

## Физико-химические методы сохранения и обработки архивных документов

На сегодняшний день бумага остается самым распространенным носителем информации. Несмотря на развитие компьютерных (безбумажных) технологий, ее производство в мире неуклонно увеличивается [1-3], что означает растущее поступление печатной продукции в архивы [4].

Поэтому актуальной остается проблема сохранения фондов, которая может рассматриваться с нескольких точек зрения. Сначала — обеспечение условий хранения (оптимальное состояние помещений — влажность 60 %, температура 15<sup>0</sup>-18<sup>0</sup> С, отсутствие плесени и микробиологических дисперсий в воздухе). После этого — обработка документов, в частности, поврежденных в результате развития плесени и детоксикация ранее обработанных материалов. В последнем случае имеется в виду удаление или разрушение, до уровня потери токсичных свойств, фунгицидов, ранее нанесенных на поверхность материалов для предотвращения развития микрофлоры. Иногда в отечественной практике для этого использовался ДДТ, что привело в настоящее время к закрытию доступа к законсервированным таким образом фондам.

Химические средства обработки поврежденных плесенью документов до настоящего времени известны лучше всего. Ниже приведены примеры их использования с указанием общих затруднений и особенностей их применения, рассмотрены существующие ныне технологии обеззараживания, которые с успехом применяются в других областях, в том числе и в медицине. В заключительной части описаны технологии стерилизации воздуха в хранилищах архивных материалов.

**Биоциды для обработки архивных материалов.** Проблема выбора биоцидов состоит в выборе между очень эффективными средствами, но со сложной технологией применения, и относительно безопасными, возможно не решающими всех проблем, но не создающими угрозу для здоровья персонала хранилища и пользователей. Так, до 1984 года часто использовался этилен оксид и его галоидпроизводные (этилен дибромид и этилен дихлорид), впоследствии признанные небезопасными [5]. В том же году его экспозиционная доза была установлена на уровне 1 части на миллион, а ПДК на уровне 0,5 ч/млн [6]. Многим пользователям, не имеющим соответствующего оборудования, пришлось отказаться от этого дезинфектанта.

Одновременно возник интерес к самодельным камерам и кристаллическому тимолу (изопропил-мета-крезол), а несколько позже стали экспериментировать с орто-фенилфенолом. Его пытались использовать как известное средство обработки бумаги (для хранения фруктов) [7]. Но оказалось, что даже при длительной экспозиции (до 30 суток) не удалось полностью инактивировать плесень на бумаге и книгах. Достижимая степень инактивации (более 99 % спор) не исключает восстановления плесени при благоприятных условиях. 100 % летальность удавалось получить только при погружении образцов в спиртовой раствор фунгицида.

Поиск других возможных средств обработки привел к попытке сравнения их ряда в модельных условиях. Результат их действия был получен на 4 плесневых культурах — *Aspergillus niger*, *Penicillium* sp., *Cladosporium* sp., и *Emericella nidulans* [8]. Проверялся

фунгостатический эффект, фунгицидный на моделях (на агаре) и проводилась обработка плесени непосредственно на книгах. Использовались: тимол, параформальдегид, орто-фенилфенол, пара-дихлорбензол, нафталин, пропилпарабен, бутилпарабен, салициловая кислота. Только тимол и параформальдегид проявили фунгицидное действие на моделях. Только параформальдегид и отчасти тимол предотвращали рост спор. Только параформальдегид при повышенной температуре был активен по отношению к плесени на книгах и мог рассматриваться как альтернатива оксиду этилена. 100 % эффективности не дал ни один из реагентов.

В другом эксперименте удаляли красящие вещества, которые образуются в результате роста плесени. Фунгицидная обработка сама по себе не уменьшает окраску, и для обработки такой бумаги требуются специальные технологии. Как модельную систему использовали плесень [9], приводящую к окрашиванию бумаги (*Alternaria solani* (черные пятна), *Penicillium notatum* (желто-зеленые), *Fusarium oxysporum* (пурпурно-розовые), и *Chaetomium globosum* (желто-бурые)). Удалось определить красители и их синтетические аналоги, которые выделяются как продукты жизнедеятельности плесени на поверхности бумаги и накапливаются в мицелии и в оболочке спор. Единственно приемлемым способом обработки оказалась промывка в подобранных, исходя из природы красителя, растворителях (диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, N, N-диметилформамид, триэтиламин, пиридин, и 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир).

После обработки материала документов в газовой фазе и в растворах сделан вывод об отсутствии способа сохранения бумаги без специальных условий и невозможности обеспечения иммунитета к плесени. Определяющим условием сохранности документов было признано обеспечение оптимальных условий хранения. В этом случае после обработки рост плесени не возобновляется. Но подчеркивалось, что даже мертвые споры могут быть аллергенами. А после обработки они дополнительно могут быть покрыты токсичными веществами.

Продолжается поиск принципиально новых средств защиты и улучшения качества бумаги [10-13]. К ним относятся водорастворимые фторсодержащие добавки и полимерные дисперсии [14], для производства которых фирма BASF в 2002 году построила в Финляндии завод производительностью 140 000 т/год [15] (технология нанесения покрытий обсуждалась на конференции TAPPI — 2002) [16].

В связи с острой проблемой биодеструкции особое внимание уделяется современному состоянию производства биоцидов, биодиспергаторов, ингибиторов и т.д. [17], их применению для производства бумаги (Mucidermin Spfa, ф-ма BASF) [18], для нанесения многослойных покрытий на бумагу [19], а также полимерных композиций для биоцидных покрытий (эпоксидная диановая смола и полигексаметиленгуанидин) [20]. Продолжаются поиски новых систем для обработки кремнийорганическими соединениями [21], что позволяет упрочнять архивные материалы. Разработан экологически безопасный способ получения полифункциональных кремнийорганических олигомеров — олиго(этоксид)(n-ацетамидфеноксид)силоксанов, способных придавать волокнам бактерицидные и фунгицидные свойства [22].

Кремнийорганические соединения, как экологически "чистые" материалы, представляют особый интерес для обработки архивных бумаг, поскольку поглощают значительную часть ультрафиолетового облучения (80 % при  $\lambda < 230$  нм), не горят, не окисляются при высоких температурах, сохраняют гибкость и эластичность при низких температурах (-80<sup>0</sup>С). Кроме того, инертны к действию многих активных химических соединений (озону), радиационностойки и придают бумаге гидрофобные свойства [23].

Большое значение в биозащите архивных материалов может иметь **радиационная стерилизация**. Вопрос состоит в выборе дозы облучения, поскольку решаются две задачи: уничтожение микроорганизмов или подавление их способности к размножению; предотвращение возможности радиационного разрушения материала документов.

Газофазная обработка озоном приводит к ускоренному старению материалов [24], но обеспечивает решение некоторых принципиальных проблем, которые ставит использование химических биоцидов: высокая активность при минимальном времени действия, отсутствие последствий для вероятного пользователя в частности, и для среды обитания в целом.

**Использование озона как одного из наиболее мощных фунгицидов** с широким спектром действия требует подробного анализа. Озон может выполнять несколько принципