоторых образцах. За последующие 5 суток дальнейшего развития грибов не наблюдали. Результаты эксперимента на 14-е сутки приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Фунгицидная активность модельных образцов в зависимости от времени обработки и концентрации полисепта

Концентрация, %	Время обработки, мин.	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aureobasidium pullulans</i>	<i>Stachibotrys chartarum</i>	<i>Penicillium verrucosum var. cyclopium</i>
5	10	3	3	3	3
	30	2	2	2	2
	60	0 (1)*	0 (2)*	0 (2)*	0 (1)*
10	10	0 (1)*	0 (1)*	0 (1)*	0 (1)*
	30	0 (1)*	0 (1)*	0 (1)*	0 (1)*
	60	0 (1)*	0 (1)*	0 (1)*	0 (1)*
0	–	5	5	5	5

* Все значения «0» соответствуют отсутствию роста грибов на верхних слоях многослойных полотен. Однако, на срединном слое были отмечены незначительные очаги развития микроорганизмов (1-2 балла).

При концентрации полисепта 10% рост всех тест-культур был полностью подавлен на верхних слоях и частично на срединном слое.

По всей вероятности, срединный слой оказывался менее защищенным потому, что на поверхности многослойного бумажного фильтра образовывался барьер из гелеобразного сополимера, что затрудняло проникновение реагентов к срединному слою.

Для того чтобы этого избежать в дальнейшем, было принято решение модифицировать технологию прививки биоцида, используя постепенное (медленное) добавление реагентов в модульную ванну при постоянном и интенсивном перемешивании. Время обработки было увеличено до 3-х часов. В

течение 2,5 часов небольшими порциями добавляли реакционные компоненты. По окончании добавления реагентов перемешивание продолжали в течение 30 минут. Температура реакции осталась прежней – 60°C. Концентрацию полисепта выбрали 5%, так как согласно таблице 3.2. это значение соответствовало минимальной ингибирующей концентрации (МИК). Промывку, проверку на ЭХГ и высушивание проводили без изменений. Эффективность обработки образцов фильтра оценивали тем же способом. Результаты представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Фунгицидная активность модельных образцов при модифицированном способе привики полисепта

Концентрация, %	Время обработки, час	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aureobasidium pullulans</i>	<i>Stachibotrys chartarum</i>	<i>Penicillium verrucosum</i> var. <i>cyclopium</i>
5	3	0	0	0	0
0	–	5	5	5	5

По данным таблицы видно, что подобранный режим обработки обеспечил полное подавление роста тест-культур, даже в срединном слое.

На следующем этапе необходимо было сконструировать модульную ванну для обработки десяти целлюлозных сетчатых полотен для музейных увлажнителей (Рисунок 3.4). Для этого был приспособлен большой эмалированный бак (1) на 100 л, куда была помещена специально сконструированная пластиковая мешалка (2) с ручкой. Внутри бака укладывали свернутые в рулоны полотна увлажнителя (3), заполняли бак раствором полисепта (ПГМГ-С1). Подогрев бака осуществляли на электроплите (t). Из двух сосудов, закрепленных на штативе (4) в бак через капельницу подавали щелочь (КОН) и эпихлоргидрин (ЭХГ). Полотно фильтров при этом скручивали в трубу.

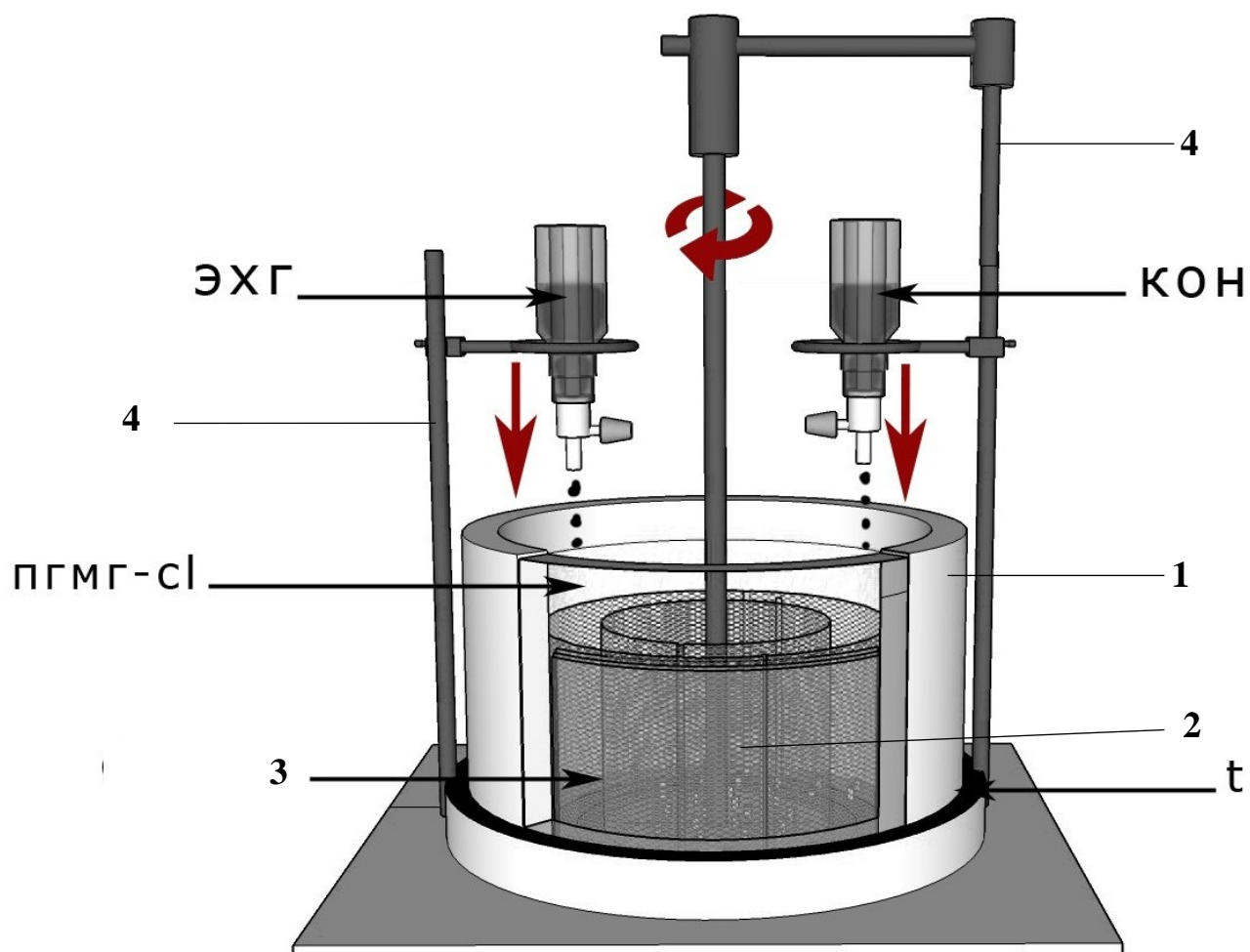


Рисунок 3.3 – Схема установки для проведения реакции сополимеризации и закрепления биоцида на волокне.

Технологию прививки полисепта к целлюлозе многослойных фильтров соблюдали ту же, что была отработана на модельных образцах.

После обработки и высушивания все полотна для увлажнителей были переданы в музей. Три полотна сразу же были установлены в увлажнители. В течение двух лет заменять полотна в увлажнителях не пришлось. Микроорганизмы на фильтрах не развивались. Цвет за два года изменился:

полотна стали грязно-серыми вследствие оседания на них атмосферных загрязнений.



Рисунок 3.4 – Фильтры после прививки биоцида через год эксплуатации и до биоцидной защиты (рядом с музейным увлажнителем)

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных работ была разработана технология антимикробной обработки нетканого полотна музейных увлажнителей, постоянно находящихся в мокром состоянии. Были подобраны режимы проведения реакции присоединения ПГМГ-гидрохлорида к целлюлозному волокну. Благодаря этому была обеспечена антимикробная защита целлюлозных полотен для музейных увлажнителей (Рисунок 3.4). При этом срок их эксплуатации увеличился более, чем в 20 раз. Задача по приданию биостойкости фильтрам, используемых в музейных увлажнителях, была выполнена.

Технологию антимикробной обработки нетканого целлюлозного полотна ПГМГ-гидрохлоридом можно рекомендовать для более широкого применения в музейной практике.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ С ФУНГИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Как уже было отмечено в обзоре литературы биоцидную отделку текстильных материалов, как правило, проводят в конце технологического цикла, обрабатывая материал в ванне антимикробным препаратом. Биоцид, нанесенный путем пропитки без образования прочной связи, постепенно вымывается. Для тканей бытового назначения известно, что после приблизительно десяти стирок устойчивость материала к микробной атаке, как правило, утрачивается полностью [186]. Однако, если между биоцидом и волокном образуется химическая связь, то устойчивость материалов к микробной атаке значительно возрастает [42].

Процесс крашения обычно связан с закреплением красителя на волокне с помощью устойчивых химических связей. Поэтому большой интерес представляют красители с биоцидными свойствами, которые можно использовать одновременно для колорирования и антимикробной обработки волокнистых материалов.

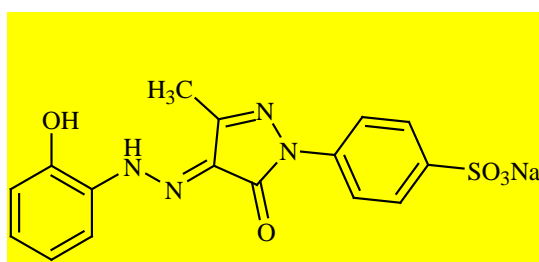
Следует отметить, что совмещение процесса колорирования и биоцидной отделки упрощает технологический процесс облагораживания текстильного материала, повышает экономичность и экологичность процесса. Ниже приведены серии экспериментов по выявлению фунгицидной активности разных классов красителей.

4.1 Обработка тканей солями металлов и красителями с хелатообразующими группами

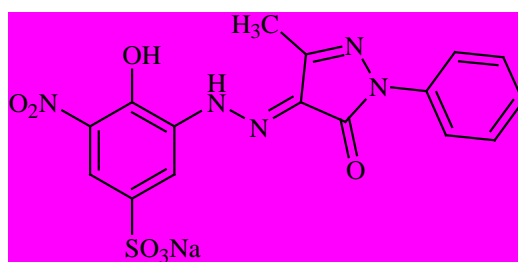
Известно, что обработка тканей из синтетических волокон солями металлов приводит к улучшению их потребительских свойств: снижению электризуемости и повышению капиллярности и гигроскопичности [187, 188]. Кроме того, включение обработки тканей солями металлов в процесс крашения позволяет увеличить окрашиваемость за счет реакции комплексообразования между металлами и функциональными группами красителя.

Экспериментальные исследования, приведенные ниже, позволяют выяснить, как влияет на фунгицидные свойства тканей обработка солями металлов, а также последовательность обработки солями и красителями.

Для этого были выбраны два пиразолсодержащих красителя, проявившие фунгицидные свойства и имеющие в составе молекулы функциональные группы, расположение которых обеспечивает наиболее эффективное образование комплексов с ионами металлов [189,190].



Краситель Кр.1



Краситель Кр.2

Этими соединениями были окрашены образцы капронового волокна по стандартной методике (см. гл. Методы). Обработку ткани солями металлов до крашения или после крашения проводили по следующей схеме: образцы вымачивали в 0,5-молярном растворе соли в течение 5 минут при 20⁰С, отжимали на плюсовке, нагревали до 110⁰С, промывали и сушили.

В качестве растворов солей использовали хлориды кальция (s-группа), кобальта, никеля, меди (d-группа), алюминия и хрома (p-группа).

Таким образом, для определения устойчивости к заражению плесневыми грибами, было подготовлено 4 варианта образцов, различающихся разной технологической отделкой:

- обработанные солями металлов (6 солей),
- окрашенные двумя красителями,
- окрашенные и потом обработанные солями,
- обработанные солями и потом окрашенные.

Биостойкость образцов (не обработанных, обработанных только солями, только окрашенных и окрашенных с солями) оценивали методом агаровых сеток

на двух тест-культурах *Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*. Результаты испытаний отражены на графиках (Рисунки 4.1 и 4.2).

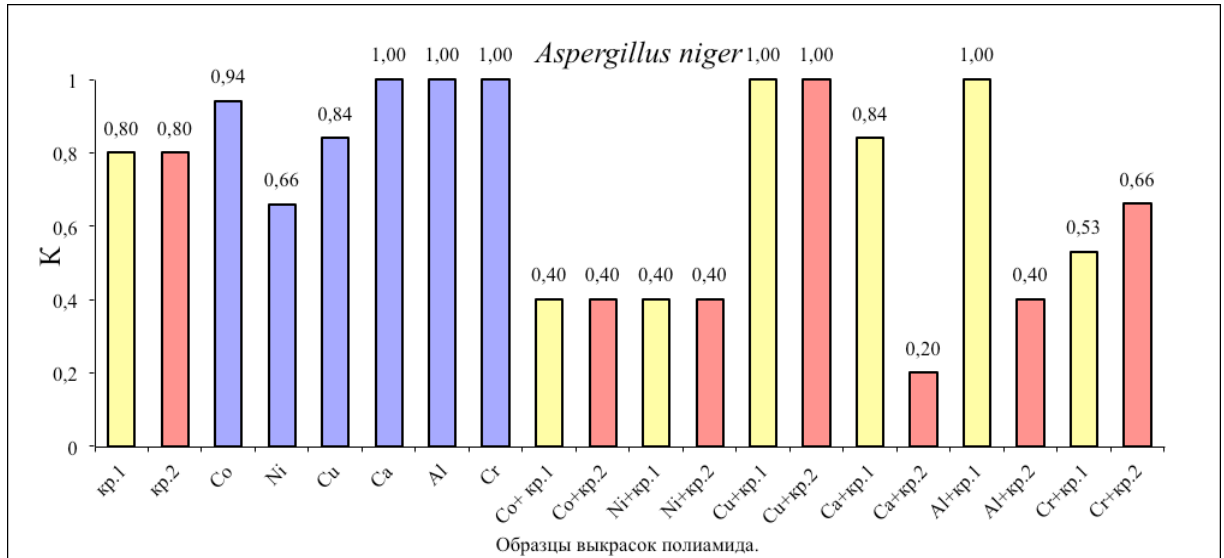


Рисунок 4.1 – Коэффициент торможения роста *Aspergillus niger* на образцах капрона (окрашенных; обработанных солями металлов; сначала окрашенных и потом обработанных солями)

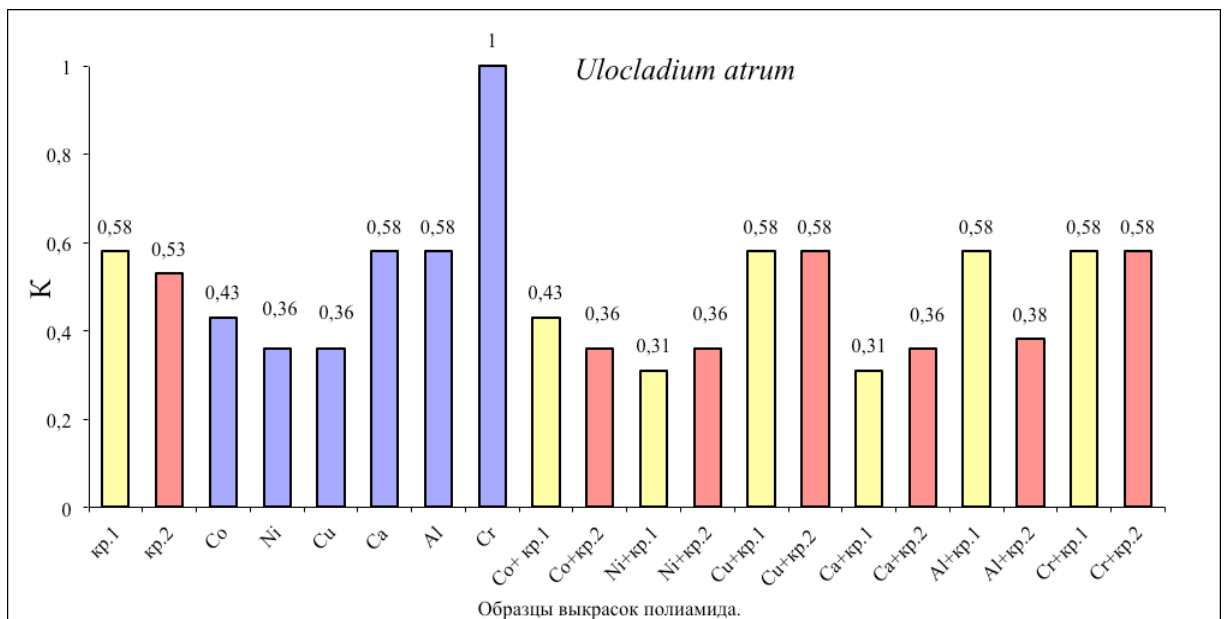


Рисунок 4.2 – Коэффициент торможения роста *Ulocladium atrum* на образцах капрона (окрашенных; обработанных солями металлов; сначала окрашенных и потом обработанных солями)

На графиках синим цветом изображены результаты испытаний образцов, обработанных только растворами солей. А желтым и розовым цветом – образцы, окрашенные Кр.1 и Кр.2 соответственно и обработанные растворами солей после крашения.

По отношению к тест-культуре *Aspergillus niger* образцы, окрашенные красителями Кр.1 и Кр.2, проявляют слабую фунгицидную активность (0,80). Образцы, обработанные только растворами солей, также проявляют слабую активность (0,84-1,00), за исключением обработки хлоридом никеля (0,66). При обработке растворами солей окрашенных образцов устойчивость капрона к заражению *Aspergillus niger* для многих выкрасок повышается. Так, обработанные солями кобальта, никеля и хрома выкраски показывают коэффициент торможения от 0,40 до 0,66, что почти в два раза лучше, чем у выкрасок без солей. Выкраски, обработанные солями меди, теряют устойчивость к заражению (1,00) по сравнению с образцами, окрашенными и не обработанными хлоридом меди. При обработке окрашенных образцов солями кальция и алюминия повышается фунгицидный эффект только в случае красителя Кр.2 – от 0,20 до 0,40.

По отношению к тест-культуре *Ulocladium atrum* сами красители проявляют хорошую фунгицидную активность (0,58 для Кр.1 и 0,53 для Кр.2). Образцы капрона, обработанные только растворами солей, проявляют хорошую фунгистойкость в случае кобальта, никеля и меди (0,36 – 0,43). В случае кальция, алюминия образцы имеют такой же коэффициент, как у окрашенных образцов, а для образцов, обработанных хлоридом хрома, фунгистойкость отсутствует (1,00). При обработке окрашенных образцов растворами солей устойчивость капрона к заражению *Ulocladium atrum* для многих выкрасок повышается, так же, как и по отношению к *Aspergillus niger*. Так, обработанные солями кобальта, никеля и кальция выкраски показывают коэффициент торможения от 0,31 до 0,43. Это лучше, чем у выкрасок без солей. Выкраски, обработанные солями меди и хрома, проявляют такую же устойчивость к заражению, как просто окрашенные образцы, т.е. соли не оказывают влияния. При обработке окрашенных образцов солью

алюминия фунгицидный эффект повышается только в случае красителя Кр.2 – 0,38.

Результаты описанной выше серии экспериментов позволяют утверждать, что **выкраски, обработанные растворами солей кобальта и никеля, становятся более устойчивыми** к заражению *Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*. Обработка выкрасок солями меди никак не влияла на их фунгистойкость. Остальные растворы солей металлов выборочно повышают фунгицидную активность красителей.

Ниже представлены результаты тестирования образцов, **сначала обработанных растворами солей и потом окрашенных**.

На графиках желтым и розовым цветом изображены результаты испытаний образцов, сначала обработанных растворами солей, а потом окрашенными соединениями Кр.1 и Кр.2 соответственно (Рисунок 4.3 и 4.4).

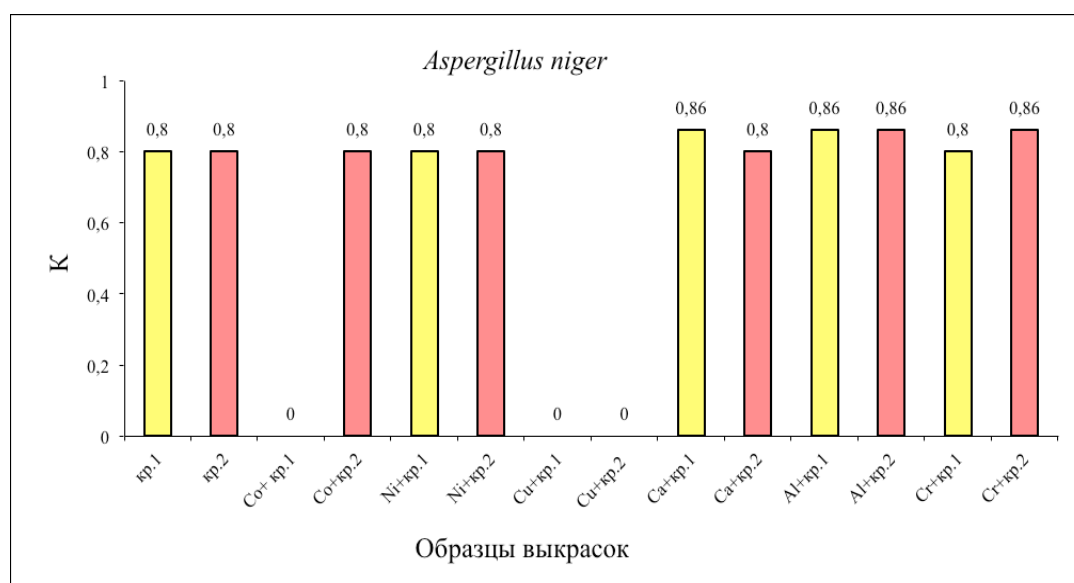


Рисунок 4.3 – Коэффициент торможения роста *Aspergillus niger* на образцах капрона (просто окрашенных; обработанных солями и потом окрашенных)

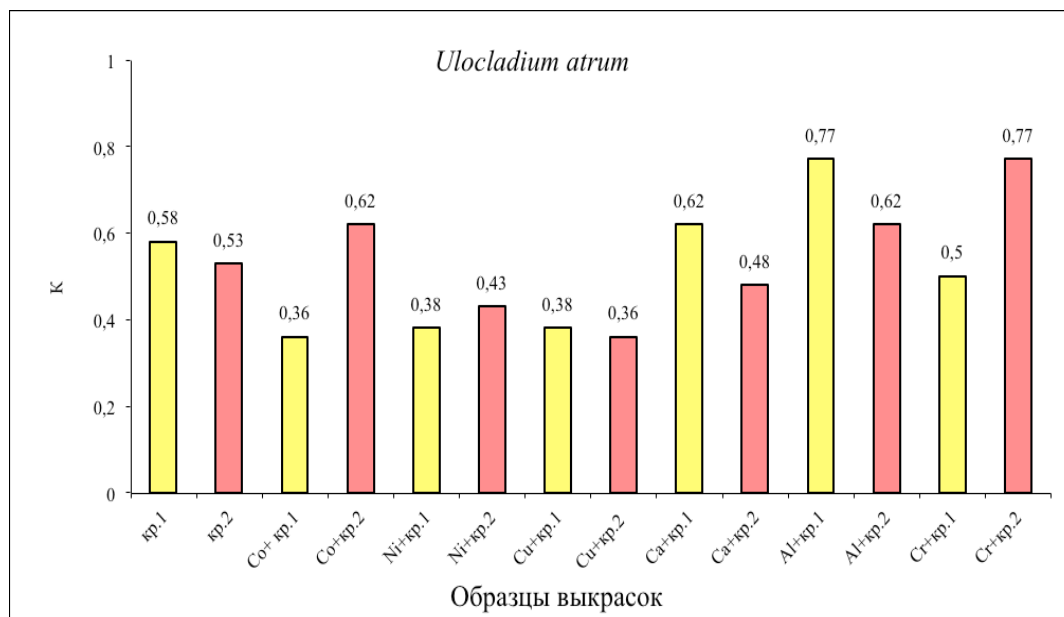


Рисунок 4.4 – Коэффициент торможения роста *Ulocladium atrum* на образцах капрона (просто окрашенных; обработанных солями и потом окрашенных)

Графики показывают, что для *Aspergillus niger* обработка солями до крашения, почти во всех случаях не влияет на устойчивость капрона к заражению. Только в случае комбинирования солей меди с красителями Кр.1 и Кр.2 и комбинирования солей кобальта с красителем Кр.1 мы наблюдаем полное подавление развития *Aspergillus niger* (0,0). Остальные варианты практически не отличались по устойчивости от просто окрашенных образцов (Рисунок 4.3).

По отношению к тест-культуре *Ulocladium atrum* было отмечено существенное подавление развития (0,36-0,38) при использовании солей никеля и меди перед крашением. Только в случае обработки капрона солями кобальта, алюминия и хрома перед крашением ослабляет фунгицидный эффект красителя Кр.2. Обработка солями кальция и алюминия с последующим крашением ослабляет действие красителя Кр.1.

Таким образом, установлено, что в большинстве случаев комбинирование и последовательность крашения и обработки солями разных металлов в технологическом процессе отделки полиамидных тканей оказывает влияние на

фунгицидные свойства. **Соли никеля** больше, чем другие соли, повышают фунгицидный эффект при обработке солями **после** крашения. Эта закономерность отмечена по отношению к двум тест-культурам и двум испытуемым красителям. **Соли меди** повышали устойчивость капрона к заражению наоборот, при обработке солями **до** крашения.

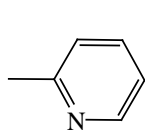
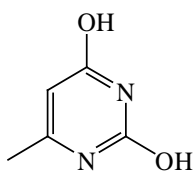
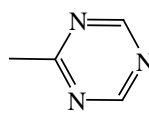
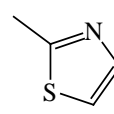
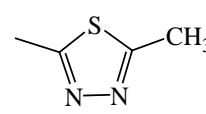
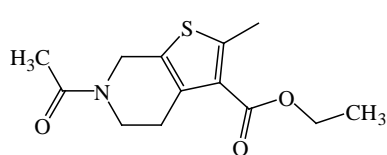
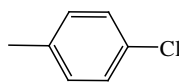
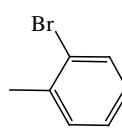
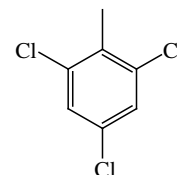
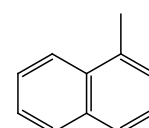
При сравнении двух тест-культур было выявлено, что *Ulocladium atrum* является менее устойчивым, чем *Aspergillus niger* к тестируемым красителям и солям металлов.

До конца понять механизм влияния красителей в сочетании с солями металлов на фунгицидные свойства обработанных образцов капрона не удалось. Однако некоторые предположения получили четкое подтверждение. Так, азокрасители с хелатирующими центрами помимо связывания металлсодержащих солей, могут связывать многие металлзависимые ферменты, участвующие в метаболизме грибов. Например, металлзависимые протеазы дыхательной цепи микроорганизмов теряют свою активность, будучи вовлеченными в процесс комплексообразования. Также процесс комплексообразования может блокировать ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , что в свою очередь повлечет за собой изменение проницаемости клеточной стенки грибов.

Обработка текстильных материалов растворами солей до крашения приводит к повышению окрашиваемости, благодаря увеличению капиллярности [135, 208]. Для красителей с биоцидными свойствами такое технологическое решение приводит в некоторых случаях к повышению устойчивости тканей к микробной атаке, что мы видим на примере тест-культуры *Ulocladium atrum* и солей Cu^{2+} и Ni^{2+} (Рисунок 4.2). Отсутствие усиления фунгицидного эффекта на выкрасках, обработанных солями некоторых металлов, можно объяснить вымываемостью солей при крашении.

Таким образом, в результате проведенных испытаний установлено следующее.

- Использование в технологическом цикле отделки тканей комбинирования процесса крашения и обработки растворами солей повышает устойчивость материала к плесневому заражению.
- Выкраски, обработанные растворами солей кобальта и никеля, становятся более устойчивыми к заражению тест-культур *Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*.
- Объяснить наблюдаемую закономерность можно синергическим действием хелатообразующих групп красителя и солей металлов. Первые связывают жизненно важные микроэлементы грибной клетки, а вторые, помимо способности вызвать у микроорганизмов клеточный стресс, еще и увеличивают количество закрепленного красителя на волокне.

**6****7****8****9****10****11****12****13****14****15**

Наличие в бензольном кольце МФГ гидрокси-групп обуславливает кислотные свойства азосоединения. Поэтому были приготовлены образцы выкрасок шерсти и капрона по методу окрашивания средневыравнивающими кислотными красителями.

Все полученные азосоединения при окрашивании шерстяных и полиамидных образцов ткани придавали им желто-красные цвета разных оттенков.

Затем были проведены работы по изучению влияния молекулярной структуры азосоединений, а именно, расположения функциональных групп в бензольном кольце диазокомпоненты, на свойства полученного продукта [196]. Ниже приведены результаты экспериментальных работ по изучению фунгицидных свойств полученных соединений диско-диффузионным методом (Таблица 4.1).

Таблица 4.1

Фунгицидная активность соединений на основе МФГ

Соединения	Конц. %	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Ulocladium atrum</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
1	1	5	5	4* ⁴	5	2
	0.5	5	4	4*	5	3
	0.1	4	3	4*	5	4
2	1	0	4	1	3*	0
	0.5	1	4	0	4*	0
	0.1	3	4	3*	4*	0
3	1	2	4	3	4	4
	0.5	4	5	4	4	5
	0.1	5	5	4	5	5
4	1	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5
	0.1	5	5	5	5	5
5	1	4	4	3*	5	3
	0.5	4	4	3*	5	3
	0.1	4	4	3*	5	3
6	1	4	5	2	5	3
	0.5	5	5	2	5	3
	0.1	5	5	4	5	5
7	1	5	4	5	5	4
	0.5	5	5	5	5	3
	0.1	4	5	5	5	5
8	1	5	5	2	5	5
	0.5	5	5	3	5	5
	0.1	5	5	4	5	5
9	1	4	4	2	4*	1
	0.5	4	4	3*	4*	2
	0.1	4	3	3*	4*	3

10	1	5	5	5	5	2
	0.5	5	5	5	5	3
	0.1	5	5	5	5	4
11	1	4	4	4	4*	3
	0.5	3	1	4	4*	3
	0.1	3	1	4	4*	3
12	1	3	3	2	4*	1
	0.5	3	2	3*	4*	2
	0.1	3	2	4*	4*	3
13	1	4	5	3*	5	2
	0.5	4	4	3*	5	3
	0.1	4	4	3*	5	3
14	1	5	5	4*	5	2
	0.5	3	5	4*	5	3
	0.1	4	5	4*	5	3
15	1	4	3	3*	4*	1
	0.5	4	3	3*	4*	3
	0.1	4	3	3*	4*	3

5 – развитый мицелий, обильное спороношение;

4 – ограниченный рост мицелия, спороношение подавлено;

3 – подавленный рост мицелия спороношения нет;

2 – паутинистый мицелий спороношения нет;

1 – полное подавление роста мицелия;

0 – полное подавление роста мицелия, образование зоны подавления роста;

* – недоразвитые конидиеносцы при развитии мицелии.

Результаты испытаний фунгицидных свойств азосоединений, представленные в таблице, позволяют выявить некоторые закономерности, связанные со строением молекулы красителя.

Хорошее ингибирующее действие (0-3 балла) по отношению к большому числу тест-культур показали соединения **2, 9, 11, 12, 15**. Тест-культуры *Penicillium chrysogenum* и *Chaetomium globosum* оказались малоустойчивыми почти ко всем синтезированным соединениям. Вещества **3, 4, 7, 10** проявили очень слабую фунгицидную активность. Тест-культура *Ulocladium atrum* отмечена как наиболее

устойчивый вид. Только в присутствии соединений **2**, **9**, **11**, **12**, **15** его развитие несущественно отличалось от контроля (4-5 баллов).

Соединение **2** выделяется самой высокой активностью, по-видимому, вследствие того, что в структуре его молекулы присутствуют хелатирующие фрагменты: ОН-группы в орто, орто'-положениях к азогруппе. Вместе с тем, соединение **3**, также имеющее ОН-группы в орто, орто'-положениях к азогруппе, проявляет меньшую фунгицидную активность. Объяснить это можно тем, что на подвижность электронов в группе ОН в бензольном кольце возможно влияет группа NO₂, находящаяся в пара-положении, а также атом Cl в орто-положении. При замене группы ОН на группу CH₃O происходит снижение хелатирующей способности, и это, в свою очередь, заметно ослабляет фунгицидную активность (например, в случае соединения **1**). Азосоединения **9**, **11** имеют атомы серы в орто-положении к азогруппе, что также влияет на способность к комплексообразованию. Фунгицидная активность этих красителей проявляется по отношению к нескольким тест-культурам.

Результаты, полученные в этой серии экспериментов, подтверждают гипотезу, предложенную в работе [197], согласно которой присутствие в структуре молекулы хелатирующих группировок обуславливает иммобилизацию микроэлементов и металлзависимых ферментов микроорганизмов.

Кроме того, на фунгицидную активность могут оказывать влияние и другие группы радикалов, меняющие свойства азосоединений. Так, например, высокую фунгицидную активность проявило соединение **15**, что связано, скорее всего, с наличием нафтильного радикала, повышающего липофильность молекулы. То есть, у этого соединения повышена способность проникать в клетку через билипидный слой мембраны микроорганизмов.

После завершения тестирования красителей было проведено исследование фунгистойкости образцов шерсти, окрашенных этими соединениями. Результаты испытаний показали снижение фунгицидной активности на 10-15%. Некоторые тест-культуры вообще не реагировали на присутствие окрашенных образцов:

Aspergillus flavus и *Ulocladium atrum*. Наиболее устойчивыми оказались образцы шерсти, окрашенные соединениям **12** – разной концентрации (Рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 – Устойчивость к *Penicillium chrysogenum* образцов шерсти, окрашенных соединением **12**

В результате проведенных серий опытов выявлены следующие закономерности.

- Установлено, что полученные азокрасители проявляют фунгицидную активность относительно плесневых грибов, развивающихся на текстильных материалах.
- Выявлено наличие взаимосвязи строения азосоединения и фунгицидной активности.
- Доступный и дешевый реактив МФГ является перспективным полупродуктом в качестве азосоставляющей азокрасителей и пигментов с фунгицидными свойствами.

Таким образом, использование в технологическом цикле отделки тканей красителей на основе МФГ с фунгицидными группами, является весьма перспективным направлением.

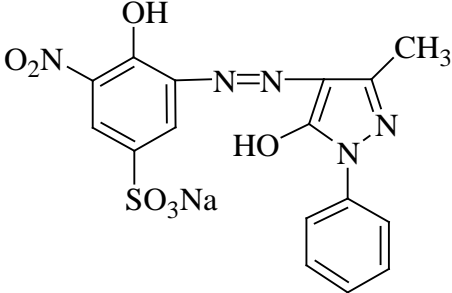
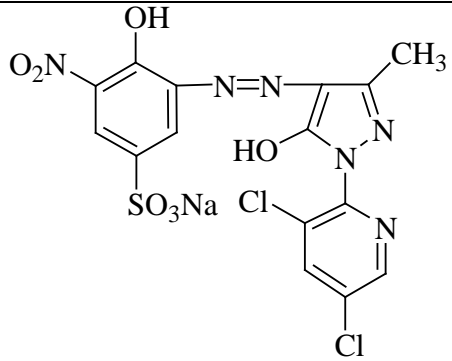
4.3 Гетарилазосоединения в качестве биоцидных красителей

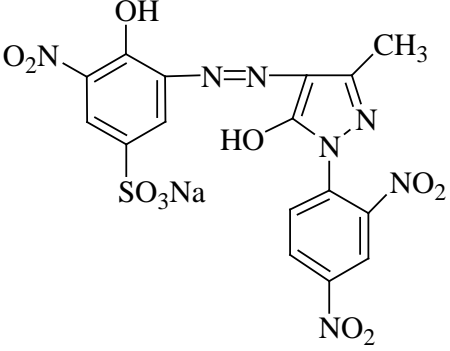
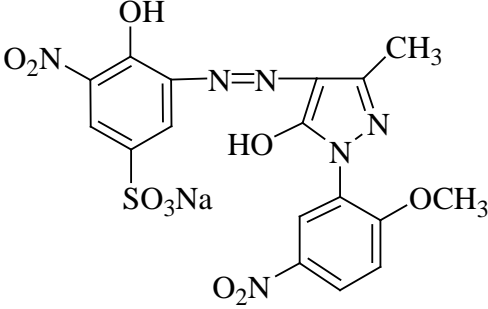
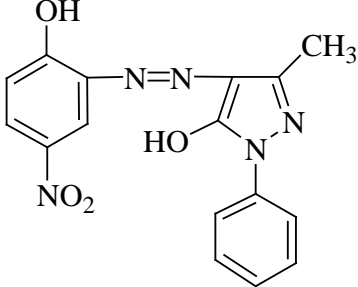
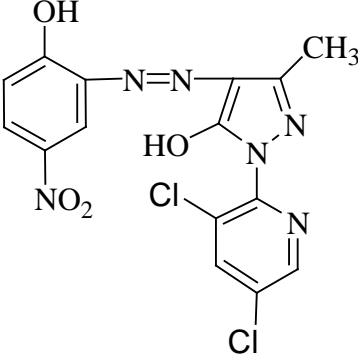
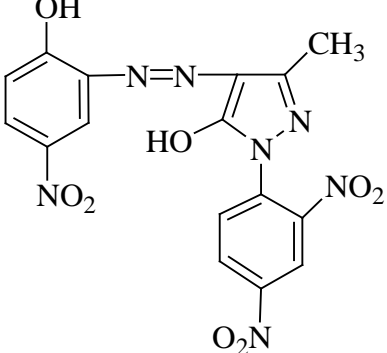
Известно, что красители, содержащие пиразолоновый фрагмент, проявляют фунгицидную активность [189, 198].

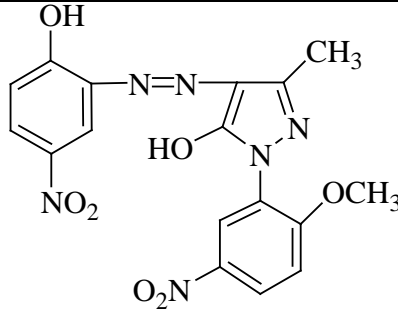
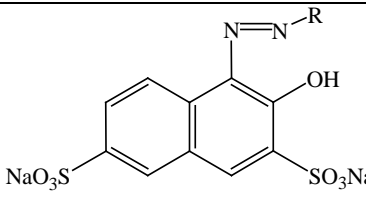
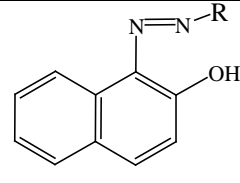
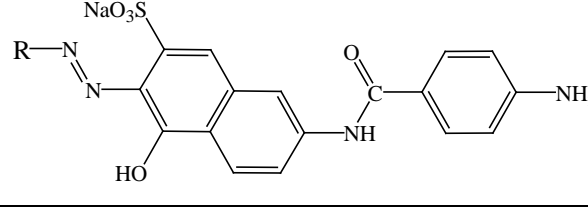
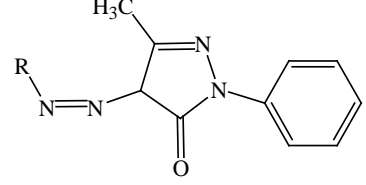
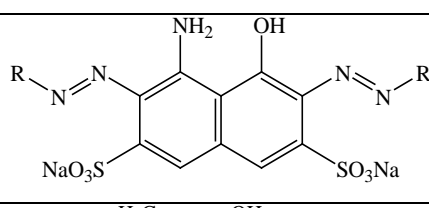
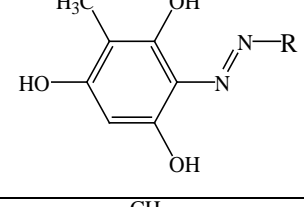
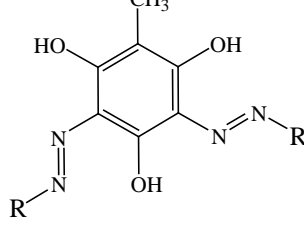
В результате направленного синтеза, основанного на использовании в качестве потенциального биофора азокomпоненты (производные пиразолона), а в роли диазокомпоненты - полифункциональных ароматических аминов, на кафедре ОХ МГУДТ были получены 18 новых красителей (табл. 4.2) [77]. Метод получения изложен в работах [199, 200].

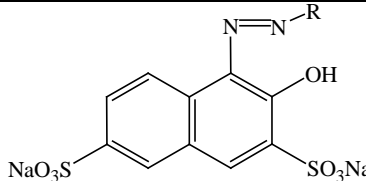
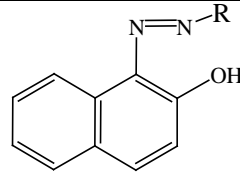
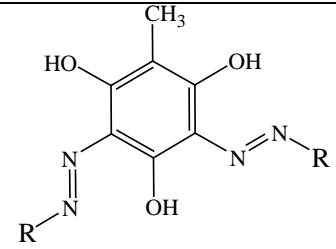
Таблица 4.2

Гетарилазосоединения для тестирования на фунгицидную активность

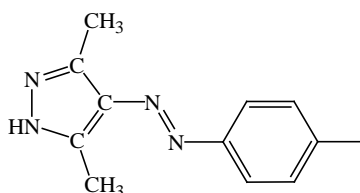
Краситель	Структурная формула азосоединения	Тип красителя	Ткань	Цвет
1		кислотный	шерсть	красно-коричневый
2		кислотный	шерсть	красно-коричневый

3		кислотный	шерсть	красно-коричневый
4		кислотный	шерсть	красно-коричневый
5		дисперсный	капрон	красно-коричневый
6		дисперсный	капрон	красно-коричневый
7		дисперсный	капрон	красно-коричневый

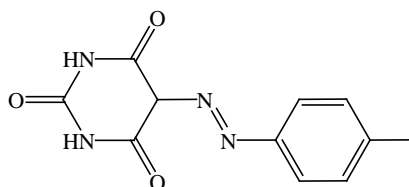
8		дисперсный	капрон	красно-коричневый
9*		кислотный	шерсть	фиолетовый
10*		дисперсный	капрон	ярко-алый
11*		прямой	хлопок	фиолетовый
12*		дисперсный	капрон	желтый
13*		кислотный	шерсть	сиреневый
14*		дисперсный	капрон	красно-коричневый
15*		дисперсный	капрон	красно-коричневый

16**		кислотный	шерсть	фиолетовый
17**		дисперсный	капрон	ярко-алый
18**		дисперсный	капрон	красно-коричневый

*Диазосоединения, где R =



**Диазосоединения, где R =



Полученные красители были испытаны на фунгицидную активность в чистом виде, а затем на разных тканях: шерсти, хлопке и полиамиде.

Соединениями **1-4, 9, 13, 16**, как кислотными красителями, были окрашены образцы шерсти (полипептидное волокно) по методике крашения средневывравнивающими красителями в слабокислой среде (pH = 4 – 6) [173].

Соединения **5-8, 10, 12, 14, 15, 17, 18** – применяли как дисперсные красители для капрона (полиамидного волокна) стандартным способом [4].

Соединение **11** использовали для крашения хлопчатобумажной ткани (целлюлозное волокно) как прямой краситель.

Тестирование синтезированных соединений на фунгицидную активность проводили модифицированным диско-диффузионным методом. Результаты определения фунгицидной активности синтезированных соединений **1-18** оценены в баллах и приведены в таблице 4.3.

Тест-культуры были выбраны из стандартного набора, применяемого для тестирования разных видов тканей: *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus flavus*, *Ulocladium atrum*.

Таблица 4.3

Результаты определения фунгицидной активности синтезированных соединений

Соединения 1-й серии		Тест-культуры			
№	Концентрация, %	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Ulocladium atrum</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>
1	1	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5
2	1	5	5	5	5
	0,1	5	5	5	5
3	1	3	5	3	5
	0,1	3	5	4	5
4	1	4	5	5	4
	0,1	4	5	5	5
5	1	3	5	4	4
	0,1	4	5	4	4
6	1	3	5	5	4
	0,1	4	5	5	5
7	1	3	5	4	4
	0,1	3	5	3	4
8	1	4	5	5	4
	0,1	5	5	5	4

Соединения 2-й серии		<i>Aspergillus niger</i>	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>
9	1	5	5	5	5
	0,5	5	5	5	5
10	1	1	0	2	3
	0,5	2	1	3	5
11	1	1	1	5	5
	0,5	2	3	5	5
12	1	2	4	3	3
	0,5	3	5	3	4
13	1	3	4	3	4
	0,5	4	5	3	5
14	1	2	3	4	5
	0,5	3	5	5	5
15	1	2	3	2	5
	0,5	3	4	4	5
16	1	3	4	4	4
	0,5	4	5	4	5
17	1	2	4	3	3
	0,5	2	5	3	4
18	1	4	4	4	4
	0,5	4	5	4	5

Анализ полученных результатов позволил выявить некоторые закономерности влияния определенных групп в структурной формуле красителя на его фунгицидную активность.

Первые четыре соединения отличаются друг от друга тем, что у них меняется строение азокомпоненты, при этом структура диазокатиона остается без изменения. Для соединений **5-8** азокомпонента меняется точно так же, как в первых четырех красителях (**1-4**), но диазосоставляющая имеет другое строение.

Результаты тестирования показали, что первое соединение (**1**) не проявляет фунгицидных свойств по отношению к выбранным тест-культурам. При замене фенильной группы в соединении **1** на дихлорпиридильный радикал (соединение **2**) фунгицидная активность не проявляется. Однако присутствие двух нитрогрупп в фенильном радикале в положении 2 и 4 (соединение **3**) оказывает влияние на фунгистойкость красителя по отношению к грибам рода *Aspergillus*. При замене

одной нитрогруппы на метоксигруппу (в соединении **4**) фунгицидная активность ослабевает.

У красителей **5-8** отсутствует сульфогруппа в диазокомпоненте. Нитрогруппа находится в пара-положении (а не в орто-) относительно ОН группы. У этих соединений отмечен бóльший подавляющий эффект по отношению к тест-культурам грибов рода *Aspergillus* по сравнению с аналогами – соединениями **1-4**. При замене нитрогруппы в азокомпоненте на метоксигруппу в соединении **8** происходит ослабление фунгицидной активности так же, как в соединении **4**.

По отношению к тест-культурам *Ulocladium atrum* и *Penicillium chrysogenum* красители **1-8** вообще не проявляли фунгицидную активность.

Результаты тестирования соединений **9-18** подтвердили некоторые обнаруженные ранее закономерности. Присутствие сульфогруппы в структурной формуле снижает ингибирующее действие красителя. Это отмечено у соединений **9, 13, 16**.

У красителей **10, 17**, азокомпонента которых одна и та же, а диазокомпоненты отличаются, наблюдали разную фунгицидную активность. В соединении **10** присутствует пиразольный цикл в структуре диазокомпоненты, и этот краситель обладает высокой фунгицидной активностью по отношению ко всем тест-культурам. А при замене пиразольного цикла на барбитуровый фрагмент в соединении **17** подавляющее действие ослабевает.

Такой же эффект обнаружен при сравнении соединений **15 и 18**. Краситель **15** по сравнению с **14** имеет два пиразольных фрагмента, что возможно и придает большую фунгицидную активность красителю **15** по отношению к *Aspergillus flavus*. По-видимому, на фунгицидные свойства влияет наличие пиразольного фрагмента, и чем их больше, тем более ярко выражены фунгицидные свойства.

При сравнении соединений **9 и 10** можно предположить, что наличие двух сульфогрупп снижает фунгицидную активность, так же, как в случае красителей

1-4 и **5-8**, замена сульфогруппы на нитрогруппу в диазокомпоненте улучшает фунгицидные свойства.

Наилучшие фунгицидные свойства проявили красители **10** и **11**, содержащие пиразольные циклы в диазокомпоненте. Эти соединения представляют интерес в плане проектирования соединений с определенными свойствами.

Следует также отметить, что тест-культура *Penicillium chrysogenum* оказалась наиболее устойчивой по отношению ко всем соединениям.

При нанесении красителей на ткань фунгицидные свойства в некоторых случаях существенно ослабевают, а в некоторых, наоборот, проявляются сильнее. Результаты испытаний некоторых образцов приведены в таблице 4.4. Розовым цветом выделены случаи, где выкраски показали хорошую фунгистойкость (1-3 балла).

Таблица 4.4

Фунгицидная активность окрашенных текстильных материалов

Соединение/ волокно	Тест-культуры				
	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Ulocladium atrum</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
6 /капрон	5	5	5	2	-
8 /капрон	5	5	5	4	-
9 /шерсть	4	3	2	3	3
10 /капрон	3	4	3	5	5
11 /хлопок	3	3	4	3	3
12 /капрон	4	5	3	4	5
13 /шерсть	5	2	2	3	5
14 /капрон	3	5	5	4	3
15 /капрон	3	5	4	4	5
16 /шерсть	3	3	3	3	1
17 /капрон	3	5	3	4	1
18 /капрон	5	5	5	5	5

По результатам вышеприведенных исследований можно предполагать, что все бисазосоединения, содержащие в молекуле 3,5-диметилпиразольный или

метилпиразолоновый фрагменты окажутся фунгистойкими, по крайней мере, по отношению к изученным тест-культурам на уровне 1-3 баллов

Почти все азосоединения, содержащие ОН-группы в орто, орто'-положениях к азогруппе, оказывали подавляющее действие на тест-культуры. По всей вероятности, это связано со способностью этих красителей к хелатообразованию.

Умеренную и хорошую фунгицидную активность показали азосоединения, имеющие в молекуле фрагмент барбитуровой кислоты (соединения **16-18**).

При сравнении фунгицидной активности соединений и выкрасок отмечена определенная закономерность. Азосоединения, в молекуле которых присутствуют две сульфогруппы, имеют умеренную (соединения **13, 16**), или низкую активность (соединение **9**). Но эти же соединения на окрашенном материале – на шерсти – проявляют хорошую фунгицидную активность. Например, соединение **9** совсем не проявляло фунгицидных свойств, а на шерсти активность подавления достигала для некоторых грибов 1 балла. Соединения **13, 16** тоже на шерсти проявили большую устойчивость к тест-культурам, чем в чистом виде.

Такая закономерность была замечена и другими исследователями [201], которые объясняли этот эффект тем, что функциональные группы, увеличивающие растворимость соединения, снижают фунгицидную активность, а группы, увеличивающие гидрофобность, такие как метил, ион галогена, бензольное кольцо, повышают устойчивость к плесневым грибам.

В данной серии экспериментов были получены следующие результаты.

- Синтезированные соединения могут быть использованы в технологическом процессе крашения текстильных материалов с одновременным обеспечением защиты от плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus flavus*.
- Фунгицидная активность прямо зависит от наличия функциональных групп. Функциональные группы, увеличивающие растворимость соединения,

снижают фунгицидную активность, а группы, увеличивающие гидрофобность, такие как метил, ион галогена, бензольное кольцо, повышают устойчивость к плесневым грибам.

- Пиразольный цикл в структуре диазокомпоненты играет определяющую роль и обуславливает фунгицидные свойства.
- Различные функциональные группы оказывают влияние на фунгицидные свойства красителей: ОН-группы (орто, орто'-положениях к азогруппе) оказывает подавляющее действие на тест-культуры, сульфогруппы в структурной формуле снижают ингибирующее действие красителя, нитрогруппа (в пара-положении относительно ОН-группы) повышает фунгицидную активность.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ (СЕРЕБРА, МЕДИ, ЖЕЛЕЗА) ДЛЯ ПРИДАНИЯ ФУНГИЦИДНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛАМ

5.1 Препараты коллоидного серебра (серии AgБион), меди и железа

Полученные для тестирования препараты наноразмерных частиц металлов необходимо было нанести на волокнистые материалы и определить степень их фунгицидной защиты. Для этого на первом этапе предстояло провести предварительную оценку фунгицидных свойств препаратов на примере нескольких тест-культур, чтобы отсеять неактивные вещества. Из исходных препаратов готовили четыре разных разведения (5,0%, 1,0%, 0,5% и 0,1%), смачивали ими диски фильтровальной бумаги и выкладывали их на подготовленный «газон» тест-культур. Результаты развития микромицетов в присутствии наночастиц металлов на 7-е сутки отражены в таблице 5.1 и наглядно представлены на фотографиях (Рисунок 5.1 - 5.3).

Таблица 5.1

Влияние препаратов с наночастицами металлов на рост тест-культур

Препарат	Концентрация, %	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Ulocladium atrum</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
AgБион-1	5,0	++	+	+	+	+
	1,0	++	+	+	+	+
	0,5	++	+	+	-	-
	0,1	++	+	+	-	-
AgБион-2	5,0	+++	+++	+++	+++	+++
	1,0	+++	+++	+++	+++	+++
	0,5	+++	+++	+++	+++	+++
	0,1	+++	+++	+++	+++	+++
AgБион-3	5,0	++	+	+	+	+
	1,0	++	+	+	+	+
	0,5	++	+	+	-	-
	0,1	++	+	+	-	-
Cu(pure)	5,0	++	+	+	+	+
	1,0	++	+	+	+	+
	0,5	++	+	+	-	-
	0,1	++	+	+	-	-
Cu(titr)	5,0	++	+	+	+	+
	1,0	++	+	+	+	+

	0,5	++	+	+	-	-
	0,1	++	+	+	-	-
Fe	5,0	++	+	+	+	+
	1,0	++	+	+	+	+
	0,5	++	+	+	-	-
	0,1	++	+	+	-	-

+++ - отсутствие роста и зона подавления;

++ - заметное торможение роста;

+ - слабое торможение роста;

- - отсутствие подавления роста.

Отсутствие роста на самих бумажных дисках, обработанных препаратами, и вокруг них свидетельствует о высокой фунгицидной активности испытуемых веществ (+++). Частичное обрастание бумажных дисков говорит о ярко выраженном и умеренном подавляющем действии (++ и +). Сплошное обрастание – свидетельство отсутствия какого-либо влияния препарата на рост тест-культуры (-).

По данным таблицы видно, что наибольший эффект на культуры плесневых грибов оказывает препарат AgБион-2 (водный коллоидный раствор). Остальные препараты, содержащие наночастицы меди и железа, проявляют хорошую и умеренную активность по отношению к выбранным тест-культурам. Наиболее устойчивым оказался плесневый гриб *Aspergillus flavus*, наиболее уязвимыми - культуры *Ulocladium atrum* и *Chaetomium globosum*. Предварительная оценка фунгицидных свойств нанопрепаратов показала, что все они оказывают в той или иной степени подавляющее действие на тест-культуры.

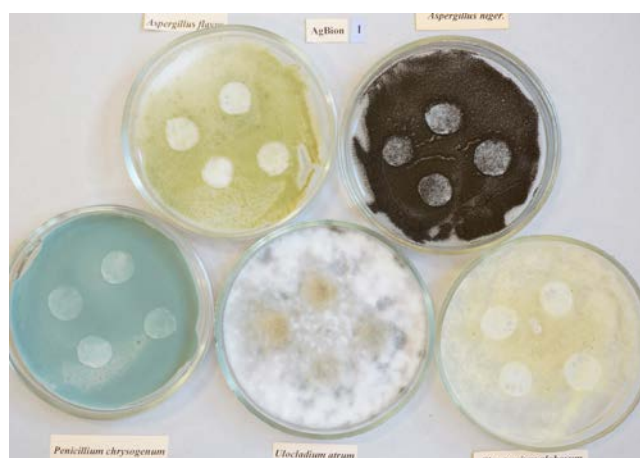


Рисунок 5.1 – Рост тест-культур плесневых грибов в присутствии AgБион-1



Рисунок 5.2 – Рост тест-культур плесневых грибов в присутствии AgБион-2



Рисунок 5.3 – Рост тест-культур плесневых грибов в присутствии AgБион-3

После того, как было установлено, что все предложенные препараты в той или иной степени оказывают влияние на рост тест-культур, необходимо было последовательно получить количественную оценку фунгицидных свойств сначала при прямом контакте препарата с тест-культурами грибов, а потом на модельных образцах волокнистых материалов.

Так, на первом этапе исследований фунгицидную активность оценивали по скорости роста тест-культур в чашках Петри на питательной среде с добавлением коллоидных растворов Ag, Cu и Fe. На рисунках ниже представлены графики скорости роста для каждой тест-культуры в присутствии исследуемых препаратов (Рисунок 5.4 - 5.7).

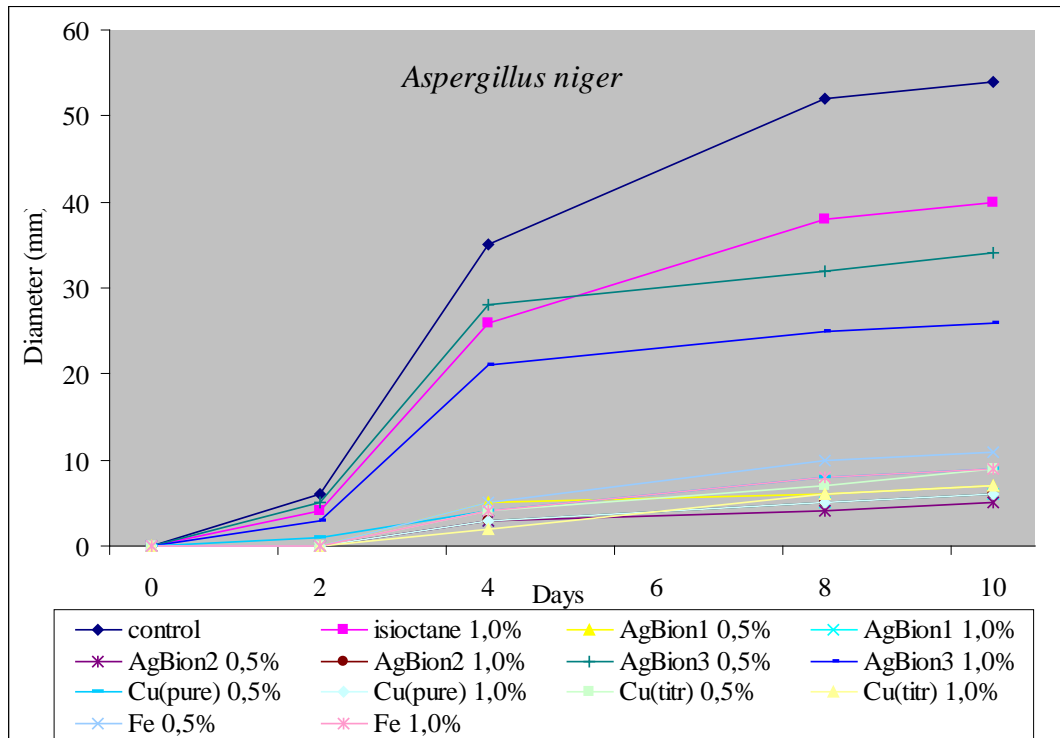


Рисунок 5.4 – Кинетика роста *Aspergillus niger* в присутствии фунгицидов

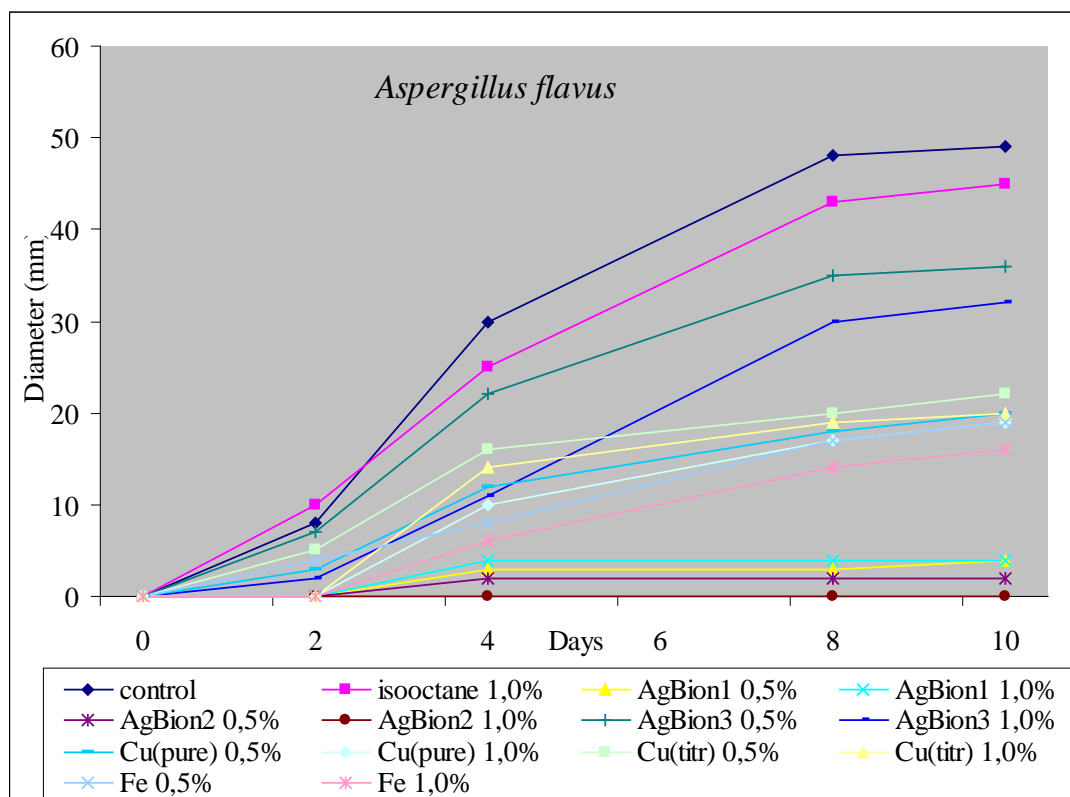


Рисунок 5.5 – Кинетика роста *Aspergillus flavus* в присутствии фунгицидов

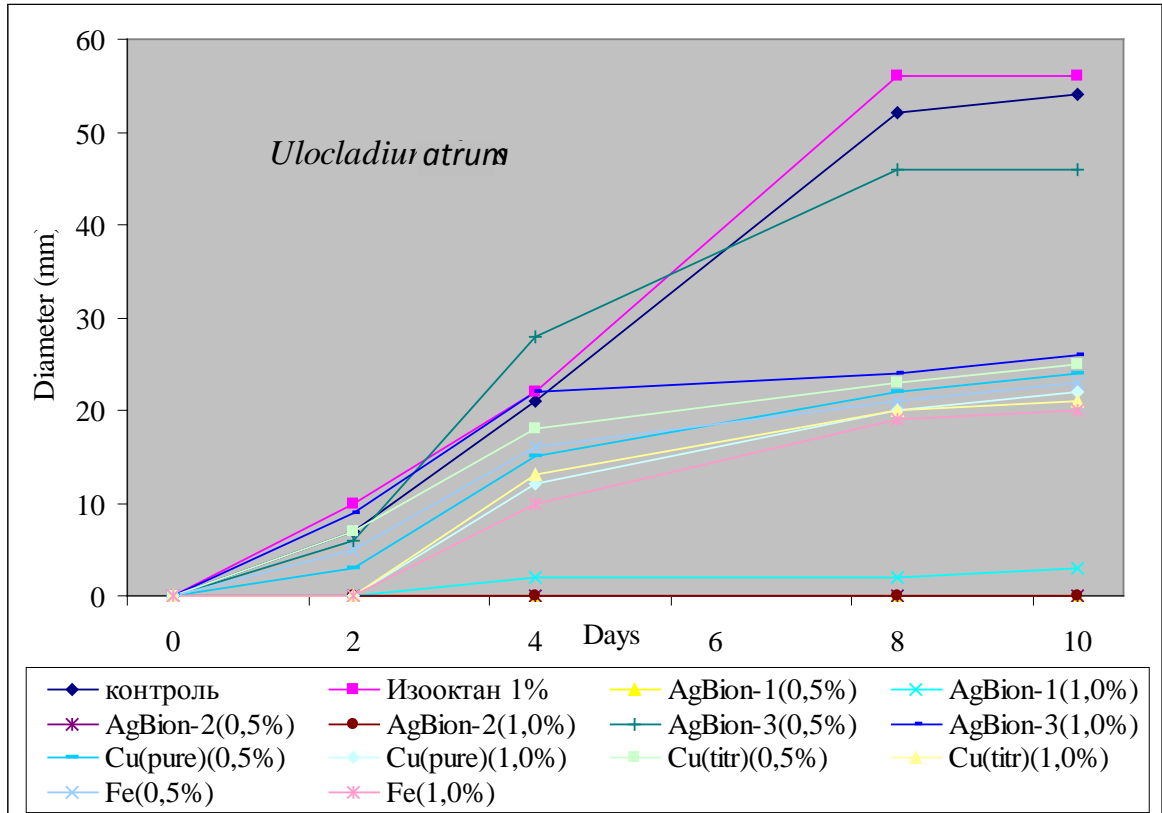


Рисунок 5.6 – Кинетика роста *Ulocladium atrum* в присутствии фунгицидов

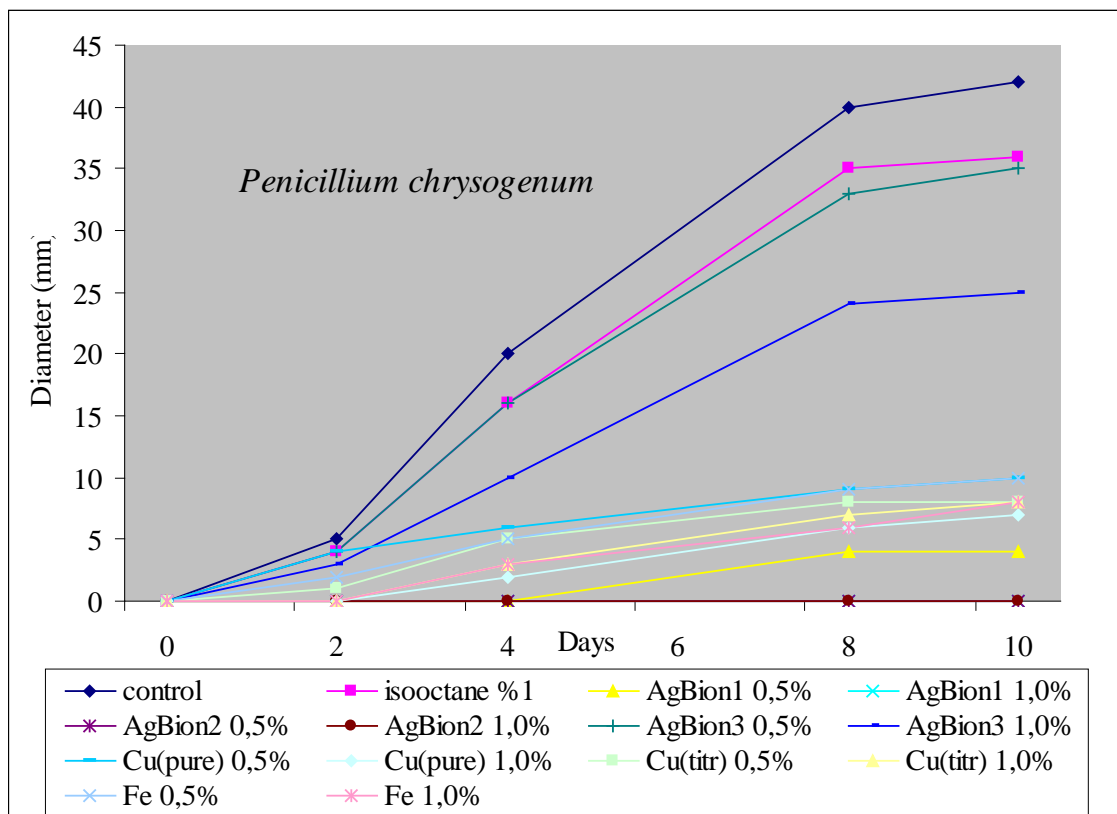


Рисунок 5.7 – Кинетика роста *Penicillium chrysogenum* в присутствии фунгицидов

Поскольку некоторые кривые на графиках совпадают друг с другом, ниже приведена диаграмма, наглядно отражающая торможение роста тест-культур по формуле Эббота в присутствии разных препаратов нанометаллов на 8-й день культивирования, при завершении экспоненциальной фазы развития (Рисунок 5.9).

Торможение роста тест-культур на чашках Петри с добавлением AgБион-2 показано на фотографиях (Рисунок 5.8).

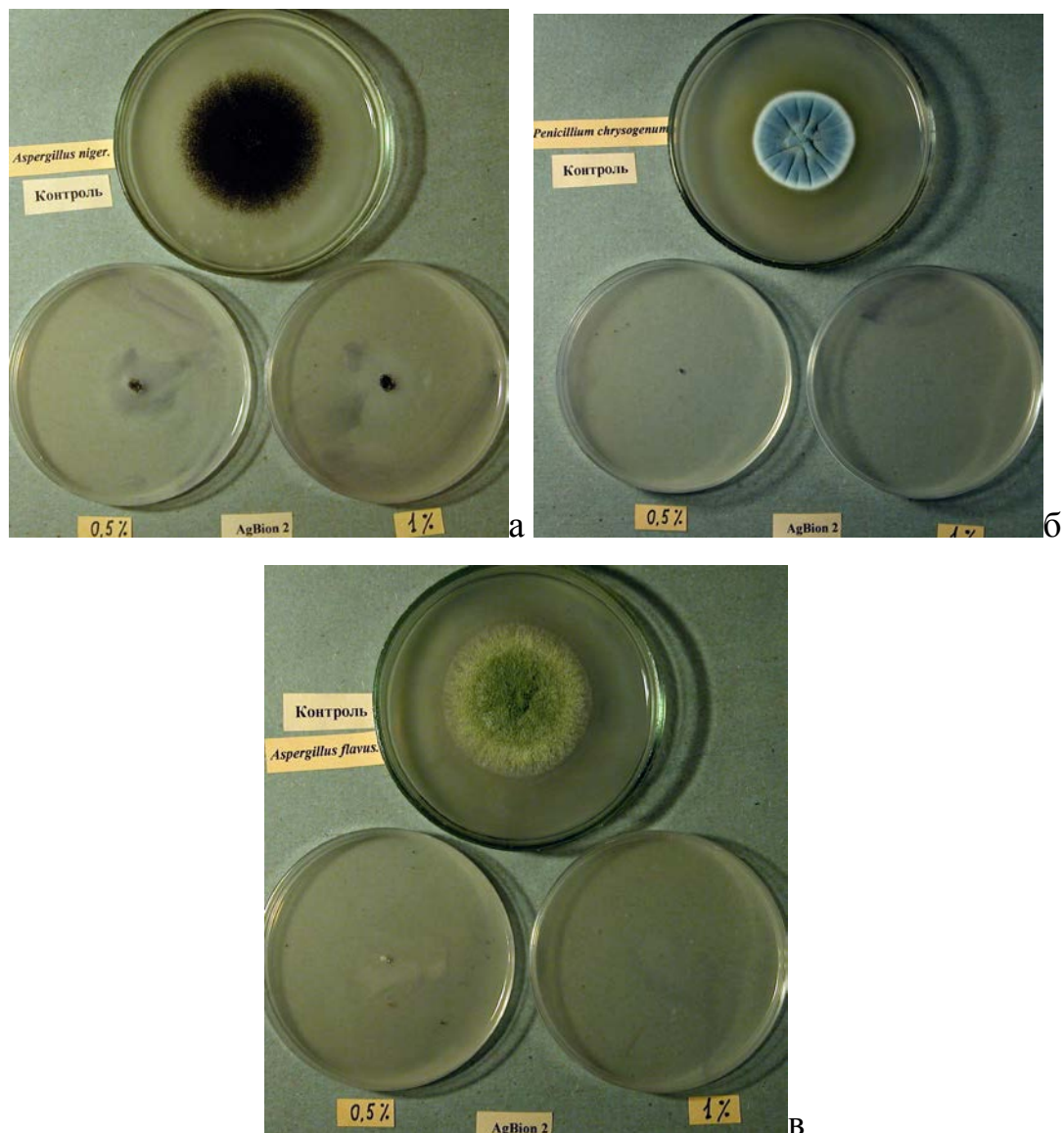


Рисунок 5.8 – Подавление роста *Aspergillus niger* (а), *Penicillium chrysogenum* (б) и *Aspergillus flavus* при добавлении в питательную среду AgБион-2

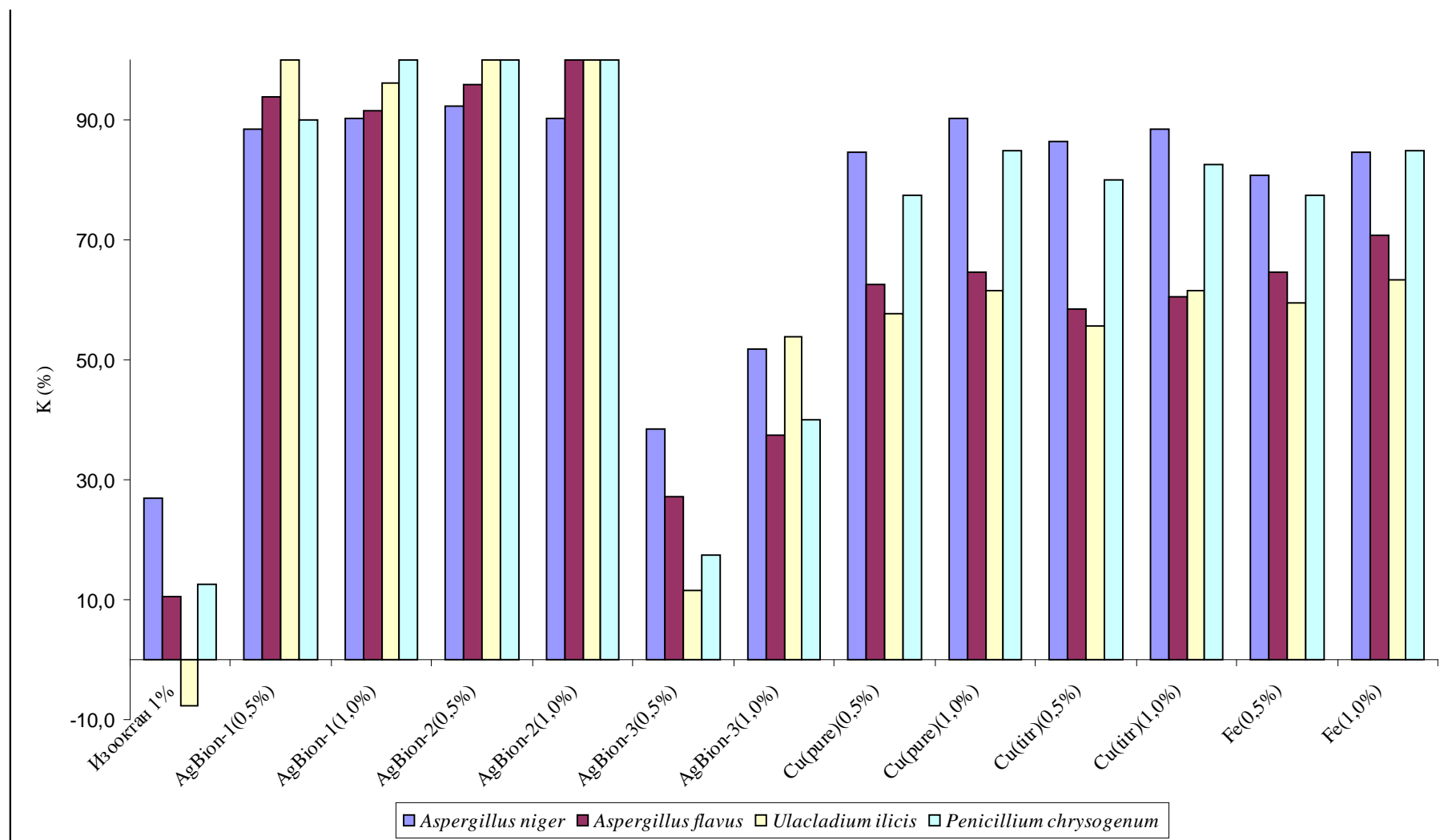


Рисунок 5.9 – Подавление роста тест-культур в присутствии фунгицидов (суммарная диаграмма)

По результатам количественной оценки фунгицидных свойств при прямом контакте препарата с тест-культурами грибов получено подтверждение того, что все тестируемые препараты имеют выраженную в той или иной степени фунгицидную активность. Кривые, которые обозначены в легенде, но отсутствуют на графике, совпадают с другой кривой или с осью X. Например, кривые AgБион-1 (1,0%) и AgБион-2 (1,0%) совпадают (Рисунок 5.4). Это означает, что действие этих препаратов одинаково для *Aspergillus niger*. На рост *Aspergillus flavus* AgБион-2 (1,0%) оказывает абсолютное подавляющее действие, линия AgБион-2 (1,0%) совпадает с осью X (Рисунок 5.5). То же самое мы наблюдаем в случае *Ulocladium atrum*, где линии AgБион-2 (1,0%), AgБион-2 (0,5%) и AgБион-1 (0,5%) совпадают с осью X, то есть мы видим абсолютное подавление роста (Рисунок 5.6). Для *Penicillium chrysogenum* (Рисунок 5.7) отсутствие роста наблюдали в присутствии AgБион-2 (1,0%), AgБион-2 (0,5%) и AgБион-1 (1,0%).

При росте тест-культур на питательной среде в присутствии биоцидов наибольшую фунгицидную активность (К выше 90%) наблюдали у препаратов AgБион-1 и AgБион-2. Высокую эффективность показали также препараты на основе Cu и Fe (К от 50 до 90%). На диаграмме (Рисунок 5.9.) видно, что тест-культуры *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Ulocladium atrum* более чувствительны к препаратам с Ag (исключение AgБион-3), чем *Aspergillus niger*. А *Aspergillus niger* в свою очередь более чувствителен к препаратам с Cu и Fe, чем другие тест-культуры. Препарат AgБион-3 оказался наиболее слабым фунгицидом (К ниже 50%).

Изооктан не оказывал ярко выраженного ингибирующего действия на тест-культуры (Рисунок 5.4 - 5.7, красная линия и диаграмма Рисунок 5.9), поэтому фунгицидную активность препаратов с изооктаном можно приписать действию наночастиц металлов.

Поскольку все тестируемые препараты показали фунгицидную активность, то на втором этапе было решено проверить все фунгициды методом «дисков». В данном эксперименте бумажные диски можно рассматривать как модельные

образцы волокнистого целлюлозного материала, так как нанесение препарата на диск аналогично тому, как происходит финишная антимикробная обработка материалов в модульной ванне методом погружения.

Обработанные и высушенные на воздухе бумажные диски выдерживали в комнатных условиях в течение 2-х месяцев. Это было сделано для того, чтобы понять, не происходит ли со временем инактивация фунгицидов при адсорбции пористым материалом. Результаты эксперимента представлены в таблице 5.2 и на рисунках 5.10 - 5.13

Таблица 5.2

Рост тест-культур на защищенных фунгицидами фильтровальных дисках

Фунгициды	Тест-культуры	Разведения			
		1:50	1:10	1:5	Исходный р-р
AgБион-1	<i>Aspergillus niger</i>	5	3	3	0
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	4	0
	<i>Aspergillus flavus</i>	5	5	4	0
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	3	0	0
AgБион-2	<i>Aspergillus niger</i>	5	2	0	0
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	4	0
	<i>Aspergillus flavus</i>	5	4	3	0
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	2	1	0
AgБион-3	<i>Aspergillus niger</i>	5	2	1	0
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	1	1	0
	<i>Aspergillus flavus</i>	5	2	1	0
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	1	1	0
Cu(pure)	<i>Aspergillus niger</i>	5	3	1	0
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	1	0
	<i>Aspergillus flavus</i>	4	1	1	0
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	4	1	0	0
Cu(titr)	<i>Aspergillus niger</i>	4	2	1	0
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	5	0
	<i>Aspergillus flavus</i>	5	4	4	0

	<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	4	4	0
Fe	<i>Aspergillus niger</i>	5	4	4	2
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	5	0
	<i>Aspergillus flavus</i>	5	5	4	3
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	5	4	0
Изооктан	<i>Aspergillus niger</i>	-	-	-	5
	<i>Ulocladium atrum</i>	-	-	-	5
	<i>Aspergillus flavus</i>	-	-	-	5
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	-	-	-	5
Без обработки	<i>Aspergillus niger</i>	-	-	-	5
	<i>Ulocladium atrum</i>	-	-	-	5
	<i>Aspergillus flavus</i>	-	-	-	5
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	-	-	-	5

0 – полное подавление роста, образование зоны подавления роста;

1 – полное подавление роста;

2 – паутинистый мицелий;

3 – подавленный рост мицелия;

4 – ограниченный рост мицелия, подавленное спороношение;

5 – обильный рост мицелия, спороношение есть.

По данным таблицы 5.2 видно, что при нанесении фунгицидов на бумажные диски все растворы исходной концентрации, кроме Fe, показали абсолютное подавляющее действие на тест-культуры. Наглядно это представлено на рисунках 5.10 - 5.13.

При разведении исходных растворов в 5 и 10 раз фунгицидные свойства сохраняются для препаратов AgБион-3, AgБион-2 и Cu(pure) для большинства тест-культур. Препарат с содержанием Fe при малом разведении (1:5) почти полностью теряет фунгицидные свойства. При разведении в 50 раз все тестируемые препараты теряют фунгицидные свойства при нанесении их на бумажные фильтры.

Изооктан также не оказывал ярко выраженного ингибирующего действия на тест-культуры.

По чувствительности к препаратам самым уязвимым оказался *Penicillium chrysogenum*. Мы видим отсутствие роста и зоны торможения роста *P. chrysogenum* в исходной концентрации для всех препаратов и для Cu(pure) при разведении 1:5. А при разведении в 10 раз для всех препаратов, кроме Fe и Cu(titr). Это важно, поскольку *Penicillium chrysogenum* часто встречается на загрязненных поверхностях и достаточно устойчив к разным дезинфекционным обработкам. Рост *Aspergillus niger* тоже был подавлен этими препаратами в исходной и разбавленной в 5 и в 10 раз концентрациях, правда, без зон подавления роста. А в случае действия Cu(titr) мы наблюдали редукцию конидиогенеза (Рисунок 5.10). *Ulocladium atrum* оказался наиболее устойчивым к воздействию препаратов на основе серебра, железа и Cu(titr), разбавленных в 5 и более раз, а для препаратов Cu(pure) – в 10 и более раз (Рисунок 5.11). *Aspergillus flavus* наибольшую чувствительность проявил к препаратам на основе меди и серебра, особенно Cu(pure) и AgБион-3 (Рисунок 5.12).

Это уже очень хороший результат, поскольку обычно широко используемые биоциды, применяемые в натуральных условиях, используют в концентрациях 1-5%. А в нашем случае исходные препараты содержат только 0,045 % действующего вещества. Соответственно при разбавлении в 5 и 10 раз мы работаем с концентрацией действующего вещества 0,009 и 0,0045%.

Вышеписанные результаты становятся еще более интересными, если пересчитать все разведения на процентную концентрацию по массе металлов (см табл 2.1 гл. Методы). Получается, что в чашках Петри на питательной среде препараты ингибируют рост тест-культур при концентрации наноразмерных частиц металлов порядка 10^{-4} , а нанесенные на бумажные диски – в концентрации порядка 10^{-3} %. Отдельные этапы и результаты вышеописанных исследований изложены в работах [202, 203, 204].

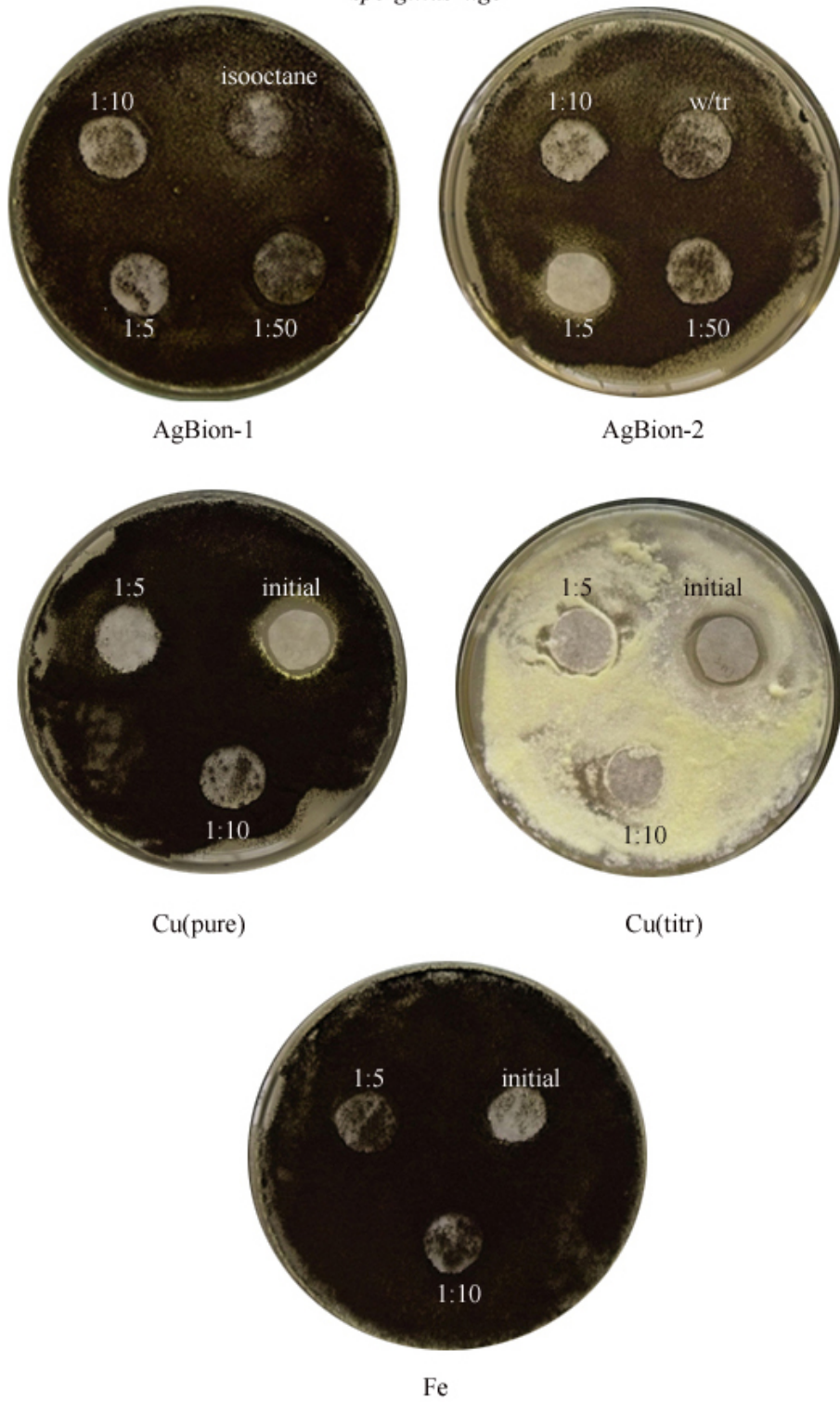
Aspergillus niger

Рисунок 5.10 – Рост *Aspergillus niger* в присутствии обработанных бумажных дисков. Cu(titr) подавляет формирование конидий



Рисунок 5.11 – Рост *Ulocladium atrum* в присутствии обработанных бумажных дисков



Рисунок 5.12 – Рост *Aspergillus flavus* в присутствии обработанных бумажных ДИСКОВ

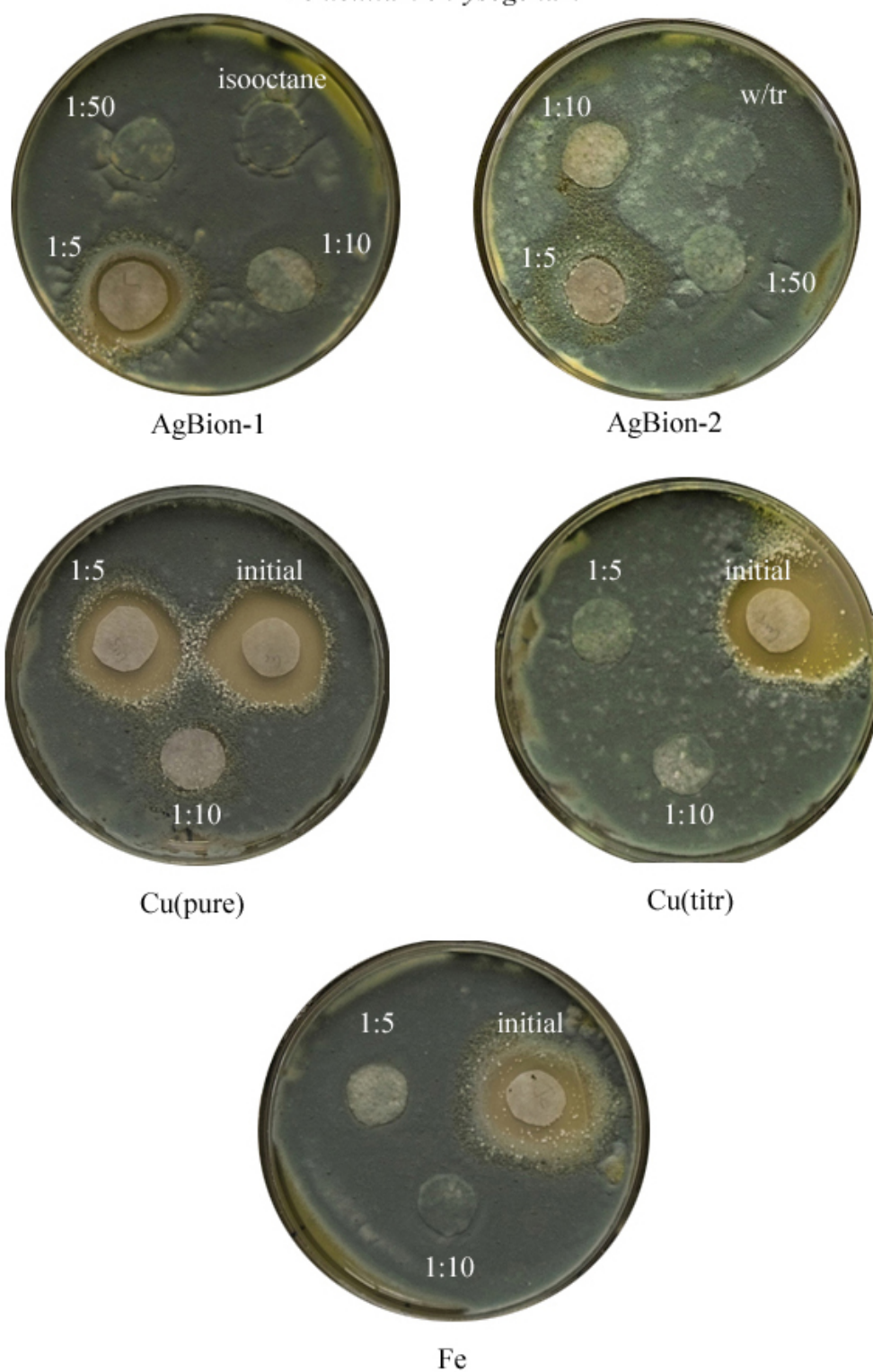
Penicillium chrysogenum

Рисунок 5.13 – Рост *Penicillium chrysogenum* в присутствии обработанных бумажных дисков

Таким образом, в данной серии экспериментов были получены следующие результаты.

- 1. Предложенные для испытаний препараты, содержащие наночастицы металлов, являются фунгицидами. По совокупному анализу эти препараты можно расположить в ряд по убыванию фунгицидных свойств: AgБион-2 > AgБион-3 > Cu(pure) > AgБион-1 > Cu(titr) > Fe
- Препараты проявляют фунгицидные свойства в низких концентрациях.

В ходе проведения экспериментальных работ выяснилось, что коллоидные растворы, содержащие наночастицы меди и железа, а также препарат AgБион-3 не сохраняют своей стабильности во времени, частицы постепенно агрегируются и выпадают в осадок. Поэтому дальнейшие исследования на модельных образцах текстильных материалов (хлопка, шелка, шерсти) были проведены с использованием препаратов AgБион-1 и AgБион-2 в концентрации 1:5. Именно в этой концентрации (в этом разведении) эти препараты на предварительных исследованиях проявили ингибирующее действие на все тест-культуры. Испытаниям подвергали те виды тканей, которые часто используются в реставрационной и музейной практике: хлопчатобумажную ткань применяют для дублирования бумажных графических произведений и в качестве упаковочного материала для экспонатов, а шелк применяют для реставрации и дублирования произведений искусства из текстильных материалов.

Хлопчатобумажную ткань (батист) и натуральный шелк обрабатывали препаратами и оценивали защитное действие методом «дисков» (Рисунок 5.14-5.16). Обработку препаратами проводили с разной длительностью выдерживания в модульной ванне: 15, 30 минут, 1 час и сутки. Контроль по изооктану также учитывали.

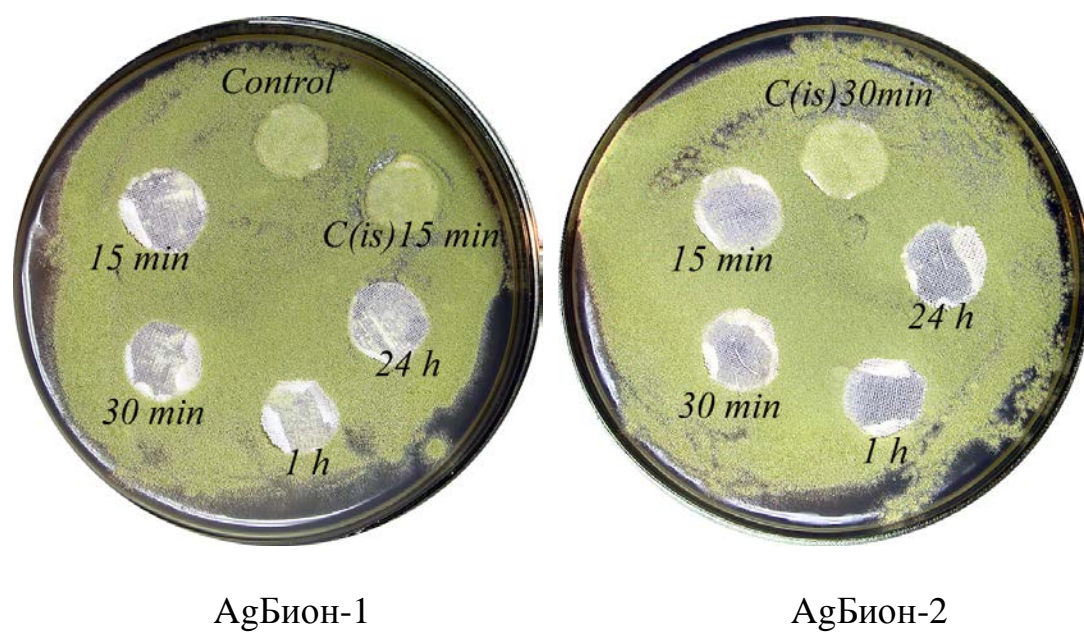


Рисунок 5.14 – Защита хлопчатобумажной ткани препаратами AgБион-1 и AgБион-2 на примере плесневого гриба *Aspergillus flavus*

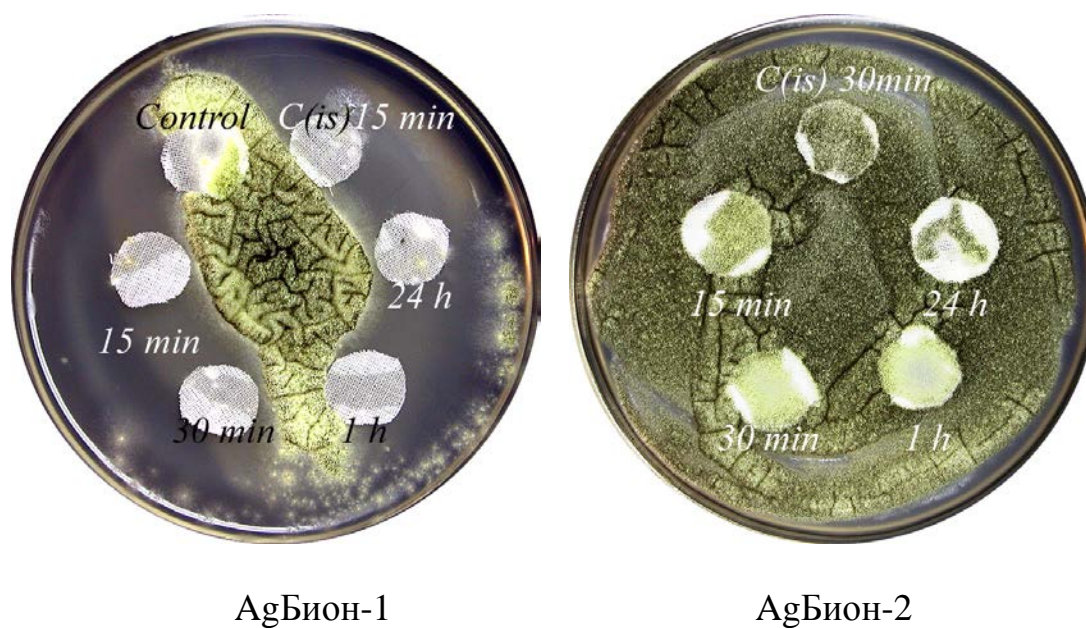


Рисунок 5.15 – Защита хлопчатобумажной ткани препаратами AgБион-1 и AgБион-2 на примере плесневого гриба *Aspergillus niger*

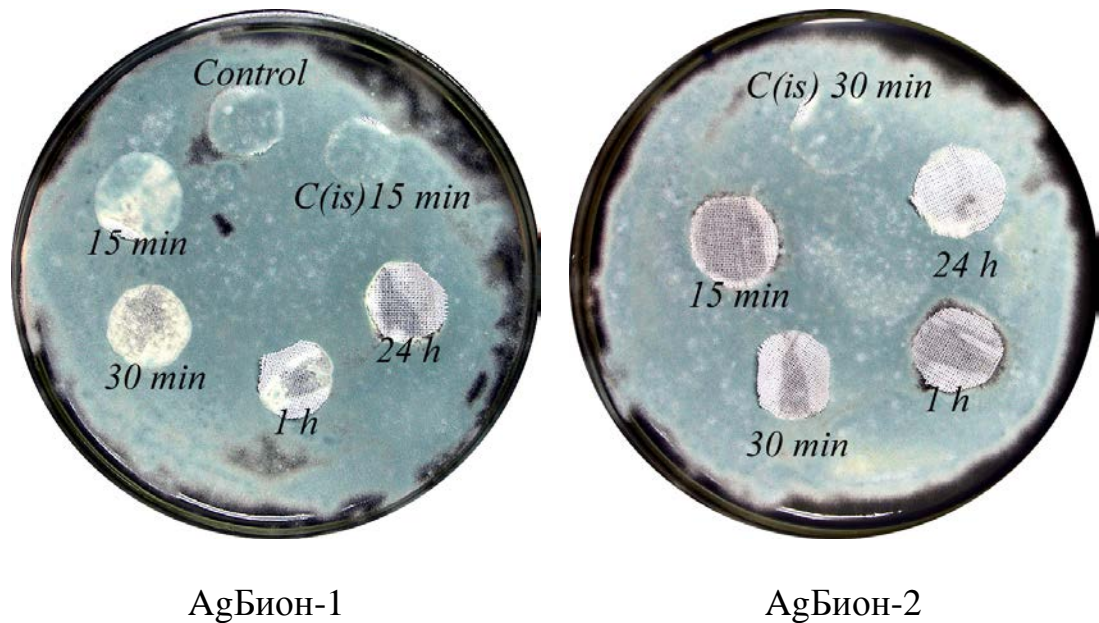


Рисунок 5.16 – Защита хлопчатобумажной ткани препаратами AgБион-1 и AgБион-2 на примере плесневого гриба *Penicillium chrysogenum*

На фотографиях хорошо виден ярко выраженный фунгицидный эффект. Для культуры *Aspergillus flavus* на образцах с 15-минутной выдержкой в ванне с препаратом отмечено 100%-ное подавляющее действие AgБион-1 и AgБион-2.

Для гриба *Aspergillus niger* препарат AgБион-1 оказался более эффективным, чем AgБион-2. AgБион-2 проявил слабое подавляющее действие по сравнению со 100%-ным ингибированием под влиянием AgБион-1.

Наоборот, для гриба *Penicillium chrysogenum* препарат AgБион-2 оказался более эффективным, чем AgБион-1. AgБион-1 вызвал 100%-ное ингибирование только при 1 часовом и более выдерживании образцов в ванне с препаратом.

Для образцов шелка не было получено ни одного положительного результата. Все образцы разной выдержки в AgБион-1 и в AgБион-2 оказались абсолютно не защищенными (Рисунок 5.17-5.18).

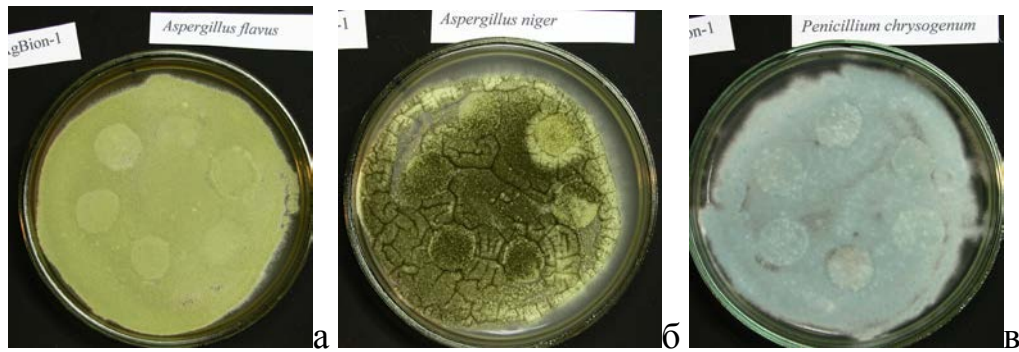


Рисунок 5.17 – Отсутствие защитного действия препарата AgБион-1 на образцах шелка

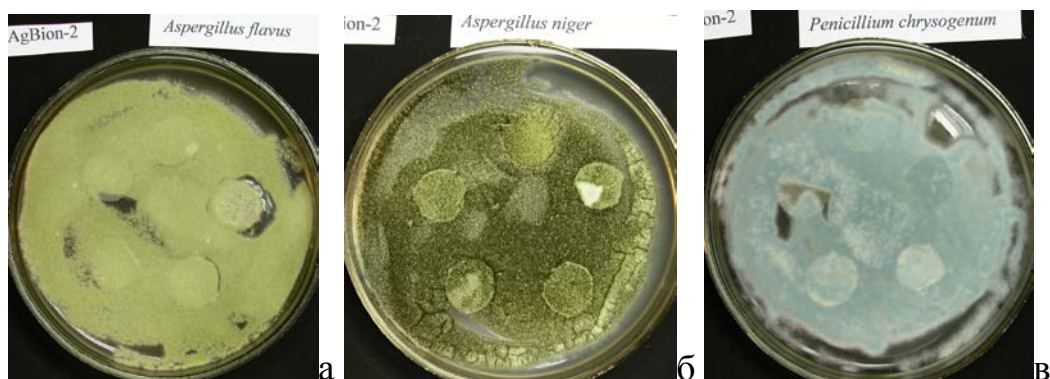


Рисунок 5.18 – Отсутствие защитного действия препарата AgБион-2 на образцах шелка

На фотографиях мы видим сплошное обрастание обработанных образцов тест-культурами плесневых грибов. Объяснить это явление можно тем, что на шелковой ткани наночастицы серебра никак не адсорбируются и не задерживаются на поверхности гладкого белкового волокна фиброина. На рисунках 5.19 и 5.20 показаны различия в морфологии волокон шелка и хлопка.

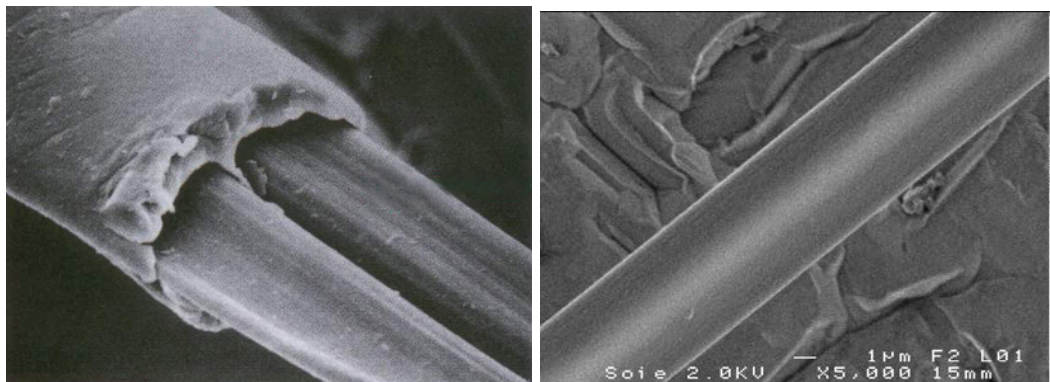


Рисунок 5.19 – Гладкие волокна шелка (белок фиброин)

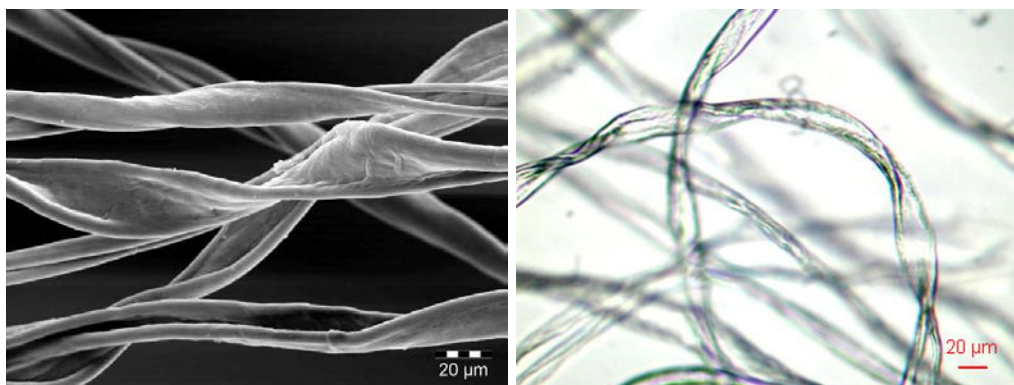


Рисунок 5.20 – Шероховатые скрученные волокна хлопка (полисахарид целлюлоза)

В таблице 5.3 сведены данные эксперимента по фунгицидной защите хлопчатобумажной ткани и шелка с помощью препаратов AgБион-1 и в AgБион-2.

Таблица 5.3

Развитие тест-культур на образцах тканей, обработанных препаратами на основе наносеребра AgБион-1 и AgБион-2

Фунгициды	Тест-культуры	Время выдерживания в ванне с препаратом			
		15 мин	30 мин	1 час	24 часа
Хлопчатобумажная ткань (бязь)					
AgБион-1	<i>Aspergillus niger</i>	0	0	0	0
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	4	3	2
	<i>Aspergillus flavus</i>	1	1	1	1
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	4	3	2	0
AgБион-2	<i>Aspergillus niger</i>	4	4	3	2
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	4	2
	<i>Aspergillus flavus</i>	1	1	1	1
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	0	0	0	0
Шелк					
AgБион-1	<i>Aspergillus niger</i>	5	5	5	5
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	5	5
	<i>Aspergillus flavus</i>	5	5	5	5
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	5	5	5

AgБион-2	<i>Aspergillus niger</i>	5	5	5	5
	<i>Ulocladium atrum</i>	5	5	5	5
	<i>Aspergillus flavus</i>	5	5	5	5
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	5	5	5

0 – полное подавление роста, образование зоны подавления роста;

1 – полное подавление роста;

2 – паутинистый мицелий;

3 – подавленный рост мицелия;

4 – ограниченный рост мицелия, подавленное спороношение;

5 – обильный рост мицелия, спороношение есть.

Таким образом, применение препаратов AgБион-1 и AgБион-2 вполне можно рекомендовать для фунгицидной обработки хлопчатобумажных тканей. Для применения этих препаратов на шелке требуются дополнительные исследования с целью изменения условий нанесения препарата на шелковую ткань.

Поскольку препараты AgБион-1 и AgБион-2 показали свою высокую эффективность в качестве фунгицидов для хлопчатобумажной ткани, было принято решение дополнительно проверить их фунгицидные свойства на таких материалах как шерсть и полиамид. Для этого мы применяли метод «агаровых сеток», который позволяет увидеть на какой стадии развития происходит подавление развития тест-культур. В качестве тест-культур были выбраны *Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*. Эти микромицеты часто встречаются на текстильных материалах и вызывают как механическое, так и химическое разрушение волокон. Кроме того, морфологическое строение конидий (спор) и конидиеносцев делает их очень удобными для микроскопирования.

Образцы шерсти и полиамида (капрона) так же, как и предыдущие образцы тканей, обрабатывали в коллоидном растворе препаратов в разведении 1:5. Выдерживали в ванне в течение 1 часа для обеспечения более равномерного смачивания ворсистой шерсти и для большей (по количеству) адсорбции наносеребра в полотне полиамида. Заражение образцов проводили одновременно двумя тест-культурами. Далее по методике оценивали фунгицидное действие препаратов. Результаты приведены в таблице 5.4 и на Рисунок 5.21-5.22.

Коэффициент торможения развития тест-культур на образцах ткани

Фунгицид	Образцы	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Ulocladium atrum</i>	Спороношение
AgБион-1	шерсть	0,72	0,82	+
	капрон	0,63	0,82	+
AgБион-2	шерсть	0,4	0,68	отсутствует
	капрон	0,56	0,72	отсутствует



Рисунок 5.21 – Развитие *Aspergillus niger* на образцах шерсти: а – контроль, б - AgБион-1, в - AgБион-2 (метод агаровых сеток)



Рисунок 5.22 – Развитие *Aspergillus niger* на образцах капрона: а – контроль, б - AgБион-1, в - AgБион-2 (метод агаровых сеток)

По данным таблицы 5.4 видно, что на всех образцах происходило замедление роста тест-культур: коэффициент торможения роста < 1 . AgБион-2 оказывал более сильное действие (от 0,4 до 0,72), чем AgБион-1 (от 0,63 до 0,82). При сравнении действия фунгицидов на разных образцах ткани отмечено, что шерсть, очевидно, защищена лучше капрона. Скорее всего, это связано с удерживанием большего количества наночастиц серебра на шерсти, чем на

капроне. Кроме того, выявлено, что AgБион-2 оказывает подавляющее действие на конидиогенез. Под воздействием AgБион-2 формирование конидий не происходило ни у *Aspergillus niger*, ни у *Ulocladium atrum*. Это важный показатель, так как мицелий без спор очень неустойчив к неблагоприятным факторам окружающей среды. Отсутствие спор делает гриб уязвимым и неспособным претерпевать жесткие воздействия. Тест-культура *Ulocladium atrum* показала лучшую устойчивость к испытуемым препаратам, чем *Aspergillus niger*.

На основании положительных результатов лабораторных испытаний препарата AgБион-2, представленных в данной работе, и на основании других исследований бактерицидной активности и антипаразитарных свойств, сертификационной службой Роспотребнадзора была проведена государственная регистрация препарата "AgБион-2" (см. Приложение). В настоящее время этот препарат уже используют как дезинфекционное средство широкого спектра действия в местах массового скопления людей, и при изготовлении безопасных для человека материалов с высокими биоцидными свойствами (спектр применения определен в Свидетельстве о государственной регистрации, см. Приложение).

5.2 Сравнение действия препарата AgБион-2 и традиционных биоцидов

Эффективное фунгицидное действие препарата AgБион-2 интересно было сравнить с уже известными биоцидами. Для этого был выбран традиционный препарат широкого действия, применяемый в реставрационной практике, катамин. Вторым для сравнения был предложен сильный токсичный биоцид - бипиридин.

В первой экспериментальной серии оценивали фунгицидную активность препаратов в чистом виде методом прямого посева по скорости роста тест-культур в чашках Петри на питательной среде. Одновременно исследовали фунгицидное действие растворов препаратов в трех разных концентрациях: 0,01, 0,1 и 0,5 %. Результаты определения коэффициента торможения роста плесневых

грибов на 8-й день культивирования (по формуле Эбботта) приведены в таблице 5.5 и на диаграмме (Рисунок 5.23).

Таблица 5.5

Торможение роста (Т, %) тест-культур в присутствии биоцидов

Тест-культуры	Катамин АБ (%)			АгБион 2 (%)			Бипиридин (%)		
	0,5	0,1	0,01	0,5	0,1	0,01	0,5	0,1	0,01
<i>Aspergillus niger</i>	100	100	84	90	88	82	100	86	60
<i>Aspergillus flavus</i>	100	100	80	98	90	86	100	88	68
<i>Penicillium chrysogenum</i>	100	100	92	98	92	90	100	100	56
<i>Ulocladium atrum</i>	100	100	96	92	92	84	100	100	66
<i>Chaetomium globosum</i>	100	100	94	98	94	92	100	100	58

Все эксперименты проводили в 3 – 5 повторностях.

Результаты исследований показали, что АгБион-2 и Бипиридин можно отнести к сильным фунгицидам, сравнимым по действию с катамином. Катамин проявляет более сильное фунгицидное действие, чем два других препарата. Так, катамин полностью подавляет рост выбранных тест-культур (Т=100%) при концентрации растворов 0,5%, и 0,1%. Препарат Бипиридин так же, как катамин, оказывает фунгицидное действие в концентрации 0,5 %, но при снижении концентрации в пять раз (0,1%) абсолютное ингибирование не распространяется на все культуры. *Aspergillus niger* и *Aspergillus flavus* замедляют рост в присутствии бипиридина (0,1%). При разбавлении раствора до 0,01% бипиридин действует слабее катамина, при этом процент торможения роста для всех культур остается высоким (от 56 до 68%). АгБион-2 во всех трех концентрациях проявляет фунгицидные свойства: 0,5%-ное содержание препарата в питательной среде очень активно подавляет рост тест-культур (от 90 до 98%), при 0,1%-ном содержании препараты мы наблюдаем торможение роста на 88-94%, при 0,01% -

на 82-96%. Существенного различия между тремя выбранными концентрациями не обнаружено. Очевидно, что AgБион-2 в концентрации выше 0,01% является сильным ингибитором для выбранных культур микромицетов, но не приводит к их полной гибели.

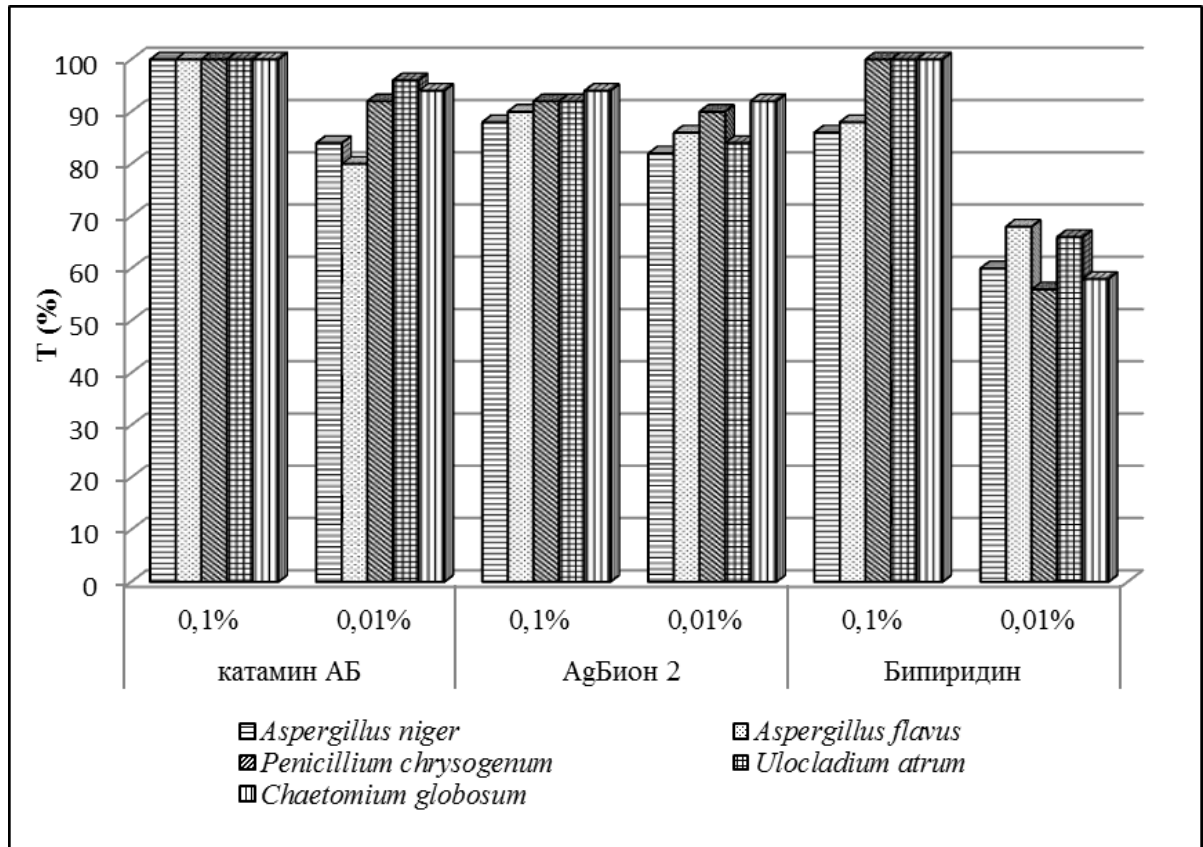


Рисунок 5.23 – Скорость роста тест-культур на питательных средах в присутствии фунгицидов

Еще раз следует обратить внимание на тот факт, что препарат AgБион-2 содержит 0,045% коллоидного серебра. Поэтому разбавление препарата в 100 раз и больше приводит к уменьшению концентрации Ag до $4,5 \cdot 10^{-4}\%$ и ниже! По данным этой серии экспериментов мы наблюдаем ингибирование тест-культур при концентрации наночастиц серебра $10^{-6}\%$. На диаграмме для наглядности представлены данные по ингибированию роста тест-культур в присутствии препаратов в двух концентрациях 0,1 и 0,01%.

Во второй экспериментальной серии фунгицидную активность препаратов разной концентрации, нанесенных на материал, определяли модифицированным диско-диффузионным методом. Образцы тканей обрабатывали методом

погружения на 10 мин. (модуль ванны 50) и методом орошения (до полного насыщения, 1,5-2,0 мл/дм²) и выдерживали их два месяца в комнатных условиях. Результаты тестирования приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6

Фунгистойкость образцов текстильных материалов

Образцы ткани	Тест-культуры	АгБион 2		Катамин		Бипиридин	
		1%	0,1%	1,0%	0,1%	1%	0,1%
Хлопок (батист)	<i>Aspergillus niger</i>	0	1	3	4	0	3
	<i>Aspergillus flavus</i>	0	2	2	3	0	3
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	0	4	2	3	0	4
	<i>Ulocladium atrum</i>	0	3	4	5	2	3
	<i>Chaetomium globosum</i>	0	2	4	5	1	3
Хлопок (бязь)	<i>Aspergillus niger</i>	0	2	3	4	0	3
	<i>Aspergillus flavus</i>	0	1	2	3	0	3
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	0	3	2	3	0	3
	<i>Ulocladium atrum</i>	0	3	4	5	2	4
	<i>Chaetomium globosum</i>	0	2	4	4	2	4
Лионский шелк	<i>Aspergillus niger</i>	3	4	4	4	0	3
	<i>Aspergillus flavus</i>	3	4	4	4	0	3
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	4	4	4	5	2	2
	<i>Ulocladium atrum</i>	3	4	3	4	2	3
	<i>Chaetomium globosum</i>	4	4	4	4	2	3
Атлас (хлопок + шелк)	<i>Aspergillus niger</i>	3	4	3	4	0	2
	<i>Aspergillus flavus</i>	3	4	3	5	0	2
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	3	4	4	4	0	3
	<i>Ulocladium atrum</i>	2	5	3	5	1	2
	<i>Chaetomium globosum</i>	2	3	3	4	1	3

- 0 – полное подавление роста, образование зоны подавления;
 1 – полное подавление роста;
 2 – паутинистый мицелий;
 3 – подавленный рост мицелия, спороношение не типичное;
 4 – ограниченный рост мицелия, подавленное спороношение;
 5 – развитый мицелия, обильное спороношение.

Диаграммы, представленные ниже (Рисунок 5.24.-5.27.) наглядно демонстрируют различия в устойчивости образцов тканей, обработанных разными препаратами по отношению к тест-культурам. Полное подавление роста всех тест-культур (0 баллов) отмечено на хлопчатобумажной ткани, обработанной AgБион-2 в концентрации 1% (Рисунок 5.24 и 5.25). Снижение концентрации в 10 раз ослабляет действие AgБион-2 до 1-4 баллов. Препарат бипиридин (1%) оказывал полное подавление трех тест-культур (0 баллов), а в концентрации 0,1% подавлял рост грибов немного слабее AgБиона. В свою очередь катамин (1 и 0,1%) не вызывал абсолютного подавления роста тест-культур: при 1% - 2-4 балла, при 0,1% - 3-5 баллов.

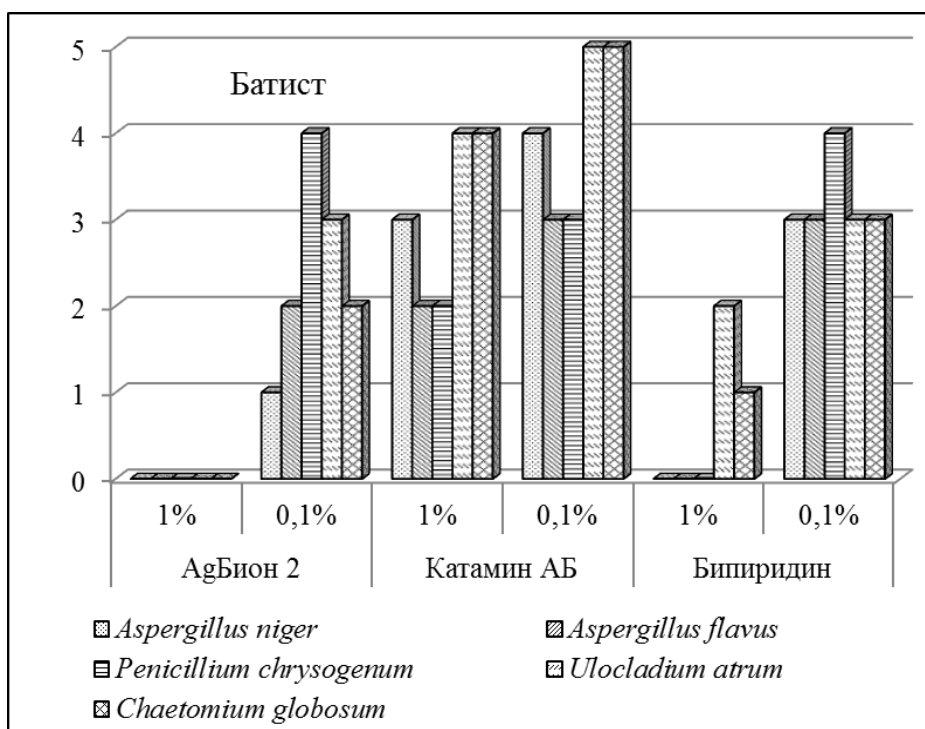


Рисунок 5.24 – Рост тест-культур на обработанных образцах батиста

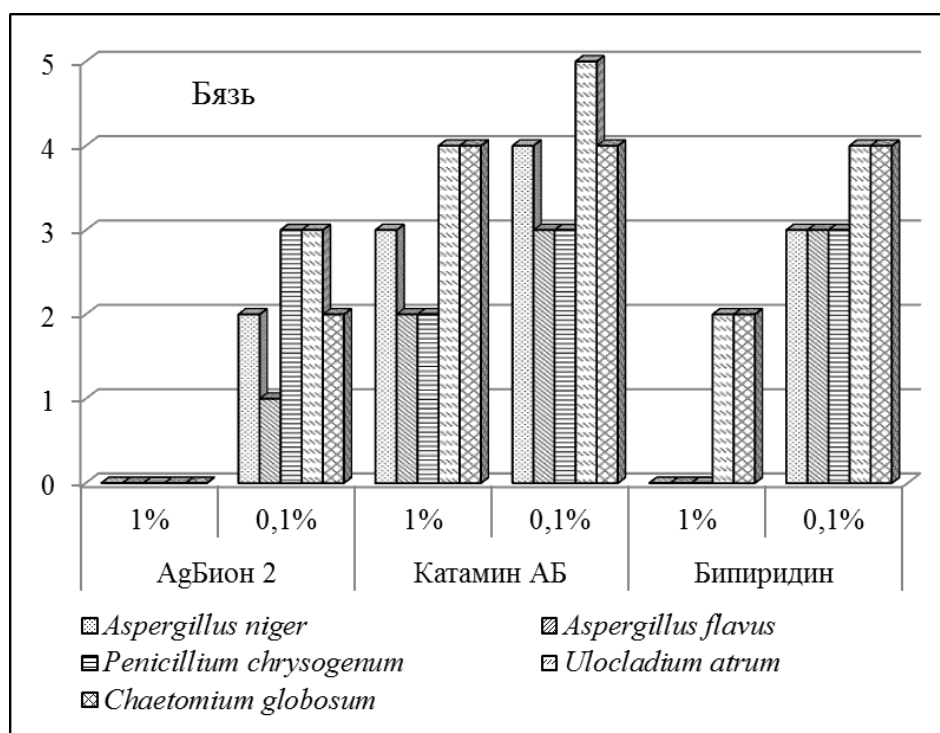


Рисунок 5.25 – Рост тест-культур на обработанных образцах бязи

Совсем иная картина отмечена у образцов лионского шелка, нити которого состоят из натурального белка – фиброина, и атласа, у которого долевая нить – хлопковая, а уток представлен натуральным шелком. Абсолютное ингибирование развития показал только бипирин (1%) и только для двух культур. Остальные препараты проявили на лионском шелке умеренное действие, не зависящее от концентрации (3-4 балла). Исключительную устойчивость показал гриб *Penicillium chrysogenum*, который в присутствии катамина (0,1%) развивался без изменений. На образцах атласа фунгицидная активность препаратов была выше, чем на шелке, и слабее, чем на хлопчатобумажной ткани. Несмотря на отличия, все же для большинства тест-культур подавление роста отмечено на уровне 2-4 балла.

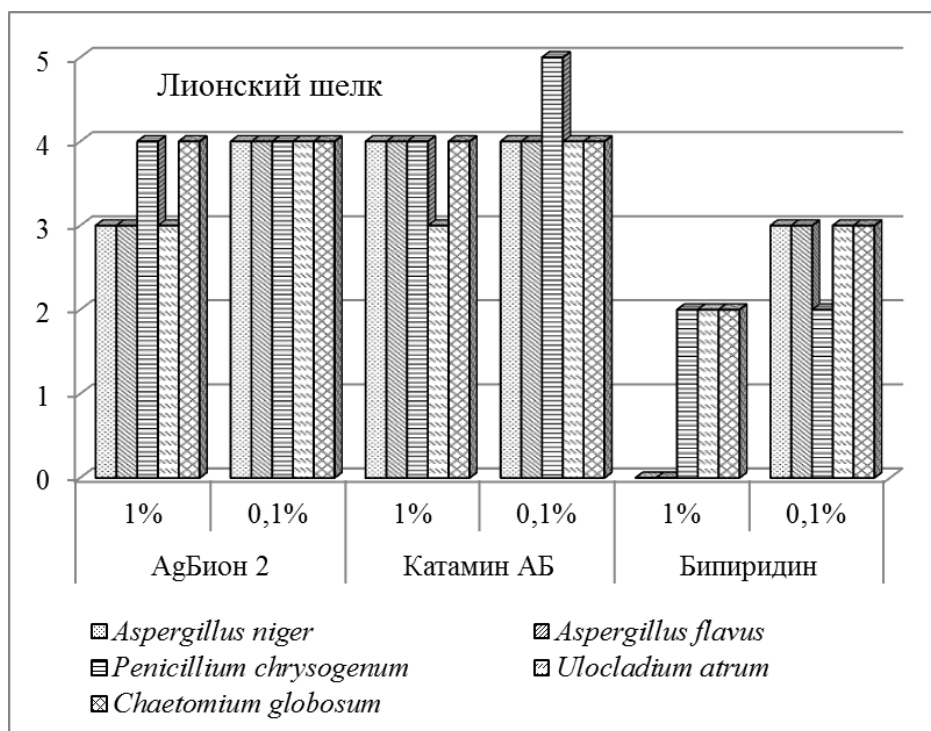


Рисунок 5.26 – Рост тест-культур на обработанных образцах лионского шелка.

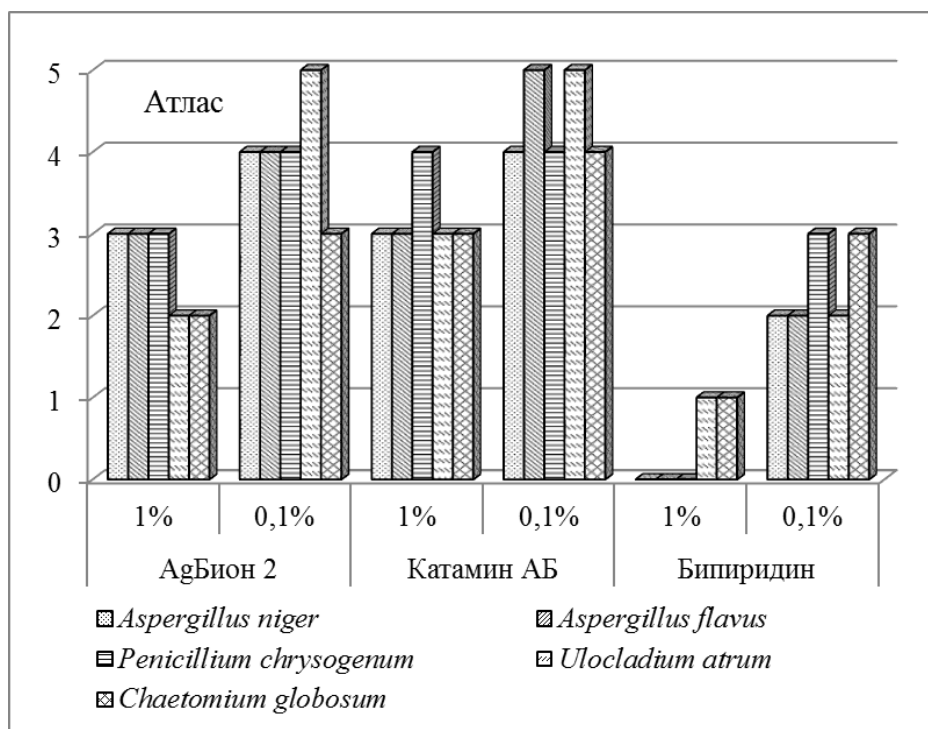


Рисунок 5.27 – Рост тест-культур на обработанных образцах атласа.

При сравнении фунгицидного действия AgБион-2 на разных видах текстильных материалов замечено, что препарат, нанесенный на ткань, содержащую шелк, проявляет более слабую активность. Скорее всего это связано с тем, что коллоидный раствор серебра на хлопке удерживается лучше, чем на шелке. Эта закономерность была подмечена нами ранее в предыдущем разделе. Действие бипиридина на разных тканях практически не различается (0-2 балла при концентрации 1%, и 2-4 балла – при 0,1%). Образцы хлопчатобумажной ткани, обработанные катамином более устойчивы к тест-культурам, чем образцы шелковой и смешанной ткани.

Еще раз хочется подчеркнуть, что препарат AgБион-2 в концентрации 1 и 0,1% содержит серебра 0,00045% и 0,000045% соответственно, или 10^{-4} и 10^{-5} процентов. Многие другие биоциды в таких малых дозах вообще не оказывают подавляющего действия или даже, наоборот, стимулируют рост микроорганизмов.

Таким образом, в результате проведенного сравнительного анализа фунгицидной активности нового препарата AgБион-2 и двух известных биоцидов показано следующее.

1. Фунгицидная активность AgБион-2 сравнима по степени подавления развития тест-культур с действием бипиридина и более сильная, чем у катамина.
2. AgБион-2 обладает большей фунгицидной активностью, чем катамин.
3. AgБион-2 обеспечивает высокую устойчивость в отношении испытанных тест-культур.
4. Фунгицидные свойства препарата AgБион-2 позволяют рассматривать его как перспективный и конкурентоспособный биоцид для текстильных материалов [205].

Тестирование обработанных биоцидами образцов тканей на вымываемость при стирках, истирание, светостойкость и другие, традиционные для текстильных материалов испытания, не проводили. Это обусловлено тем, что ткани музейного и реставрационного назначения, как правило, не подвергают стиркам, трению, световому старению и пр.

5.3 Защита реставрационной бумаги

После серии лабораторных испытаний защитного действия наночастиц металлов на образцах текстильных материалов и фильтровальной бумаги было проведено исследование фунгицидного действия препарата на специальные реставрационные виды бумаги. Фунгицидный эффект проверяли в отношении гриба *Chaetomium globosum*, опасного целлюлозолитического биодеструктора бумаги.

В исследованиях была использована реставрационная бумага различного назначения: японская, реставрационная, правдинская, форзацная, микалентная, акварельная (Рисунок 5.28).

Методика заражения и оценки фунгицидного эффекта по потере массы бумаги подробно изложена в статье [206].

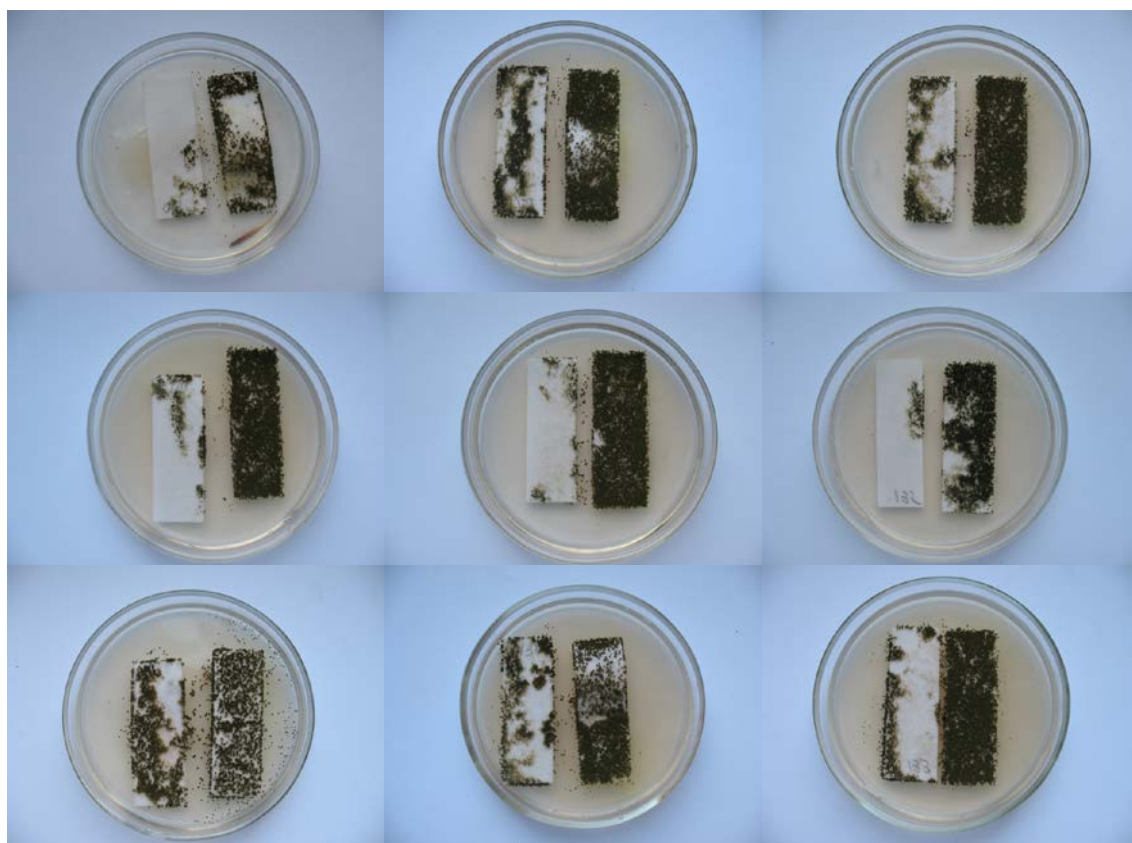


Рисунок 5.28 – Действие AgБион-2 (23-й день инкубации): слева в чашках образцы бумаги, обработанные разбавленным в 20 раз раствором AgБион-2, справа – образцы бумаги, обработанные водой

Максимальный фунгицидный эффект был отмечен у AgБион-2. Уменьшение массы бумаги, обработанной AgБион-2, составило 18%, в то время как разрушение бумаги, обработанной только растворителем (водой без наночастиц серебра), составило 47 % [206].

Действие препаратов AgБион-1 и AgБион-3 практически не отличалось от растворителей – изооктана и спирта с водой (1:1). Потери массы бумаги в результате деятельности гриба составили 26–29 %. Очевидно, спирт и изооктан обладают фунгицидным воздействием на сумчатые грибы р. *Chaetomium*, а включение наночастиц серебра в состав препаратов не усиливает их фунгицидные свойства.

Поскольку из экспериментальной серии препаратов с наночастицами серебра AgБион-2 оказался наиболее эффективным против сумчатых грибов р. *Chaetomium*, было исследовано его влияние на биостойкость реставрационной бумаги с разными характеристиками. Многие известные биоциды эффективны на материалах в концентрации 1–5%, поэтому для предварительной оценки фунгицидного действия AgБион-2 были выбраны коллоидные растворы 1%-ной и 5-ной концентраций, что соответствует в пересчете на серебро соответственно 0,00045% и 0,00225%.

В таблице 5.7 приведены результаты оценки защитного действия препарата AgБион-2 на реставрационных бумагах по 6-бальной шкале.

Таблица 5.7

Биостойкость бумаги, обработанной растворами AgБион-2 и водой

Наименование бумаги	Биостойкость бумаги, баллы		
	5 %-ный раствор	1 %-ный раствор	Вода
Японская	3	4-5	5
Реставрационная	0	4-5	5
Правдинская	0	4-5	5
Форзацная	0-1	3	5
Микалентная	2	4-5	5
Акварельная	0	4	5

1%-ный раствор AgБион-2 практически не повлиял на биостойкость бумаги к *Chaetomium* (4-5 баллов). Некоторый эффект был обнаружен лишь при обработке им форзацной бумаги (3 балла). Сильное положительное влияние на биостойкость практически всех тестируемых образцов оказал 5%-ный раствор AgБион-2. Полное подавление роста и развития колоний гриба наблюдали на образцах реставрационной, правдинской и акварельной бумаги (0 баллов). На форзацной бумаге отмечено незначительное количество плодовых тел гриба (0-1 баллов). Слабое подавляющее действие наблюдали на японской и микалентной бумагах. Очевидно, что AgБион-2 в концентрации 5% от исходного раствора показал хорошие результаты. 5-ный водный раствор AgБион-2 содержит всего чуть больше 0,002% действующего вещества (Ag), в то время как традиционные фунгициды оказывают эффект при концентрации действующего вещества 1–5. Эти результаты соответствуют ранее полученным данным для конидиальных грибов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Ulocladium*. Однако при защите бумаги следует учитывать ее индивидуальные характеристики. Так, японская и микалентная бумаги обладали более низкой биостойкостью к плесневым грибам р. *Chaetomium* по сравнению с другими тестируемыми типами реставрационной бумаги (Рисунок 5.29-5.31), поэтому для эффективной их защиты от плесневых грибов необходимо использовать фунгицид более высокой концентрации.

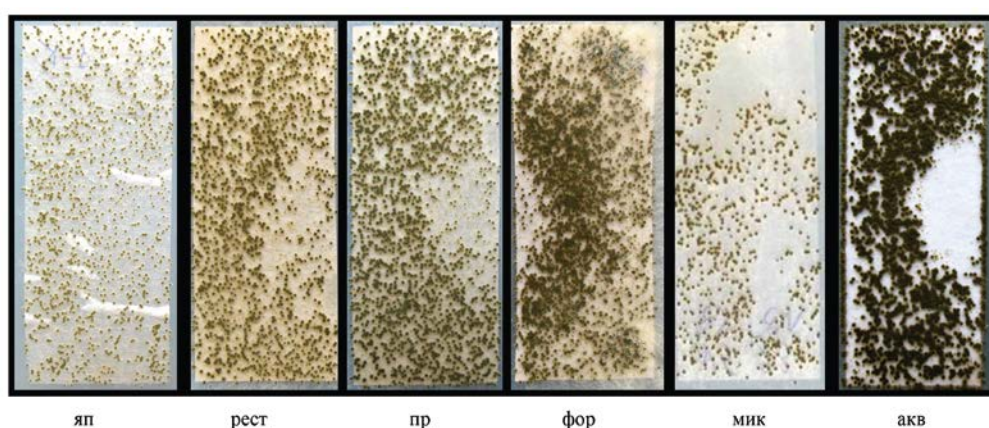


Рисунок 5.29 – Рост *Chaetomium globosum* на контрольных образцах бумаги, обработанных водой

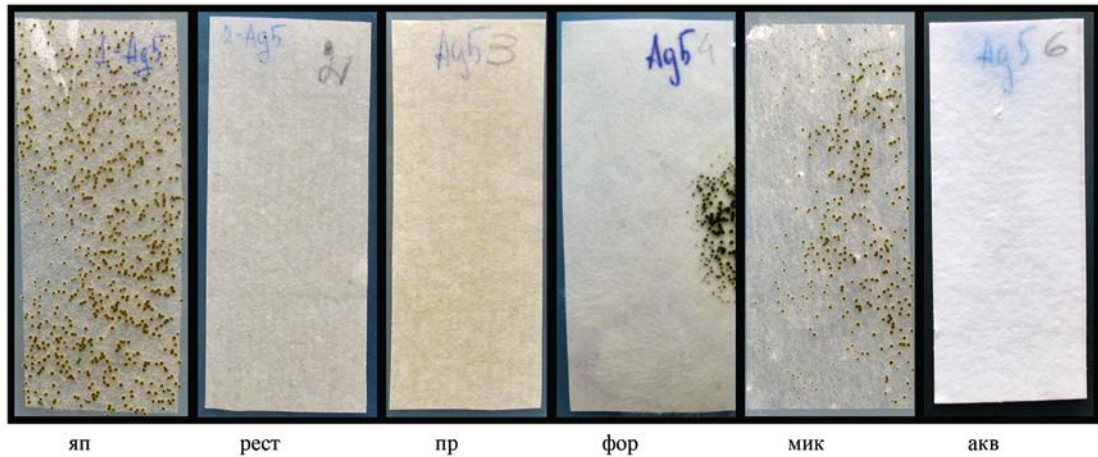


Рисунок 5.30 – Рост *Chaetomium globosum* на образцах бумаги, обработанных 5%-ным раствором AgБион-2

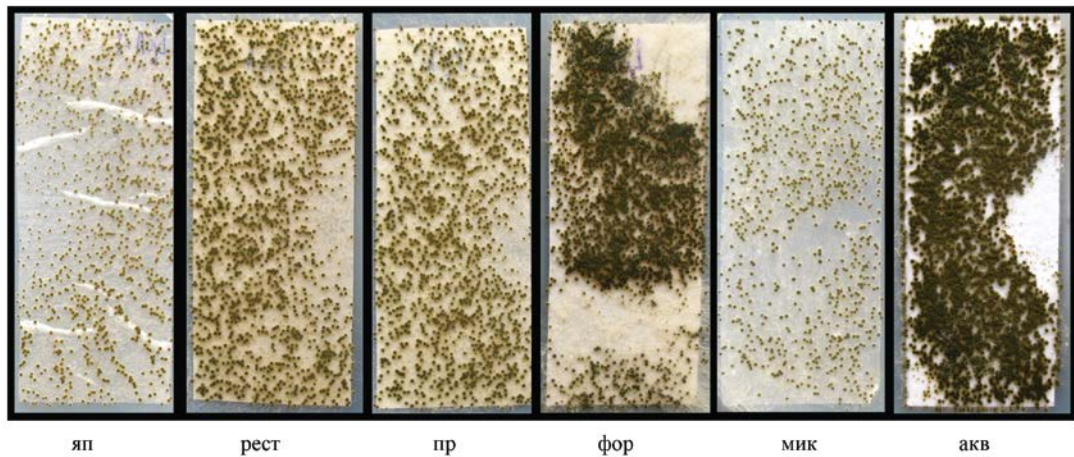


Рисунок 5.31 – Рост *Chaetomium globosum* на образцах бумаги, обработанных 1%-ным раствором AgБион-2

В результате проведенных исследований получены следующие результаты.

- AgБион-1 и AgБион-2 оказывают подавляющее действие на выбранные тест-культуры.
- AgБион-2 проявляет большую ингибирующую активность.
- AgБион-1 и AgБион-2 можно рассматривать как фунгистатики.
- для достижения фунгистатического эффекта достаточно проводить обработку тканей в течение 1 часа в растворах AgБион-1 и AgБион-2, где содержится 0,00225% металлического серебра в наноразмерной форме.

- для реставрационных бумаг наибольшим фунгицидным действием обладал 5 %-ный водный раствор AgБион-2 (концентрация действующего вещества 0,00225 %).

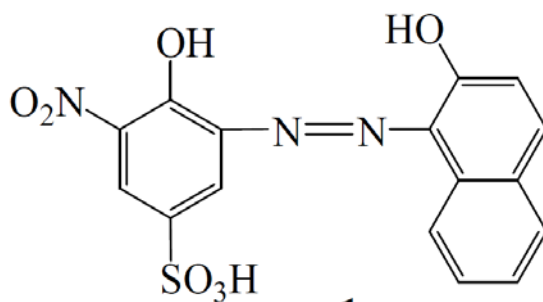
Проведенные исследования показывают, что в целом новые фунгициды с наночастицами серебра являются перспективными в области защиты материалов и реставрационных объектов от микроорганизмов-биодеструкторов. Обработка тканей препаратами AgБион-2 может быть рекомендована, как завершающий этап в технологическом цикле обработки волокнистых материалов для придания им антимикробных свойств. Однако требуются дополнительные экспериментальные исследования по подбору способов и методик использования этих препаратов с учетом специфики и особенностей материалов, а также по определению сроков сохранения ими фунгицидных свойств.

5.4 Получение окрашенных защищенных наносеребром шерстяных материалов

Следующая серия экспериментов была проведена с целью изучить фунгицидное действие наночастиц серебра при нанесении их на шерстяную ткань одновременно с кислотными красителями.

В связи с тем, что ранее были получены результаты по взаимодействию различных металлов с азосоединениями [207, 208], представлялось весьма интересным обнаружить возможный хелатирующий эффект, при котором наноразмерное серебро соединяется с определенными группами красителя.

С этой целью химиками-колористами была синтезирована опытная партия красителей с различными хелатирующими центрами.



Образцы шерсти (10x20 см) выдерживали в растворе сульфата натрия (Na_2SO_4) 20 мин. при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$, добавляли раствор красителя и раствор коллоидного наносеребра, в течение получаса подогрели до $100\text{ }^\circ\text{C}$. После 30 минут кипячения добавляли серную кислоту (H_2SO_4) и продолжали кипятить еще полчаса. После этого модульную ванну остужали, образцы промывали в горячей и холодной воде и высушивали. Для определения биостойкости из больших образцов вырезали диски. В данной серии опытов использовали препарат (водную композицию на основе коллоидного наносеребра), полученный в МГУДТ.

Раствор препарата наносеребра вносили в красильную ванну в разных количествах: от 0,5 до 12,5% от веса шерсти, всего 5 вариантов.

Количественное содержание серебра на обработанной шерстяной ткани определяли в Институте проблем мониторинга загрязнений природных сред НПО «Тайфун» методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии. В таблице 5.8 приведены результаты измерения концентрации наносеребра на поверхности образцов в соответствии с концентрацией рабочего раствора препарата наносеребра в красильной ванне.

Таблица 5.8

Зависимость концентрации наночастиц Ag на поверхности ткани от концентрации рабочего раствора и количества стирок

Концентрация раб. р-ра препарата наноAg (% от веса ткани)		0,50	1,25	2,50	5,00	12,50
Концентрация наночастиц Ag на поверхности ткани (ppm)	без стирок	3,7	6,5	11,0	16,0	11,0
	после 1 стирки с мылом	2,1	3,4	5,4	12,0	11,0
	после 10 стирок с мылом	1,5	2,4	5,4	6,5	9,2

Полученные выкраски подвергали стиркам по ГОСТу 9733.4-83 до 10 раз для оценки степени закрепления и вымываемости серебра на образцах шерсти².

Далее, для определения того, влияет ли на фунгистойкость выкрасок наносеребро, добавленное в красильную ванну (одновременная обработка серебром и крашение) или сами красители обладают фунгицидным эффектом, до и после стирок провели серию экспериментов:

- на тест-культурах плесневых грибов диско-диффузионным методом определяли фунгицидные свойства чистого красителя разной концентрации: 0,1; 0,5; 1,0%-ные водные растворы;

- тем же методом определяли фунгицидные свойства исходного (0,3%) и рабочего раствора наносеребра (0,003%);

- дополнительно оценивали фунгицидные свойства мыльного раствора (5г/л);

² Работы по оценке степени закрепления и вымываемости серебра на образцах шерсти проводили на кафедре ОХ МГУДТ.

- определяли устойчивость к обрастанию выкрасок, полученных при обработке препаратом наносеребра уже готовых выкрасок (2,5% от веса волокна);
- определяли устойчивость к обрастанию выкрасок, полученных при одновременном добавлении наносеребра в красильную ванну;
- все выкраски оценивали на устойчивость к заражению после стирок в присутствии или отсутствии моющего раствора.

Результаты экспериментов приведены в таблицах 5.9-5.11.

Таблица 5.9

Фунгицидная активность красителя, растворов наносеребра и моющего раствора

Тест-культуры	Краситель, %			НаноAg		Р-р мыла
	1,0	0,5	0,1	Исх. р-р	Раб. р-р	
<i>Aspergillus niger</i>	5	4	4	0	3	4
<i>Aspergillus flavus</i>	4	3	3	5	5	4
<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	5	5	0	5	5
<i>Penicillium brevi-compactum</i>	5	3	4	0	3	5
<i>Penicillium funiculosum</i>	4	5	5	0	5	5

По данным таблицы видно, что исходный препарат наносеребра обладает высокой фунгицидной активностью: четыре из пяти тест-культур были полностью подавлены. Растворы красителя не проявляют (5 баллов) или проявляют слабое (3-4 балла) подавляющее действие. Раствор мыла никак не влияет на развитие тест-культур.

Фунгицидная активность образцов шерсти, обработанных наносеребром
после крашения

Тест-культуры	Без обработок		Окраш. красителем		Обработ. наноAg После крашения		
	Исх.	10 стир.	Исх.	10 стир.	Исх.	10 стир.	10 стир. б/
<i>Aspergillus niger</i>	3	3	5	3	5	5	5
<i>Aspergillus flavus</i>	4	4	5	4	5	5	5
<i>Penicillium chrysogenum</i>	4	4	5	4	5	5	5
<i>Penicillium brevicompactum</i>	5	5	5	5	5	5	5
<i>Penicillium funiculosum</i>	4	5	4	5	5	5	5

Результаты испытаний образцов шерсти (неокрашенных, окрашенных и обработанных наносеребром после крашения) позволяют сделать вывод о том, что сами по себе крашение, обработка нанопрепаратом и последующие стирки не обеспечивают устойчивости к плесневому заражению.

Результаты проведенных испытаний позволяют заметить интересную закономерность: образцы, не прошедшие мокрой обработки, показывают слабую (3-4 балла) или отсутствие (5 баллов) устойчивости к заражению грибами. Однако, после первой стирки, образцы проявляют биологическую активность в отношении тест-культур почти во всех случаях. Фунгицидная активность возрастает еще больше после десятикратных стирок или остается на том же уровне (0-2 балла).

Фунгицидная активность образцов шерсти, окрашенных с одновременной
обработкой наносеребром

Кол-во раб. р-ра наноAg в крас. ванне, % от массы волокна	Обрастание образцов шерсти тест-культурами											
	<i>Aspergillus niger</i>			<i>Penicillium chrysogenum</i>			<i>Penicillium brevi-compactum</i>			<i>Penicillium funiculosum</i>		
	Количество стирок											
	0	1	10	0	1	10	0	1	10	0	1	10
0,5	4	2	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
1,25	4	4	2	5	4	0	5	0	0	5	0	2
2,5	3	0	0	4	2	0	4	2	2	4	0	1
5,0	4	3	0	4	2	1	4	2	2	5	3	0
12,5	3	3	0	5	2	0	5	2	2	5	2	1

По-видимому, молекулы - стабилизаторы наночастиц образуют вокруг серебра своеобразную «шубу», не давая частицам агрегировать. При мокрых обработках мыльные растворы (поверхностно-активные вещества) частично разрушает эту оболочку, что дает возможность проявить наночастицам серебра фунгицидные свойства.

Выяснение точной химической природы этого явления требует отдельных исследований.

Таким образом, проведенные испытания подтвердили предположение об усилении фунгицидного эффекта при применении модифицированного способа крашения шерсти с одновременной обработкой препаратом наносеребра. При таком способе крашения происходит дополнительная координация наночастиц серебра по хелатирующим группам азокрасителя.

Испытанный препарат наносеребра при добавлении его в красильную ванну в концентрации от 0,5 до 12,5% от массы волокна обеспечивает защиту образцов шерсти от плесневого заражения при многократных стирках.

Такая модифицированная обработка может быть рекомендована для защиты шерстяных тканей от плесневого заражения.

ГЛАВА 6. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ФУНГИЦИДНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В предыдущих главах были рассмотрены различные способы придания биостойкости разным волокнистым материалам. Оценку фунгистойкости проводили несколькими методами. В настоящей главе будут описаны преимущества и недостатки этих методов, а также будут предложены уже реализованные на практике модифицированные методы экспресс-оценки биоцидных свойств.

По сути, все использованные нами методы тестирования можно разделить на четыре категории (подробно методы описаны в главе «Материалы и методы»):

1. Метод определения линейной скорости радиального роста колоний микроорганизмов на твердой питательной среде (Рисунок 6.1. и 5.8.);

2. Метод определения скорости развития микроорганизмов на жидкой питательной среде по показателю мутности и поверхностному росту мицелия (Рисунок 6.2.);

3. Диско-диффузионный метод (Рисунок 6.3.-6.5.);

4. Метод «агаровых сеток» (Рисунок 6.6.-6.8.).

Анализ использования этих методов в ходе многолетних экспериментальных работ, проводимых автором в соавторстве с коллегами, позволяет составить рекомендации по тестированию биостойкости текстильных материалов (см. табл. 6.1).

1. Метод определения линейной скорости радиального роста колоний на твердой питательной среде. Следует отметить, что стандартный метод определения линейной скорости радиального роста колоний микроорганизмов на твердой питательной среде является весьма трудоемким. Процедура занимает много времени и требует большого количества тестируемых препаратов. Вместе с тем, до сих пор считается, что коэффициент замедления линейной скорости роста колоний является достоверным количественным показателем при определении биоцидной активности различных веществ. Этот метод исключает «человеческий

фактор», а оценка фунгицидной активности вычисляется математически, по формуле (см. главу «Методы»). Визуально метод является очень наглядным. При сравнении с контролем (на рис 6.1 это левый верхний угол) хорошо заметно отставание роста колоний на чашках Петри с красителем. Методом определения линейной скорости роста колоний на твердой среде можно тестировать только сами вещества (но не выкраски).

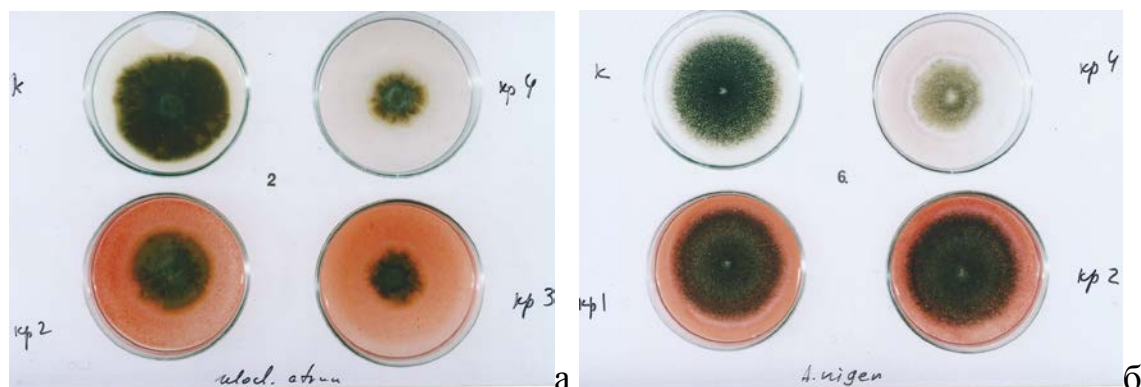
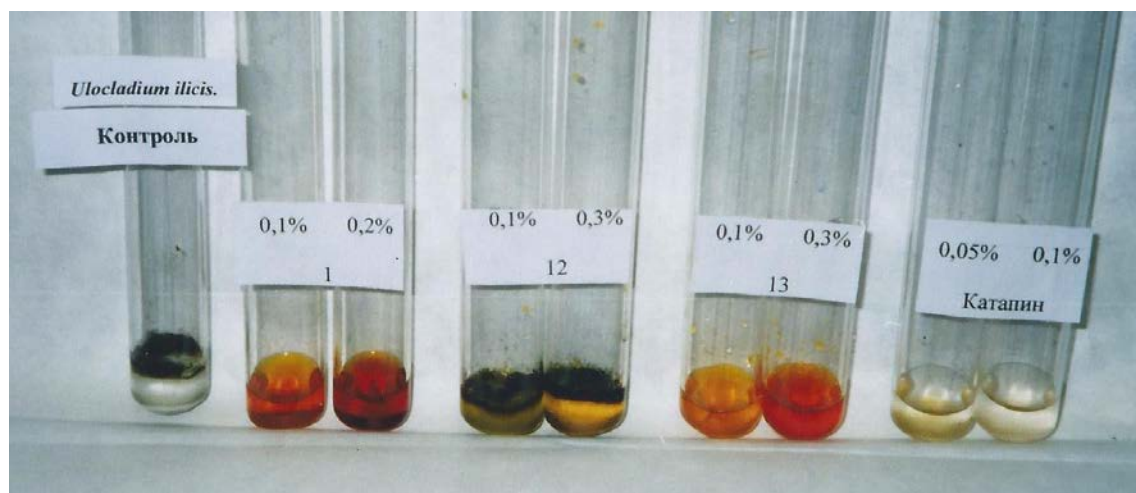


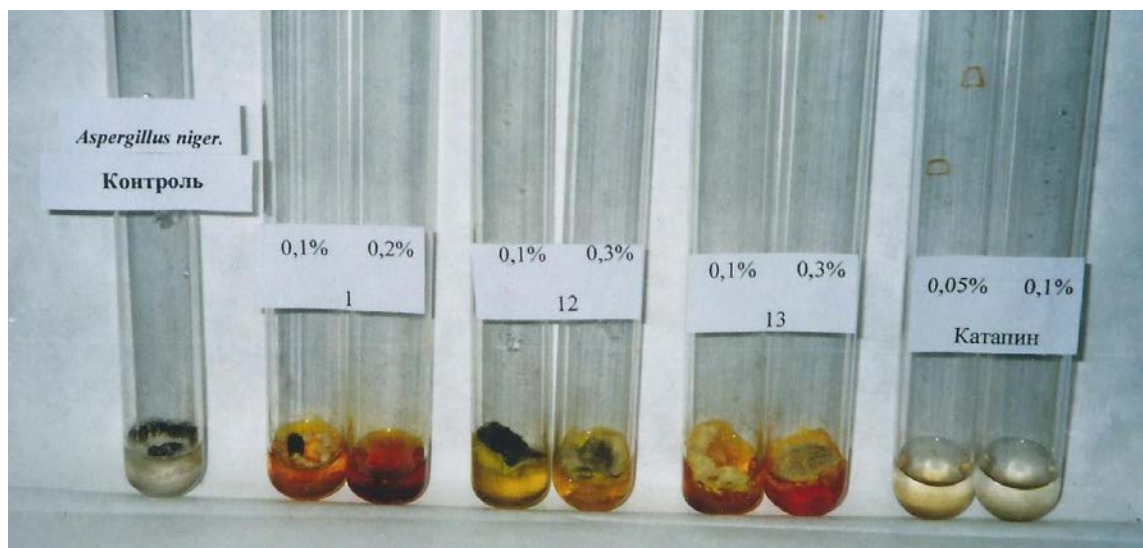
Рисунок 6.1 – Метод определения линейной скорости радиального роста колоний на твердой питательной среде в чашках Петри. Рост *Ulocladium atrum* (а) и *Aspergillus niger* (б) в присутствии разных красителей

2. Метод определения скорости развития микроорганизмов на жидкой питательной среде. Этот метод еще сложнее предыдущего. Кроме временных затрат на подготовку проб, необходимо очень тщательно оперировать с микродозами препаратов для того, чтобы проводить эксперимент в небольших объемах питательной среды. В пробирках в конечном объеме (от 2,5 до 5,0 мл) должно находиться три компонента: жидкая питательная среда, тестируемый препарат и суспензия спор тест-культуры. При этом каждый компонент должен иметь определенную концентрацию в конечном объеме (Рисунок 6.2). Оценка фунгицидной активности проводится визуально, поэтому индивидуальное восприятие мутности раствора или степени развития мицелия может отличаться у разных исследователей. Точной оценкой можно считать только полное отсутствие фунгистойкости (когда опытная пробирка не отличается от контрольной) или абсолютное подавление (когда раствор в пробирке остается прозрачным). Этим

методом можно тестировать только сами вещества (но не выкраски), как и в методе на твердой питательной среде.



а



б

Рисунок 6.2 – Метод определения скорости развития микроорганизмов на жидкой питательной среде. По сравнению с контролем краситель **13** и препарат Катапин подавляют развитие *Ulocladium atrum* (а). *Aspergillus niger* подавляет только Катапин, краситель 13 не действует (б)

Оба вышеописанные методы можно применять для тестирования только водо- и спирторастворимых соединений, так как питательная среда для микроорганизмов – это водный раствор солей и сахарозы (с добавлением агар-агара для твердых сред). Тестирование соединений, растворимых в других

органических растворителях, дает большую ошибку из-за неравномерного распределения вещества в объеме питательной среды.

3. Диско-диффузионный метод. В нашей работе мы применяли модифицированный диско-диффузионный метод. Модификация заключается в том, что метод применен не для водорастворимых антибиотиков, которые легко диффундируют в питательную среду, а для водонерастворимых соединений. В нашем случае чашка Пети используется как влажная камера, но с питательной средой. Поэтому тест-культуры микроорганизмов развиваются быстрее, чем просто во влажной камере (методы по ГОСТ 9.048-89 и 9.049-91). Примененный в настоящей работе метод можно назвать экспресс-методом: он позволяет за 3-5 суток оценить биостойкость соединений, заранее нанесенных на диски фильтровальной бумаги. Кроме того, метод позволяет оценить биостойкость выкрасок текстильных материалов. По характеру роста грибов на образцах выкрасок и по зоне подавления роста вокруг образцов можно определить биологическую активность препарата (красителя), которым пропитан бумажный диск (Рисунок 6.3 и 6.4). Шестибальная шкала оценки характера развития тест-культур заимствована из метода по ГОСТу. При испытании образцов текстильных материалов, обработанных красителями, мы моделируем неблагоприятные условия эксплуатации материала. Устойчивость образцов тканей к обрастанию в таких условиях гарантирует безусловную фунгицидную защиту материала в более мягких условиях эксплуатации. Диско-диффузионный метод очень удобен при одновременном тестировании множества образцов, поскольку позволяет размещать несколько образцов на одной чашке Петри (Рисунок 6.5). При испытании новых препаратов, как правило, в распоряжении исследователя имеются очень малые количества вещества, а диско-диффузионный метод как раз позволяет работать с небольшими порциями [209].

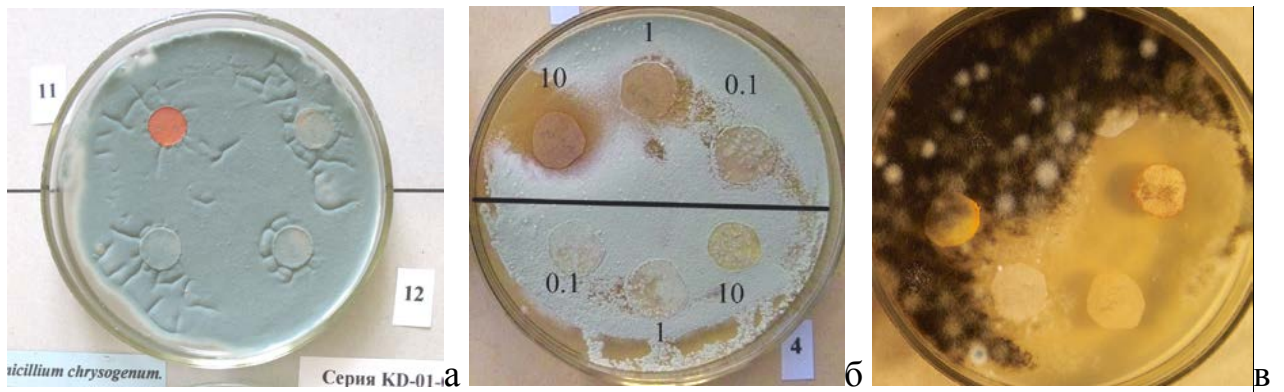


Рисунок 6.3 – Диско-диффузионный метод. Тестирование препаратов, нанесенных на фильтровальные диски. Хорошо заметны все варианты влияния препаратов на развитие тест-культур: от отсутствия подавления (5 баллов) до полного подавления с зоной ингибирования (0 баллов)

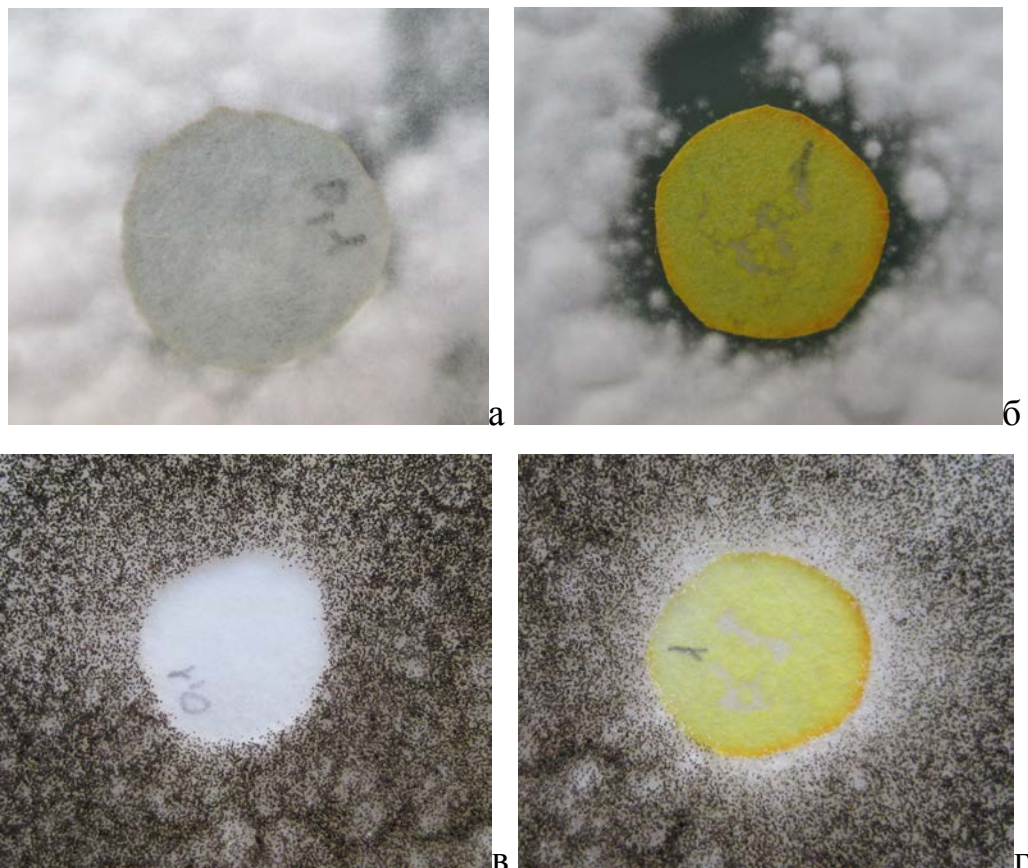
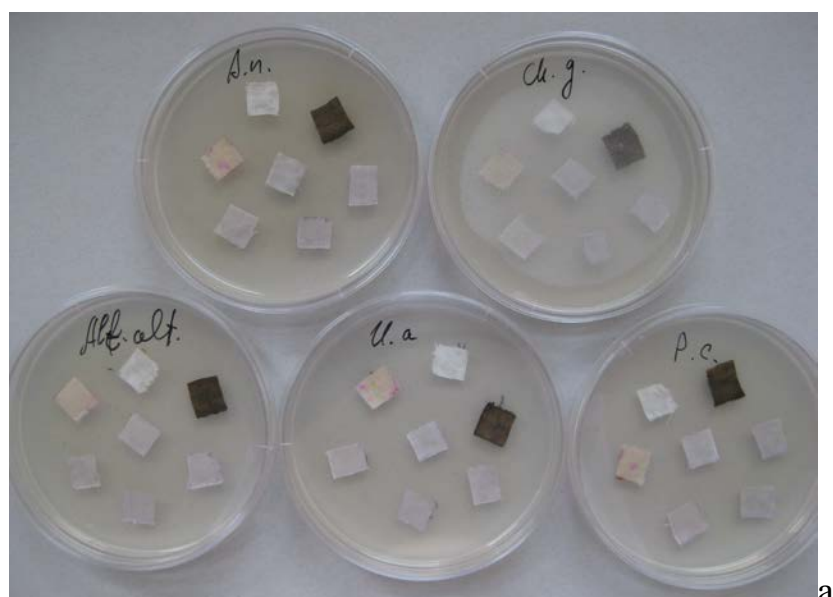


Рисунок 6.4 – Диско-диффузионный метод. Подавление роста *Penicillium chrysogenum* (а, б) и *Aspergillus niger* на фильтровальных дисках с нанесенными препаратами: 1 балл – а, б, г; 0 баллов – б (с зоной подавления)



а



б



в

Рисунок 6.5 – Диско-диффузионный метод для тестирования выкрасок: до начала инкубирования (а), на 3-и сутки. Соединение 1 подавляет развитие *Ulocladium atrum* (б), соединения 1,2,3,4 подавляют *Penicillium chrysogenum*

4. Метод «агаровых сеток» интересен тем, что он позволяет за очень короткий срок сделать прикидочную оценку фунгицидных свойств материала и препаратов. Кроме того, этот метод в отличие от всех других, моделирует условия органического загрязнения материала в естественных условиях эксплуатации. Этим методом можно тестировать как сами препараты, так и обработанные ими образцы материалов. Недостаток метода состоит в том, что он требует проведения лабораторных замеров через каждые 2-3 часа в течение 2-х суток. Это не всегда удобно для исследователя. В данной работе мы применяли модифицированный метод «агаровых сеток»: в питательную среду одновременно добавляли

суспензию спор двух тест-культур: *Aspergillus niger* и *Ulocladium atrum*. Эти плесневые грибы были выбраны потому, что *Aspergillus niger* является обязательной тест-культурой во всех зарубежных стандартах и почти во всех российских ГОСТах, а *Ulocladium atrum* проявляет, по нашим экспериментальным данным, высокую чувствительность к различным биоцидам.

Степень фунгицидной активности в этом методе определяют по времени наступления стадии ветвления мицелия (под микроскопом). Это довольно точный показатель (Рисунок 6.7). Если стадия ветвления на опытном образце наступает значительно позже, чем на контрольном, то можно говорить об устойчивости к заражению.

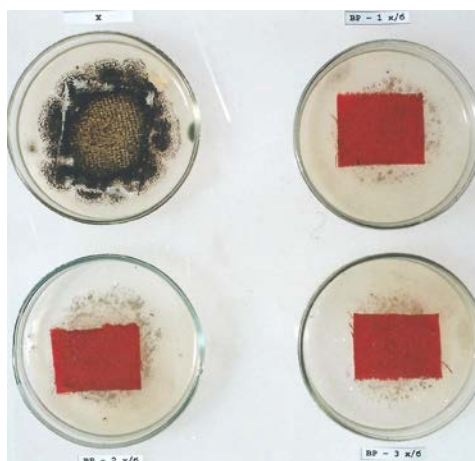


Рисунок 6.6 – Метод «агаровых сеток»: образцы выкрасок в чашке Петри на третий день инкубирования. К этому времени тестирование под микроскопом уже окончено. Мы видим визуальное подтверждение фунгицидного действия красителей по сравнению с чистым хлопком

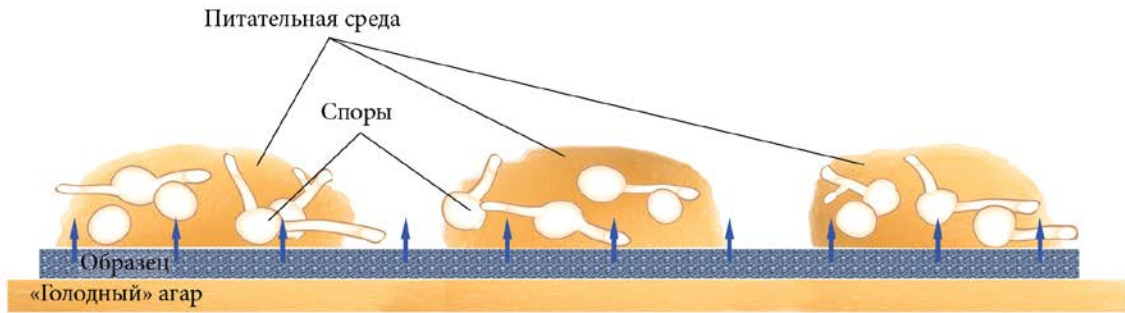


Рисунок 6.7 – Метод «агаровых сеток»: схематичное изображение

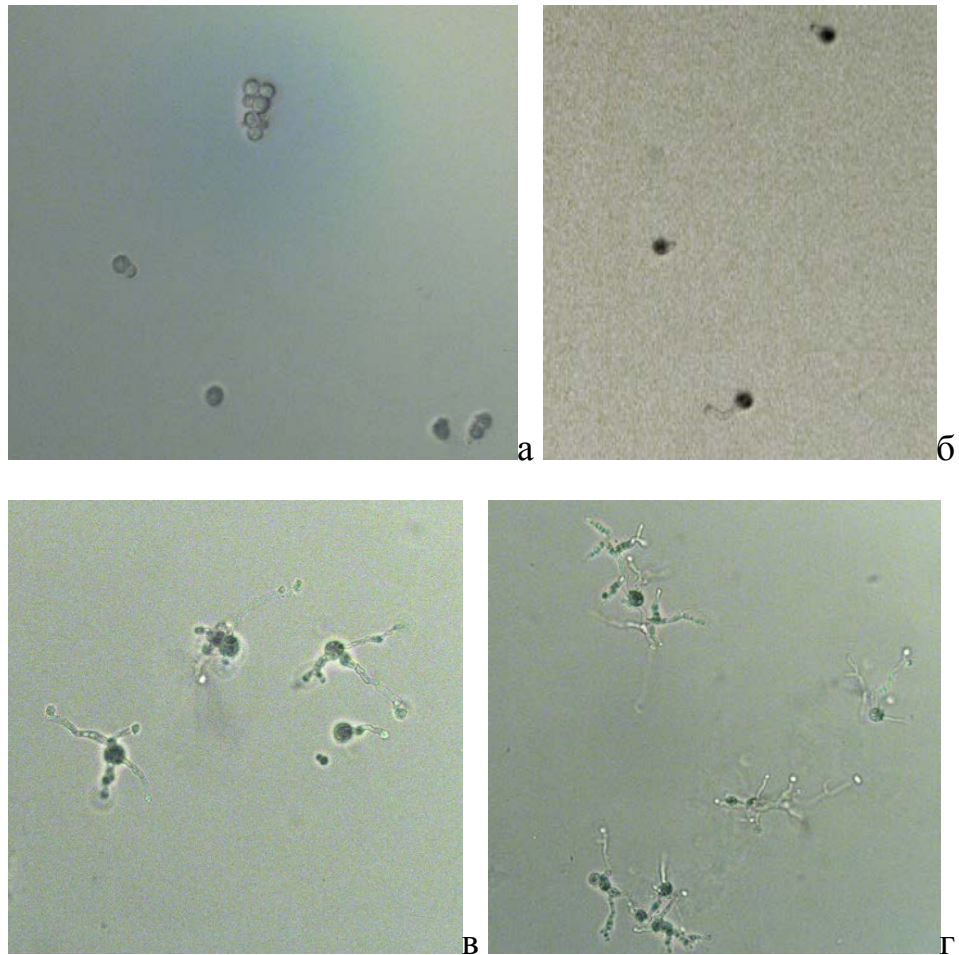


Рисунок 6.8 – Метод «агаровых сеток»: покоящиеся споры (а), прорастающие споры (б), стадия ростковых трубок (в) и начало ветвления мицелия под микроскопом.

Методы тестирования на фунгистойкость волокнистых материалов в зависимости от поставленных задач

№	Задача \ Метод тестирования	По скорости роста колоний на твердой питательной среде	По скорости роста мицелия на жидкой питательной среде	Метод «агаровых сеток»	Диско-диффузионный метод
1	Определение фунгицидной активности препаратов (красителей) до обработки ими образцов ткани	<p style="text-align: center;">Да</p> для веществ, растворимых в воде и органических растворителях при тестировании небольшого количества препаратов на большом количестве тест-культур	<p style="text-align: center;">Да</p> только для водорастворимых веществ, при тестировании небольшого количества препаратов на большом количестве тест-культур	Нет	<p style="text-align: center;">Да</p> для веществ, растворимых в воде и орг. р-рителях при тестировании большого количества препаратов на нескольких тест-культурах (до 5)

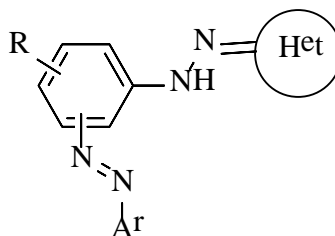
2	<p>Определение фунгицидной активности препаратов (красителей) после обработки ими образцов ткани (т.е. на выкрасках)</p>	Нет	Нет	<p style="text-align: center;">Да</p> <p>Для экспресс тестирования (2 суток) небольшого количества выкрасок на небольшом количестве тест-культур не более 4-х одновременно</p>	<p style="text-align: center;">Да</p> <p>Для ускоренных испытаний (3-5 суток) большого количества выкрасок на небольшом количестве тест-культур (до 5)</p>
3	<p>Определение фунгицидной активности собственно волокон тканей, нетканого мат-ла</p>	Нет	Нет	<p style="text-align: center;">Да</p> <p>Для экспресс тестирования (2 суток) небольшого количества образцов на небольшом количестве тест-культур не более 4-х одновременно</p>	<p style="text-align: center;">Да</p> <p>Для ускоренных испытаний (3-5 суток) большого количества образцов на небольшом количестве тест-культур (до 5)</p>

В наших работах по изучению фунгистойкости красителей все первые выкраски тестировали методом «агаровых сеток». Тогда необходимо было понять, представляют ли красители на основе дихлорпиридина с гетероциклами интерес как фунгицидные препараты [190, 198, 200, 210, 211]. Для прикидочной оценки с использованием всего двух тест-культур этот метод был очень удобен: он не требовал большого количества тестируемого вещества и лабораторного оборудования, позволял провести экспресс-анализ.

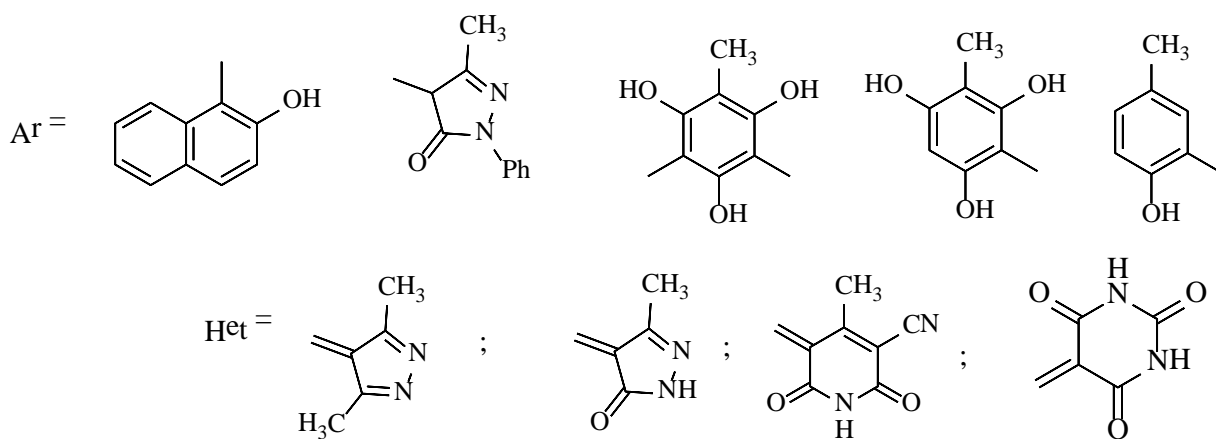
Последующие эксперименты по оценке фунгицидной активности выкрасок мы проводили диско-диффузионным методом. Это делалось, во-первых, для охвата большого количества соединений и выкрасок и, во-вторых, потому, что часть соединений можно было растворять только в органических растворителях (таких как ДМСО).

Один из наиболее ярких примеров успешного применения диско-диффузионного метода продемонстрирован ниже и более подробно описан в работе [209]. Серия тестов показывает, что в эксперименте в течение короткого времени можно оценить фунгистойкость множества образцов, размещая их по нескольку штук в одной чашке Петри. На 3-и сутки можно понять, какие из красителей в отношении каких тест-культур являются эффективными, умеренными или слабыми биоцидами.

Тестирование проводили с образцами шерсти и полиамида, окрашенными бисазокрасителями с различными гетарильными группами.



, где



По фотографиям этой серии экспериментов (Рисунки 6.9- 6.12) видно, что по отношению к *Ulocladium atrum* все красители являются в той или иной степени фунгицидами. По отношению к *Aspergillus niger* устойчивость проявил только один образец (краситель **10**). В отношении двух других тест-культур, *Aspergillus flavus* и *Penicillium chrysogenum*, ингибирующее действие отмечено на четырех образцах (красители **8, 9, 10, 11**).

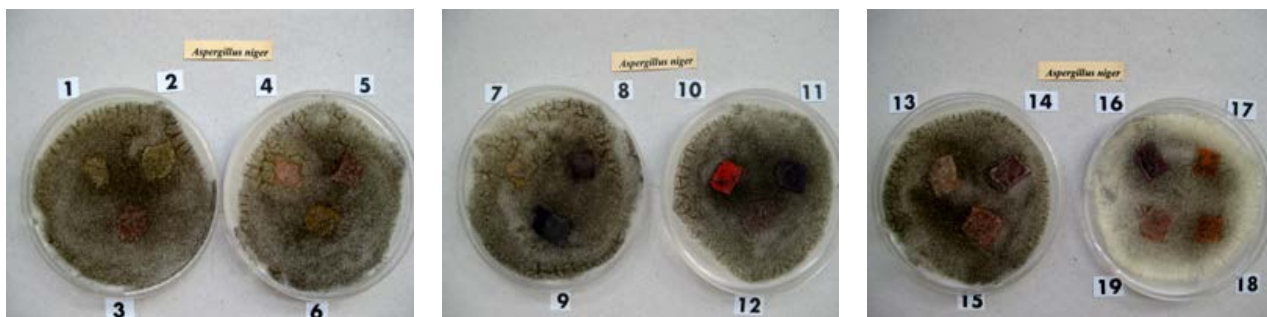


Рисунок 6.9 – Тестирование образцов тканей на устойчивость к *Aspergillus niger*. Наибольшей фунгистойкостью обладают выкраска 10



Рисунок 6.10 – Тестирование образцов тканей на устойчивость к *Aspergillus flavus*. Наибольшей фунгистойкостью обладают выкраски 8, 9, 10, 11

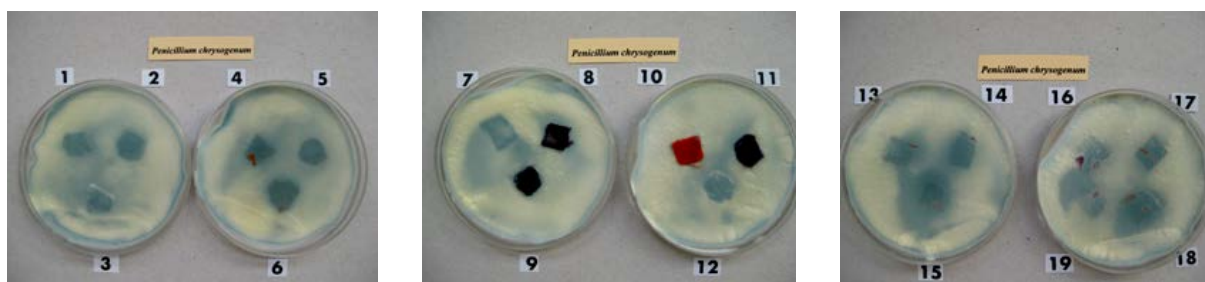


Рисунок 6.11 – Тестирование образцов тканей на устойчивость к *Penicillium chrysogenum*. Наибольшей фунгистойкостью обладают выкраски 8, 9, 10, 11

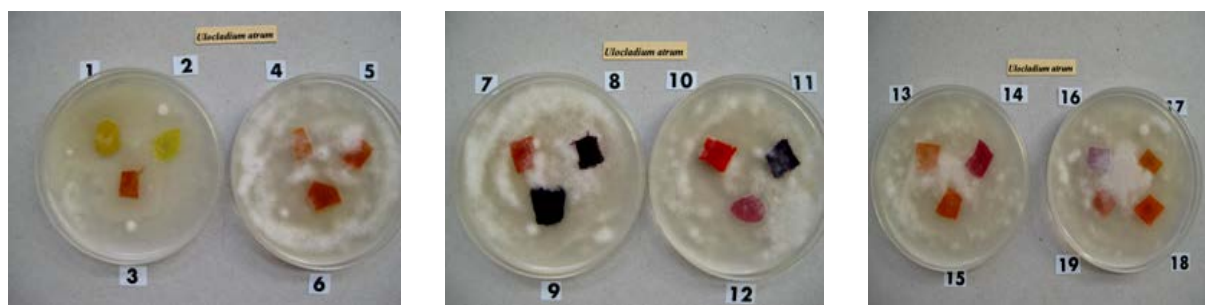
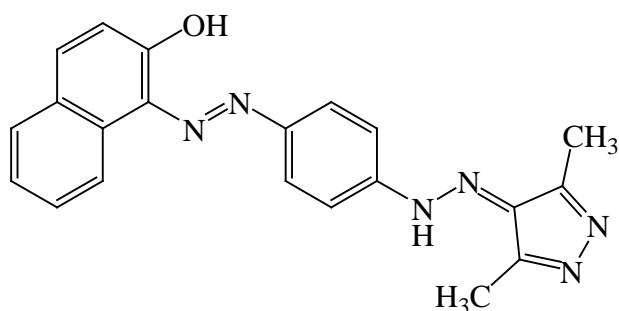


Рисунок 6.12 – Тестирование образцов тканей на устойчивость к *Ulocladium atrum*. Наибольшей фунгистойкостью обладают практически все выкраски

Совокупная оценка фунгицидной активности разных красителей этой серии позволяет признать один краситель (**10**) как универсальный фунгицид в отношении данных тест-культур. Под номером **10** был тестирован краситель с формулой



Таким образом, получив за короткий срок визуальный ряд подавления роста грибов на выкрасках, мы имеем возможность отобрать образцы с ярко выраженным подавляющим эффектом для дальнейшего, более полного изучения. Важно, что визуальную оценку может проводить и не специалист.

В результате анализа накопленных в работе данных по оценке фунгицидной активности препаратов и образцов волокнистых материалов установлено следующее.

- Модифицированный диско-диффузионный метод для оценки фунгицидной активности является универсальным для тестирования любых соединений и образцов материалов. Одновременно можно тестировать большое количество образцов с использованием множества тест-культур. Визуальную оценку результатов может проводить не специалист-миколог.
- Метод «агаровых сеток» можно рассматривать как экспресс-метод предварительного тестирования образцов материалов для отсева заведомо не биостойких препаратов.
- Оба метода (модифицированный диско-диффузионный и метод «агаровых сеток») позволяют испытывать любые текстильные материалы с несмачиваемой поверхностью (гидрофобные или ворсистые).

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология антимикробной обработки нетканого полотна путем «прививки» ПГМГ-гидрохлорида к целлюлозному волокну, что позволило увеличить срок эксплуатации фильтров более, чем в 20 раз. Данную методику можно рекомендовать для антимикробной защиты целлюлозных материалов, находящихся в условиях постоянного увлажнения.
2. Установлено, что фунгистойкость капроновых волокон, окрашенных хелатообразующими красителями, содержащими пиразолоновый фрагмент, существенно повышается при дополнительной обработке ткани растворами солей после крашения. Бóльший фунгицидный эффект достигается при использовании солей кобальта и никеля. Подобное комбинированное крашение можно рекомендовать для придания биостойкости тканям музейного и реставрационного назначения.
3. Доказано, что синтезированные азопроизводные 2,4,6-тригидрокситолуола (МФГ) проявляют фунгицидную активность относительно плесневых грибов, развивающихся на текстильных материалах из натуральных (шерсть) и синтетических (полиамид) волокон. Выявлена взаимосвязь строения азосоединения и фунгицидной активности. Эти особенности азокрасителей следует учитывать при выборе способа и красителя для получения фунгистойких тканей. Доступный и дешевый реактив МФГ является перспективным полупродуктом в качестве азосоставляющей азокрасителей и пигментов с фунгицидными свойствами.
4. Новые экспериментальные данные подтверждают, что полиазосоединения, в которых азокомпонента это производные пиразолона, а диазокомпонента - полифункциональные ароматические амины, могут быть использованы как самостоятельные препараты для подавления роста плесневых грибов, а так же в качестве красителей для текстильных материалов с выраженными биоцидными свойствами.

5. Установлено, что фунгицидная активность соединений и окрашенных ими материалов прямо зависит от наличия функциональных групп, что следует учитывать при подборе красителей для тканей специального назначения. Пиразольный цикл в структуре диазокомпоненты играет определяющую роль и обуславливает фунгицидные свойства.
6. Разработана технология придания фунгицидной защиты волокнистых материалов музейного и реставрационного назначения. Доказано, что препарат коллоидного серебра AgБион-2 является наиболее сильным фунгицидом в очень низких концентрациях, что позволяет его рассматривать как перспективный и конкурентноспособный биоцид для текстильных материалов широкого применения.
7. Установлено, что применение модифицированного способа крашения шерсти с одновременной обработкой препаратом наносеребра усиливает фунгицидный эффект за счет дополнительной координации наночастиц серебра по хелатирующим группам азокрасителя. Такая модифицированная обработка может быть рекомендована для защиты шерстяных тканей от плесневого заражения.
8. Подтверждено, что модифицированный диско-диффузионный метод для оценки фунгицидной активности является универсальным для тестирования любых соединений и образцов материалов. Метод «агаровых сеток» предложен как экспресс-метод предварительного тестирования образцов материалов для отсева совершенно не биостойких препаратов.
9. Выявлено, что хлопковые ткани более устойчивы к заражению микромицетами – биодеструкторами музейного текстиля, чем белковые, что необходимо учитывать при выборе типа тканей для вспомогательных реставрационных и музейных целей.

10. Показано, что из всех использованных в работе тест-культур наиболее устойчивым к воздействию фунгицидов является *Aspergillus niger*, а наиболее уязвимым – *Ulocladium atrum*. Оценку фунгицидной активности необходимо проводить на обоих этих видах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонов В.В. Защитные полимерные покрытия и материалы. Часть 2. Защита от биоповреждений и электромагнитных излучений / ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2015. С. 4-110.
2. Актуальные вопросы биоповреждений / Под ред. Б. В. Бочарова. М.: Наука, 1983. 265 с.
3. Актуальные проблемы биологических повреждений и защиты материалов, изделий и сооружений: сборник статей / АН СССР, Научный Совет по биоповреждениям. Москва: «Наука», 1989. 256 с.
4. Экологические проблемы биодegradации промышленных, строительных материалов и отходов производств: Сб. материалов. Пенза: Научный совет РАН по проблемам биоповреждений, 2000. 192 с.
5. Морыганов П.А., Галашина В.Н., Дымникова Н.С. Исследование сорбционно-десорбционных процессов в модифицированных целлюлозных материалах // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 50. Вып. 3. С. 48-52.
6. Wokerley D. Microbial corrosion in UK industry // Chem. and Ind. 1979. N 19. P. 656–658.
7. Синицина Н.П. Реставрация и консервация археологического текстиля и кожи: разработка методики // Некрополь русских великих княгинь и цариц в Вознесенском монастыре Московского Кремля. М. 2009. Т. 1. С. 213-221.
8. Голиков В. П. Лантратова О. Б. Методы анализа погребального инвентаря и результаты комплексного исследования материалов из погребений некрополя Вознесенского монастыря // Некрополь русских великих княгинь и цариц в Вознесенском монастыре Московского Кремля. М. 2009. Т. 1. С. 242-302.
9. Ермилова И.А. Изменение структуры волокон под действием микроорганизмов // Межвуз. сб. науч. тр. «Проблемы качества товаров народного потребления». Л.: ЛИСТ. 1980. С.193-196.
10. Ермилова И.А. Теоретические и практические основы микробиологической деструкции химических волокон. М.: Наука. 1991. 248 с.
11. Пехташева Е.Л. Влияние микроорганизмов на структуру тонкого меринового волокна // Технология текстильной промышленности. Известия ВУЗов. 2001. Т. 2. № 260. С. 18-20.
12. Пехташева Е. Л., А. Н. Неверов, Г. Е. Заиков, С. Ю. Софьина, О. В. Стоянов. Биостойкость натуральных и синтетических текстильных волокон // Вестник Казанского технологического университета. Казань. 2012. Т. 15. Вып. 5. С. 192-305.

13. Разуваев А.А. Заключительная отделка текстильных материалов биоцидными препаратами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 8. С. 3-7.
14. Дмитриева М. Б. Микроорганизмы – биодеструкторы музейных предметов // Актуальные проблемы безопасности музейного фонда Российской Федерации. М., 2014. С. 122-150.
15. Дмитриева М. Б., Линник М. А. Комплексная диагностика биоповреждений и нетрадиционные способы защиты целлюлозосодержащих материалов // Сб. материалов VI Международной научно-практической конференции 20-22 октября 2009 г. «Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы». Санкт-Петербург, 2010. С 273-283.
16. Поль де Кюри. Охотники за микробами. М.: Астрель, 2012. 368 с.
17. Основы музейной консервации и исследования произведений станковой живописи / Под ред. Ю.И. Гренберг. М.: Искусство. 1976. 250 с.
18. Riboud K.A. Closer View of Early Chinese Silk // Studies in Textile History. In Memory of Harold V. Burnham. Toronto: Royal Ontario Museum. 1977. 370 p.
19. Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи / Под ред. Ю. И. Гренберг. М.: ИЗОБРАЗИТЕЛЬНОЕ ИСКУССТВО. 1987. 392 с.
20. Мюллер Э., Леффлер В. Микология. М.: Мир. 1995. 344 с.
21. Гарибова Л. В., Лекомцева С. Н. Основы микологии. Морфология и систематика грибов и грибоподобных организмов. М.: КМК. 2005, 216 с.
22. Илонова В. А. Откуда родом пыль? М.: Санитарное просвещение. 1996. 24с.
23. Ермилова И.А. Биоповреждения промышленного сырья и материалов и их защита. Учеб. пособие. Л.: ЛИСТ им. Ф. Энгельса. 1984. 28 с.
24. Пехташева Е. Л., А. Н. Неверов, Г. Е. Заиков, С. Ю. Софьина, О. В. Стоянов. Разработка экспресс-метода оценки микробиологической стойкости волокнистых материалов // Вестник Казанского технологического университета. Казань. 2012. Т. 15. Вып. 5. С. 124-130.
25. Barnes O., Warden J. Microbial degradation fiber damage from *Staphylococcus aureus* // Text. Chem. and Color. 1971. N 3, P. 29-33.
26. Бобкова Т.О., Злочевская И.В., Рудакова А.К., Чекунова Л.Н. Повреждение промышленных материалов и изделий под воздействием микроорганизмов. М.: Изд-во МГУ. 1971. 148 с.
27. Билай В.И., Коваль Э.З., Свиридовская Л.М. Исследование грибной коррозии различных материалов // Труды IV съезда микробиологов Украины. Киев: Наукова думка, 1975, с. 85-90.

28. Тульчинская В.П., Шишаевский М.С., Губанов В.В., Хазин Я.И. и др. К вопросу о поражаемости шерстяного волокна микроорганизмами // В кн.: 1-я Всесоюзная конференция по биоповреждениям. М.: Наука, 1978. С. 65–66.
29. Билай И.В. Основы общей микологии. Киев, Вища школа, 1980. 360 с.
30. Лугаускас А.Ю., Микульскене А. И., Шляужене Д. Ю. Каталог микромицетов-биодеструкторов полимерных материалов. Иллюстрированный каталог микромицетов-биодеструкторов. М.: Наука. 1987. 344 с.
31. Петушкова Ю.А., Петушкова Ю.П. Методика микробиологических исследований археологического текстиля из погребений Вознесенского монастыря. // Некрополь русских великих княгинь и цариц в Вознесенском монастыре Московского Кремля. М. 2009. Том 1. С. 222-241.
32. Desai A.I., Pandey S.N. Microbial deterioration of cellulosic textiles / J.Sci.and Ind.Res. 1971. V. 30, N 11, P. 598-606.
33. Abdel-Kareem, O.M.A., Szostak-Kotowa, J., Barabasz, W., Paśmionka, I., and Galus, A. Fungal Biodeterioration of Ancient Egyptian Textiles. Part I: Surveying Study for The Most Dominant Fungi on Ancient Egyptian Textiles // *Drobnoustroje W Środowisku Występowanie, Aktywność i Znaczenie*. Wyd. AR Kraków. 1997. P. 279-290.
34. Ребрикова Н.Л. Плесневые гриба, развивающиеся на текстиле в условиях музеев // Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. М.: ГБЛ, Информационный центр по проблемам культуры и искусства. 1978. Вып. 1, С. 14-16.
35. Ребрикова Н.Л., Дмитриева М.Б. Особенности роста микромицетов в условиях стресса // Художественное наследие. Хранение, исследование, реставрация. М.: ГосНИИР. 2003. Т. 20, № 50. С 72-81.
36. Балашова Т. Д., Журавлева Н.В., Коновалова М.В., Куликова М. А. Основы химической технологии волокнистых материалов. Учебное пособие. М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина. 2005. 363 с.
37. Nugari M.P., Salvadori O. Biodeterioration control of culturel heritage: Methods and products. *Molecular biology and Cultural Heritage* / Ed. Saiz-Jimenez C. Netherlands. 2003. P. 233-242.
38. Gorbushina A.A., Diakumaku E., Müller L., Krumbein W.E. Biocide treatment of rock and mural paintings: Problems of application, molecular techniques of control and environmental hazards // *Molecular biology and Cultural Heritage*. Ed. Saiz-Jimenez C. Netherlands. 2003. P. 61-71.
39. Козинда З.Ю., Горбачева И.Н., Суворова Е.Г. и др. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами (антимикробными и огнезащитными). М.: Легпромбытиздат, 1988, 112 с.
40. Вольф Л.А., Меос А.И. Волокна специального назначения. М.: Химия, 1971. 224 с.

41. Хазанов Г.И. Классификация способов биозащиты текстильных материалов / Текстильная химия. 1998. № 2(14). С. 35-37.
42. Вирник А.Д. Придание волокнистым материалам антимикробных свойств. М.: ЦНИИТЭИДегпром, 1972. 64 с.
43. Гадык И.С., Левитина В. В. Модификация хлопковых волокон водоотталкивающими препаратами // Химическая технология волокнистых материалов. 1973. МТИ, Вып. 1. С. 115-120.
44. Паращук Р.М., Дианич М.М., Галык И.С., Семак Б.Д. и др. Влияние модификации целлюлозных материалов на их биостойкость // Текстильная промышленность. 1982. N 3. С. 61-62
45. Ермилова И.А., Стрепетова Н.В. Устойчивость лавсано-вискозных гидрофобизированных тканей к микробиологическому разрушению / Известия вузов. Технология легкой промышленности. 1977. N 2, С. 33-37.
46. Подгаевская Т.А., Скваренко А. Б., Киркина Л.А. // Перспективные способы антисептирования текстильных материалов в СССР и за рубежом. М.: Хлопчатобумажная промышленность, 1977. вып. 1, 38 с.
47. Котецкий В.В. Модифицированные волокна со специальными свойствами // Химические волокна и их применение. Л.: ЛДНТП, 1974. С.24-29.
48. Вирник А.Д., Снежко Д.Л., Роговин З.А. Получение антимикробного ацетатного волокна / Химические волокна. 1967. № 1, С. 51-52.
49. Zanoaga M., Fulga T. Antimicrobial reagents as functional finishing for textiles intended for biomedical applications. I. Synthetic organic compounds // Chem. J. Mold. 2014. V. 9 N 1. P. 14-32
50. Орлова Е.И. Утилизация полимерных материалов грибами / Микология и фитопатология. 1980. Т. 14, Вып. 5, С. 422-425.
51. Shama G., Wase D. A. J. The biodegradation of caprolactam and some related compounds: A review // Int. Biodeterior. Bull. 1981 V. 17, N. 1, P. 1-9.
52. Волокна с особыми свойствами / Под общ. ред. Л.А. Вольфа. М.: Химия, 1980. С. 147-182.
53. Сафонов В.В., Третьякова А.Е., Шкурихин И.М., Меньшова И.И., Паркова М.В. Химическая технология и дизайн текстильных материалов. Учебное пособие. М.: ГОУВПО «МГТУ им. А. Н. Косыгина», 2008, 343 с.
54. Вирник А.Д., Мальцева Т.А. Придание волокнистым материалам антимикробных свойств. М.: ЦИНТИлегпром, 1966. 56 с.
55. Вирник А.Д. Применение бактерицидных и фунгицидных веществ для придания антимикробных свойств волокнистым материалам // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева. 1970. Т. 15, № 3, с. 321-325.
56. Вольф Л.А. Придание антимикробных свойств волокнам // Текстильная промышленность. 1965. № 8, С.9-11.

57. Мальцева Т.А., Вирник А.Д., Роговин З.А. и др. Антимикробные целлюлозные ткани, содержащие йод, связанный с функциональными группами модифицированной целлюлозы // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 1966. № 4, С. 92-95.
58. Вирник А.Д., Пененжик М.Н., Роговин З.А. и др. Получение антимикробных целлюлозных тканей // Текстильная промышленность. 1972. № 5, С.58-59.
59. Vigo T. L., Danna G. F., Welch C. M., Antibacterial Cotton Fabrics. Containing Peroxide Complexes of Zirconyl Acetate // Text. Chem. and Color. 1977. № 4, P. 28-31.
60. Хазанов Г.И., Корчагин М.В. Использование красителей для придания антимикробных свойств текстильным материалам. М. 1986. 13 с. Деп. в ЦНИИТЭИлегпром, № 1609 лп-86.
61. Вирник А.Д. Биологически активные производные целлюлозы // Успехи химии. 1973. Т. XVII. вып. 3. С. 547-567.
62. Авакян З.А. Защита древесины, текстиля, бумаги от повреждения микроорганизмами (обзор патентных материалов) // Биокоррозия, биоповреждения, обрастания. Материалы первой Всесоюзной школы АН СССР. М. 1973. С. 43-53.
63. Хазанов Г.И. Придание биостойкости шерстяным материалам // Текстильная промышленность. 1998. № 2. С. 35–39.
64. Agarwal S. R., Sreenivasan A. Effects of impregnation of vinyl plastics on rot-resistance of jute fabric // Indian journal of technology. 1974. V. 12, N 11, P. 456-459.
65. US Department of agriculture. Work aims at antibacterial cotton fabric // Chemical Engineering News. 1975. V.53(15). P. 18.
66. Ливерант В. А., Гутик А.Х. Антимикробная отделка тканей из химических волокон // Текстильная промышленность. 1970. № 6. С. 59-61.
67. Аким Н. М., Никифоров Ю.Ф., Циганкова Л.Г. Придание текстильным материалам биологической активности // Сб. научных трудов ЛИТЛП, Ленинград, 1975. № 18, С. 124-137.
68. USA. Patent № 3899616.
69. Швейцария. Патент № 554638, 554639, 1974.
70. Швейцария. Патент № 535316, 1973.
71. Paulus W., Pauli O. Permanente antimikrobielle Ausrüstung von anionisierten Textilmaterialen // Textilveredlung. 1971. Bd. 6, N 4, S. 217-224.
72. USA. Patent № 3817702, 1974.
73. ЧССР, Патент № 145225, 1972.

74. Paulus W., Pauli O. Antimikrobielle Ausrüstung von Textilmaterialien mit Hilfe von Reaktivwirkstoffen / Textilveredlung. 1970. Bd. 5, N 4, S. 247-255.
75. Козлова С. Е., Горбачёва И.Н., Козинда З.Ю., Щеглова Г.В., Киркина Л.И. Антимикробные свойства некоторых красителей, выпускаемых анилинокрасочной промышленностью // Крашение и отделка тканей. 1973. № 1. С. 10-12.
76. СССР, Авторское свидетельство № 401169, 1973.
77. Кузнецов Д.Н., Ручкина А.Г., Кобраков К.И., Дмитриева М.Б., Глотова М.О. Проектирование, синтез и изучение свойств фунгицидных красителей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2011. № 7. С. 86-92.
78. Агапов Г.А., Глотова М.О., Кузнецов Д.Н., Ручкина А.Г., Кобраков К.И., Алексанян К.Г., Дмитриева М.Б. Проектирование, синтез и свойства новых фунгицидных азокрасителей для поликапроамида // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 4. С. 44-50
79. Радченко Е.В., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. Локальные молекулярные характеристики в анализе количественной связи «структура – активность» // Рос. хим. ж. 2006. Т. L. № 2. С. 76-85.
80. Баренбойм Г.М., Маленков А.Г. Биологически активные вещества. Новые принципы поиска. М.: Наука, 1986. 362 с.
81. Филимонов Д.А., Поройков В.В. Прогноз спектра биологической активности органических соединений // Рос. хим. ж. 2006. Т. L. № 2, С. 66-75.
82. Поройков В.В., Филимонов Д.А., Глориозова Т.А. Компьютерное предсказание биологической активности химических веществ: Виртуальная хемогеномика // Вестник ВОГиС. 2009. Т. 13. № 1. С. 137–143.
83. Weltraut R.G., Lothar H. Beständigkeit textiler Fußbodenbeläge für Naßräume gegen Mikroorganismen // Melliand Textilberichte. 1972. Bd. 53, N 11, S. 1295-1298.
84. Kühne H. Beständigkeit von Textilien aus natürlichen und synthetischen Fasern gegen Organismen // Textil-Praxis. 1975, Bd. 30, N 5, S. 598-602.
85. Domagk G. Eine neue Klasse von Desinfektionsmitteln // Dtsch. med. Wochenschr. 1935. Bd. 61, N 21, S. 829-836.
86. Chwala A. Die Anwendung von Kationtensiden in der Technik II // Tenside. 1967. Bd. 4. Heft. 12, S. 390-394.
87. Shelton R.S., Van Campen M.G., Tilford C.H., Leng H.C., Nisonger L., Bandelin F.L., Rubenkoenig, H. L. Quaternary ammonium salt derived from cyclic amines // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 757.
88. Вербина Н.М. Влияние четвертичных аммониевых солей на микроорганизмы и их практическое использование // Микробиология. 1973. Вып. 2. С. 46-91.

89. Rahn O. Protection of dry bacteria by fat against cationic detergents // Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. 1946. V. 62. N 2. P. 1.
90. Jungerman E. Cationic Surfactants. NY: Marcel Decker Ink., 1970. 643 p.
91. The Germicidal Properties of Certain Quarternary Ammonium Salts With Special Reference to Cetyl-Trimethyl-Ammonium Bromide // Journal of Bacteriology. 1945. V. 49(3), P. 277-289.
92. Зеленая С.А., Павлов А.А., Гущин Н.В. Катионные поверхностно-активные вещества. Производство и применение. М.: ЦНИИТЭНефте-хим, 1979. 47 с.
93. USA. Patent N 3972855, 1976.
94. USA. Patent N 3932495, 1976.
95. USA. Patent N 4476323, 2010.
96. Качанова И.М. Методология выбора новых клеевых материалов для дублирования музейных тканей на примере шерсти. // Исследования в реставрации. М.: ГосНИИР, Тезисы докладов международной конференции 4-6 декабря. 2001. С. 60-61.
97. Воронина Л.В., Назарова О.Н. Грибостойкость художественных красок и новый способ защиты от микробиологических повреждений // Художественное наследие. 1980. № 6(36). С. 131–144
98. Химические методы предупреждений и борьбы с биологическими повреждениями экспонатов и оборудования музеев. Методические указания. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1986, 43 с.
99. Воронина Л.И. Дезинфекция станковой масляной и темперной живописи четвертичными солями аммония // Реставрация, исследование и хранение музейных художественных ценностей. 1979. Вып. 1. С. 21-24.
100. Нюкша Ю.П. Биологическое повреждение бумаги и книг / Отв. ред. В. П. Леонов. СПб.: Б-ка РАН, 1994. 232 с.
101. Нюкша Ю.П. Модификаты полиэтиленimina и их использование в консервации. СПб.: Б-ка Рос. Акад. наук, 1997, 31 с.
102. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленimin. М.: Наука, 1971. 203 с.
103. Склярова О. А., Гембицкий П.А. Оценка грибостойкости бумаги, обработанной пилигексаметиленгуанидинфосфатом // Теория и практика сохранения книг в библиотеке. СПб.: Б-ка РАН, 1992. Вып 16. С. 59-66.
104. Трепова Е.С. Применение препарата фосфопаг для защиты бумаги от микромицетов // Микология и фитопатология. 2010, Т. 44. Вып. 2. С. 171–172
105. Инструкция по применению дезинфицирующего средства «Полисепт» (ООО «Фарма-Покров», Россия). Москва. 2005. 10 с.

106. Методические указания по применению средства полисепт для дезинфекции (утв. Минздравом СССР от 22.12.1989 n 15-6/31).
107. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности: ГОСТ 12.01.007-76. Введ. 10-03-76. М.: Издательство стандартов, 2004. 48 с.
108. Великова Т.Д., Бюклиева Ц. Биоциды, применяемые для обработки бумаги // Материалы Всерос. обуч. семинара. СПб.: РНБ, 2005. С. 107-115.
109. Wallhäüßer K.H., Fischer K. Die antimikrobielle Ausrüstung von Textilien // Textilveredlung. 1970, Bd. 5. N. 1. S. 3-14.
110. Бакърджијева С., Николова Л., Димов К. Антимикробная аппретура на тъкани от смеси Ц/ПЕ // Текстилна промишленност. 1975. Т. 24. № 3. С. 108-111.
111. Трепова Е.С., Великова Т.Д. Синергическое действие биоцидов // Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы: Материалы конференции 20-22 октября 2009 г. СПб. 2010. С.284-293.
112. Фролов М. В., Бондаренко М. Ю., Диклер М. Г., Сивкин Г. П. Бактерицидная бумага санитарно-гигиенического назначения // Бумажная промышленность. 1973. № 10. С. 13.
113. Бондаренко М. Ю., Фролов М. В. Некоторые вопросы получения бумаги санитарно-гигиенического назначения // ЦНИИ бумаги. 1973. Вып. 8. С. 103-108.
114. Ребрикова Н. Л., Дмитриева М. Б., Капранов А. И. Полимерный биоцид для защиты текстильных материалов от повреждения микроскопическими грибами // Тез. докл. 4-й Всерос. конф. по биоповреждениям. Н.Новгород. 1991. С. 62.
115. Капранов А. И., Садова С. Ф., Ребрикова Н. Л., Дмитриева М. Б. Полимерный биоцид для защиты текстильных материалов от повреждений микроскопическими грибами // Синтез и исследование новых органических соединений, перспективных для использования в текстильной промышленности в качестве веществ и красителей: Сб. трудов МГТУ им. А.Н.Косыгина. М. 2001. С. 73-75.
116. Трепова Е.С., Великова Т.Д. Исследование биоцидного действия производных гуанидина для обработки бумаги, пораженной микромицетами // Хранение историко-культурного наследия. Наука и практика: материалы конференции, Киев, 22-24 сентября 2009 г. Киев. 2009. С.310-315.
117. Трепова Е.С., Великова Т.Д., Хазова С.С. Действие биоцидных препаратов на микромицеты – деструкторы бумаги // Микология и фитопатология. 2009. Т. 43. Вып. 2. С. 198-205.
118. Кузнецов Д.Н. Разработка методов синтеза и исследование свойств биоцидных гетарилсодержащих азосоединений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Кузнецов, Дмитрий Николаевич ; науч. консультант К.И. Кобраков. М. МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2011, 192 с.
119. Англия. Патент № WO 2004010761.

120. Z. H. Khalil, A. I. M. Koraiem, M. A. El-Maghraby, R. M. Abu-El-Hamd Synthesis, spectral behaviour and biological activity of benzoxazonyl(quinoxalonyl)-benzofurano-(indolo)-quinoline apocyanine dyes // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 1986. V. 36(8). P. 379–388
121. A I M Koraiem, A K Khalafallah, H A Soleiman Synthesis and spectral behaviour of some novel biheterocyclic metal complexes cyanine dyes // *Asw. Sc. Tech. Bull.* 2002. V. 21. P. 36-47
122. El-Maghraby M. A., Khalafallah A. K., Hassan M. E., Soleiman H. A. Synthesis and biological activity of pyrazolo[3,4-d]-8-amino-1-azaquinoline dimethine cyanine dyes // *J. Chin. Chem. Soc.* 1988. V. 35. P. 53-56.
123. Ibrahim M. A. Awad Synthesis of Some New Azosulphonamides Based on Salicylic Acid and Thiosalicylic Acid, and Having Antibacterial and Antifungal Activity // *Dyes and Pigments*. 1991. N. 17. P.123-139.
124. Англия. Патент. GB 442884.
125. США. Патент. US 2904544.
126. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия. 1987. 712 с.
127. Франция. Патент. FR 2436161.
128. Somari Giri, Awadhesh Kumar Mishra. Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-Substituted 4-Hydroxycoumarin derivatives // *J. Agric. Food Chem.* 1994. V. 32. P. 759-762
129. Amin S.A., Abdou L.A., Kamel H. Relation between the rotproofing properties and chemical structure of some reactive compounds and their chromophoric derivatives // *Textile research journal*. 1974. V. 44(8) P. 568-573; 1975. V. 45(1). P. 67-75
130. Тошходжаев Н.А., Кобраков К.И., Швехгеймер Г.А., Балабанова Л.В. Синтез и некоторые свойства красителей на основе 6-замещенных 2,3,5-трихлорпиридина // *Известие Вузов. Химия и химическая технология*. 1995. Т. 36. № 3. С. 97-101
131. Пат. US 20090074821, United States. Colorants based n-halamines compositions and method of making and using / San Yuyu; заявитель University of Texas; опубл. 19.03.2009.
132. Хазанов Г. И. Влияние прочности закрепления красителей на волокне на антимикробную активность текстильных материалов. // *Текстильная промышленность*. 1999. № 2-3. С.25-26.
133. Hanna M. A., Girges M. M., Gawinecki R. Cationic azomethine disperse dyes: Synthesis, antifungal activity and tinctorial properties of N-arylideneamino p-substituted pyridinium salts as possible dyes for synthetic fibres // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 1991. V. 52(4). P. 559-570.

134. Rongchun Li, Zhanyong Guo, Pingan Jiang. Synthesis, characterization, and antifungal activity of novel quaternary chitosan derivatives // *Carbohydrate Research*. 2010. V. 345(13). P. 1896-1900
135. Сафонов В.В., Прогресс технологии отделки текстильных материалов // *ЛегПромБизнес Директор*. № 2 (28), № 3 (29), 2001. - С. 26-27.
136. Kim Keuk-Jun, Woo Sang Sung, Seok-Ki Moon, Jong-Soo Choi, Jong Guk Kim. Antiungal effect of Silverparticles on Dermatophytes // *J. Microbiol. Biotechnol.* 2008. V. 18(8). P. 1482-1484.
137. Hae-Jun Park, Sung Ho Kim, Hwa Jung Kim, Seong-Ho Choi. A New Composition of Nanosized Silica-Silver for Control of Various Plant Deseases // *Plant. Pathol. J.* 2006. V. 22(3). P. 295-302.
138. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез и применение // *Нанотехника*. 2004. № 1. С. 15-26.
139. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2001. Т. 42. № 5. С. 332-338.
140. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N. Cooper nanoparticle. Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 5255-5262.
141. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2008. № 10. С. 116-119.
142. Kelly F. M., Johnston J. H. Colored and Functional Silver Nanoparticle – Wool Fiber Composites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. V. 3. P.1083–1092.
143. Bin Tang, Mingwen Zhang, Xueliang How, Jingliang Li, Lu Sun, Xungai Wang. Coloration of Cotton Fibers with Anisotropic Silver Nanoparticles // *Industrial and Engineering Chem. Research*. 2012. V. 51(39). P. 12807–12813.
144. Редрухина Т.Б., Баранов В.Д., Семенов С.А., Осипов Б.П. Оценка эффективности нанотехнологии для придания биоцидности текстильным изделиям // *Нанотехнологии в индустрии текстиля: тезисы докладов международной конференции*. Москва. 2006. С. 87-91
145. Аитова Ю. А. Антибактериальный эффект наночастиц серебра [Электронный ресурс]. 2009. Режим доступа: <http://www.bioinformatix.ru/interesnoe/antibakterialnyiy-effekt-nanochastits-serebra.html>. Дата обращения 07.07.16.
146. Радциг М. А., Кокшарова О. А., Хмель И. А. Антибактериальные эффекты ионов серебра: влияние на рост грамотрицательных бактерий и образование биопленок // *Молекулярная генетика, микробиология и вирусология*. 2009. № 4. С. 27–31.

147. Ильичев В.Д. На стыке экологии и техники // Биоповреждения в строительстве. М.: СТРОЙИЗДАТ, 1984. 320 с.
148. Гончарова И. А., Мицкевич А.Г. Экологические аспекты использования биоцидов для защиты музейных объектов от биоповреждений // Зберігання історико-культурної спадщини. Наука та практика: матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, Київ, 22-24 вересня. Київ. 2009. С. 59-64.
149. Dyer D.L., Kenneth Gerenratch K.B., Wadhams P.S. Testing a New Alcohol-Free Hand Sanitizer to Combat Infrection // AORN Journal. 1998. V. 68. N 2. P. 239–251.
150. Carolyn I. Pearce, James T. Guthrie, Jonathan R. Lloyd. Reduction of pigment dispersions by Shewanella strain J18 143 // Dyes and Pigments. 2008. V. 76. P. 696-705.
151. Safia Moosvi, Xama Kher, Datta Madamwar. Isolation, characterization and decolorization of textile dyes by a mixed bacterial consortium JW-2 // Dyes and Pigments. 2007. V. 74. N 3. P. 723-729.
152. Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles // Environmental Health Perspectives. 2005. V. 113(7). P. 823-839.
153. Онищенко Г.Е., Ерохина М.В., Абрамчук С.С., Шайтан К.В., Распопов Р.В., Смирнова В.В., Василевская Л.С., Гмошинский И.В., Кирпичников М.П., Тутельян В.А. Влияние наночастиц диоксида титана на состояние слизистой оболочки тонкой кишки // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2012. Изд. Рос. акад. мед. наук (М.), № 8. С. 231-237.
154. Онищенко Г.Г., Арчаков А.И., Бессонов В.В. Методические подходы к оценке безопасности наноматериалов // Методические проблемы изучения и оценки био- и нанотехнологий (нановлны, частицы, структуры, процессы, биообъекты) в экологии человека и гигиене окружающей среды: материалы пленума. М. 2007. С. 4-25.
155. Никитин М. К. Химия в реставрации: Справочное издание под ред. М.К. Никитина и Е.П. Мельниковой. Ленинград: Химия. 1990. 304 с.
156. Bevenkov D.A., Serov J.A. A new principle of biocide toxicity in festigation for protection of materials from biodeterioration // Proceedings of the 3rd International Biodégradation Symposium. London: Appl. Sci. Publ. Ltd., 1976. P. 403-409.
157. Еланская Н.А., Кошелева О.В., Скваренко А.Б., Юргелайтис Н.Г. Обзор стандартов по методам лабораторных испытаний на грибостойкость // Микология и фитопатология. 1984. Т. 18. Вып. 6. С. 506-516.
158. Биоповреждения и методы оценки биостойкости материалов // Ред. А.К. Рудакова. М.: Наука, Научный Совет по биоповреждениям АН СССР, 1988. 140 с.
159. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. М.: Изд-во стандартов, 1989. 22 с.

160. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.049-89. ЕСЗКС. М.: Изд-во стандартов, 1989. 22 с.
161. Бумага. Методы определения грибостойкости. ГОСТ 9.801-82. ЕСЗКС. М.: Изд-во стандартов, 1982. 7 с.
162. Ткани и изделия из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей. Метод испытания на грибостойкость. ГОСТ 9.802-84. ЕСЗКС. М.: Изд-во стандартов, 1984. 6 с.
163. Фунгициды. Метод определения эффективности. ГОСТ 9.803-88 ЕСЗКС. М.: Изд-во стандартов, 1988. 30 с.
164. Narumol M., Nirundorn M. Biocontrol Of *Penicillium chrysogenum* using nutmeg oil and turmeric oil // *KMITL Sci. Tech. J.* 2007. V. 7 N. S2. P. 192–201.
165. В. И. Билай. Методы экспериментальной микологии. Киев. Наукова думка, 1982. С. 142-144.
166. Методические указания по определению чувствительности микроорганизмов к антибиотикам методом диффузии в агар с использованием дисков: утв. Заместителем Главного государственного санитарного врача СССР В.Е.Ковшило 10 марта 1983 г. N 2675-83.
167. Barry A.L., Thornsberry C. Susceptibility tests: Diffusion test procedures // *Manual of clinical microbiology*. 5th. ed. Washington D. C.: American Society for Microbiology, 1991. P. 1117-1125.
168. CLSI. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing; Twenty-Fifth Informational Supplement: CLSI document M100-S25. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute, 2015. V. 35. No. 3.
169. Pandila M.M. An improved method for evaluation of antibacterial activity of the surface of treated fabrics and other materials // *Textile Research J.* 1975. V. 45. N 10. P. 701-704.
170. Пивазян Л.А., Мирзоян М. А., Петросян Р.А. Применение методов дифференциально-термического анализа и хроматографии в отборе микроорганизмов для оценки биостойкости полиамидов // *Биоповреждения и методы оценки биостойкости материалов*. М.: Наука, Научный Совет по биоповреждениям АН СССР, 1988. С. 26-32.
171. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686-98. М. 1998. С.27.
172. ГОСТ 7925-75. Крашение кислотными красителями.
173. Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. Учебник для ВУЗов под ред. Булушевой Н.Е. М.: РИО МГТУ, 2000. 350 с.

174. ГОСТ 9733.4-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам. Изд-во стандартов, 1985. 6 с.
175. Каталог культур микроорганизмов // Под ред. Л.В. Калакутского. Пушино-Москва. 1992. С. 230-233.
176. EN 14119:2003. European standard. Testing of textiles – Evaluation of the action of fungi. 2003.
177. Abbott W.S. A method of computing the effectiveness of an insecticide // *Journal of Economic Entomology*. 1925. V. 18. P. 265-267.
178. Püntener W. Manual for field trials in plant protection. 2nd edition. Agricultural Division, Ciba-Geigy Limited. 1981.
179. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Методические указания по определению чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания (МУК 4.2. 1890 – 04). Москва. 2004.
180. Гончарова И. А., Мицкевич А.Г., Ровбель Н.М. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов // *Успехи медицинской микологии: Мат-лы III Всероссийского конгресса по медицинской микологии*. Москва, 29-31 марта, 2005. РАН, Национальная академия микологии. Под ред. Сергеева Ю.В. М., 2005. Т. 5. С. 61-63.
181. Дмитриева М.Б. Метод определения биостойкости материалов // *Микология и криптогамная ботаника в России: традиции и современность. Труды Международной конференции*. С.-Пб. 2000. С. 106-107.
182. Садова С.Ф., Гембицкий П.А., Бокша Л.Ф., Баева Н.Н., Капранов А.И., Кричевский Г.Е. Сополимер полигесамелиленгуанидина с эпихлоргидрином в качестве препарата для придания малоусадочных и несвойлачиваемых свойств шерстяным материалам и улучшения их физико-механических характеристик и способ его получения. А.С. № 1423555(СССР) от 15.05.88. Бюл. изобрет., (34), 66 (1988).
183. А.с. 1 430 359 СССР; Бюл. изобрет., (38), 87 (1988)
184. А.с. 1 636 343 СССР; Бюл. изобрет., (11), 66 (1991)
185. Гембицкий П.А., Воинцева И.И., Топчиев Д.А. Полимерный биоцидный препарат полигесаметиленгуанидин. 1998.
186. Minghua M., Gang S. Antimicrobial cationic dyes. Part 3: Simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics // *Dyes and Pigments*. 2005. V. 66. P. 33-41.
187. Павлов Н.Н., Баранцев В.М, Дегтярев С.В. Принципы химической нанотехнологии функционализации синтетических волокон и изделий из них с помощью наночастиц комплексных соединений металлов // *Химические волокна*. 1999. № 5. С. 30.

188. Павлов Н.Н., Баранцев В.М., Дегтярев С.В., Аникин В.А., Балабанова Л.В., Павлова В.В. Комплексные катионы металлов как модификаторы свойств полиэфирных волокон // Химические волокна. 2001. № 6. С. 29-32.
189. Бочарникова В.А., Кобраков К.И. Исследование зависимости «структура-свойства» в ряду азокрасителей, содержащих пиразольные фрагменты // Сб. научн. тр. аспирантов. МГТУ. М. 2002. Вып. 5. С. 5-8.
190. Кобраков К.И., Кондратков В.Т., Станкевич Г.С., Дмитриева М.Б. Защита текстильных материалов из волокон различных типов от биоповреждений с помощью специальных красителей // Химические волокна. 1999. № 4. С. 38-40.
191. Ушкаров В.И., Кобраков К.И., Алафинов А.И., Станкевич Г.С., Шахнес А.Х., Шевелев С.А. Метилфлороглуцин – доступный полупродукт для синтеза азокрасителей // Химическая технология. 2006. №8. С.5-8.
192. Кобраков К.И., Ушкаров В.И., Алафинов А.И., Станкевич Г.С., Шевелев С.А., Шахнес А.Х., Разумеев К.Э., Молоков В.Л. Способ получения моно- и дисазокрасителей на основе метилфлороглуцина. Патент РФ №2415892.10.04.2011.
193. Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Ручкина А.Г., Волянский О.В., Ковальчукова О.В., Алафинов А.И. Новый полупродукт для перспективных азокрасителей на основе 2,4,6-тригидрокситолуола // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2012. №3. С.142-144.
194. Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Страшнов П.В., Ромашкина Е.П., Волянский О.В., Кобраков К.И. Спектральное и квантово-химическое изучение таутомерных и ионных превращений азокрасителей на основе метилфлороглуцина // Бутлеровские сообщения. 2011. Т.24. №1. С.90-94.
195. Страшнова С.Б., Ковальчукова О.В., Ромашкина Е.П., Авраменко О.В., Волянский О.В. Квантово-химическое моделирование металлохелатных циклов фенилазопроизводных метилфлороглуцина // Бутлеровские сообщения // 2013. Т. 33. № 1. С.78-82.
196. Алафинов А.И., Кобраков К.И., Кузнецов Д. Н., Дмитриева М.Б. Синтез новых азопроизводных метилфлороглуцина – потенциальных красителей и пигментов для текстильных материалов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 3. С. 93-99.
197. Mingxing W., Kazumasa F., Masaki M. Synthesis and properties of bis(hetaryl)azo dyes // Dyes and Pigments. 2003. V. 57. P. 77-86.
198. Бочарникова В.А., Дмитриева М.Б., Дубанкова Н.П., Кобраков К.И., Павлов Н.Н. и др. Модифицирование свойств тканей солями металлов и красителями с хелатообразующими группами // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2003. № 3. С. 68-71.

199. Павлов И.В., Кобраков К. И. Синтез и исследование свойств полигетарилазосоединений на основе аминопиразолов // Сб. науч. тр. аспирантов. М., МГТУ им А.Н. Косыгина. 2003. Вып. 6. С. 31-33.
200. В.А. Бочарникова, Павлов И.В., Станкевич Г.С., Кобраков К.И., Богза С.Л., Дмитриева М.Б. Пиразолсодержащие красители: синтез, особенности строения и свойств // Сб. пленарных и стендовых докл. Четвертого конгресса химиков-текстильщиков и колористов. Москва. 2002. С. 43-44.
201. Orosa G., Cserharti T. Use of principal component analysis and a spectral mapping technique for the evaluation of the antifungal activity of anthracene-based synthetic dyes // SAR and QSAR in Environmental Research. 2009. V. 20. N 3-4. P. 379-391.
202. Dmitrieva M., Chmutin I., Ryjkova E. Investigation of fungicide activity of substances based on nanoparticles of Ag, Cu, Fe // 14th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium IBBS-14. 2008. Messina. Abstract book. P. 187.
203. Дмитриева М.Б., Линник М. А., Ребрикова Н.Л., Коробов Д. Ю., Рыжкова Е.П., Определение фунгицидной активности препаратов на основе наночастиц серебра // Международный форум по нанотехнологиям. 2008. Т. 2. С. 135-137.
204. Дмитриева М.Б., Чмутин И.А, Рыжкова Е.П., Определение фунгицидной активности препаратов на основе наночастиц серебра // Нанотехника. 2009. № 20. С. 45-50.
205. Дмитриева М.Б., Сафонов В.В. Сравнительная оценка фунгицидного действия некоторых препаратов на текстильные материалы при их реставрации // Технология текстильной промышленности. № 5 (341). 2012. С. 89-92.
206. Линник М.А., Прохоров В.П., Дмитриева М.Б. Биостойкость бумаги и подбор препарата с наночастицами серебра для ее защиты от поражения сумчатыми грибами // Отечественные архивы. 2011. № 4. С. 30-38.
207. Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Страшнов П.В., Ромашкина Е.П., Волянский О.В., Кобраков К.И. Особенности координационной химии полифункциональных азотсодержащих гетероорганических гидроксисоединений // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24. № 1. С. 76.
208. Родионов В.И., Кобраков К.И. Синтез кислотных красителей с хелатирующими группами спектофотометрическое изучение процесса ионизации и взаимодействия с катионами и наноразмерными частицами металлов / Сборник научных трудов аспирантов. М.: МГУДиТ. 2013. С.162-167.
209. Дмитриева М.Б., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Сафонов В.В. Эффективный экспресс метод тестирования препаратов для защиты текстильных материалов от биоповреждений. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 3. С. 109-115.
210. Рыбина И.И., Кобраков К. И. Дмитриева М.Б. Азокрасители, содержащие гетероциклический фрагмент - средства защиты текстильных материалов от биоповреждений // Сб. материалов III Всероссийской научно-технической

конференции «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза, 2000. С. 52-54.

211. Кондратков В.Т., Бочарникова В.А., Станкевич Г.С., Рыбина И.И., Кобраков К. И., Дмитриева М.Б. Направленный синтез биоцидных соединений, содержащих пяти- и шестичленные азотистые гетероциклы, перспективных биопротекторов текстильных материалов / Азотистые гетероциклы и алкалоиды. 2001. Т. 1. С. 370-375.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации

№ 77.99.23.2.У.8977.9.09

от 18.09.2009 г.

В соответствии с Федеральным законом от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения», продукция (наименование продукции, вещества, препарата, наименование и юридический адрес изготовителя, область применения):

концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра "AgБион-2" (ТУ 9392-003-44471019-2006 "Концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра "AgБион-2"); продукция изготовлена АНО "Институт нанотехнологий Международного фонда конверсии", 115184, г.Москва, ул. Татарская, д.38 (адрес производства: 119071, г.Москва, 2-й Донской проезд, д.4), Российская Федерация; средство предназначено для проф. дезинфекции поверхностей в помещениях, жесткой, мягкой мебели, поверхностей аппаратов и приборов в ЛПУ, на предприятиях коммунально-бытового обслуживания (гостиницы, общежития, санпропускники, бани, сауны, прачечные, парикмахерские, обществ. туалеты и пр.), обществ. питания, торговли, потребительских рынках, в учреждениях образования, культуры, отдыха, спорта (бассейны, спортивные и культурно-оздоровительные комплексы, кинотеатры, офисы) при инфекциях бактериальной этиологии (вкл. туберкулез), инфекциях вирусной этиологии (вкл. полиомиелит, ВИЧ-инфекцию), дерматофитиях, кандидозах, плесневых грибах; для целей придания защитных биоцидных свойств лакокрасочной продукции

прошла государственную регистрацию, внесена в государственный реестр и разрешена для изготовления на территории Российской Федерации, ввоза на территорию Российской Федерации и оборота.

Настоящее свидетельство выдано:

на основании: экспертных заключений от 29.01.2009г. № 72/Э-259/и-09 ГУ НИИ питания РАМН, от 08.05.2009г. № 11-5/277 НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН; научных отчетов ГУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи РАМН, ГУ НИИ ЭЧигОС им. А.Н. Сысина РАМН, ГУ НИИ питания РАМН, ГУ НИИ вирусологии им. Д.И. Иванковского, ГУП МГЦД; протоколов испытаний ФГУЗ "Центр гигиены и эпидемиологии в г.Москве" Роспотребнадзора, ФГУН ЦНИИЭ Роспотребнадзора; сведения о мерах безопасности при изготовлении, обороте и употреблении (использовании) указаны в инструкции по применению средства от 31.07.2009г. № 1/2009

Срок действия свидетельства о государственной регистрации устанавливается на весь период промышленного изготовления российской продукции или поставок импортной продукции

Руководитель (заместитель руководителя)
Федеральной службы по надзору в сфере
защиты прав потребителей и благополучия
человека



(Ф. И. С. подпись)

Г. Г. Онищенко

М. П.

№ 0072000

127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7



ТАМОЖЕННЫЙ СОЮЗ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ, РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
И РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Российская Федерация

Уполномоченный орган Стороны, руководитель уполномоченного органа, занимающего административно-территориального образования

СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации

№ RU.77.99.27.002.E.051755.12.11

от 14.12.2011 г.

Продукция:
концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра "AgБион-2". Изготовлена в соответствии с документами: ТУ 9392-003-44471019-2006 "Концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра "AgБион-2". Изготовитель (производитель): АНО "Институт нанотехнологий Международного фонда конверсии", 115184, г.Москва, ул.Татарская, д.38 (адрес производства: 119071, г.Москва, 2-й Донской проезд, д.4), Российская Федерация. Получатель: АНО "Институт нанотехнологий Международного фонда конверсии", 115184, г.Москва, ул.Татарская, д.38, Российская Федерация.



(наименование продукции, маркировка и (или) технические документы, в соответствии с которыми изготовлена продукция, наименование и место нахождения изготовителя (производителя), даты выпуска)

соответствует
Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)

прошла государственную регистрацию, внесена в Реестр свидетельств о государственной регистрации и разрешена для производства, реализации и использования
в соответствии с инструкцией по применению средства от 31.07.2009г. № 1/2009

Настоящее свидетельство выдано на основании (перечислить рассмотренные протоколы исследований, наименование организации (испытательной лаборатории, центра), проводившей исследования, другие рассмотренные документы):
экспертных заключений от 29.01.2009г. № 72/Э-259/и-09 ГУ НИИ питания РАМН, от 08.05.2009г. № 11-5/277 НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН; научных отчетов ГУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи РАМН, ГУ НИИ ЭЧиГОС им. А.Н. Сысина РАМН, ГУ НИИ питания РАМН, ГУ НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского, ГУП МГЦД; протоколов испытаний ФГУЗ "Центр гигиены и эпидемиологии в г.Москве" Роспотребнадзора, ФГУН ЦНИИЭ Роспотребнадзора; этикетка; инструкции по применению средства от 31.07.2009г. № 1/2009
Срок действия свидетельства о государственной регистрации устанавливается на весь период изготовления продукции или поставок подконтрольных товаров на территорию таможенного союза

Подпись, ФИО, должность уполномоченного лица,
выдавшего документ, и печать органа (учреждения),
выдавшего документ

(Ф. И. О. подписавшего)

№ 0172873

Г.Г. Онищенко

М. П.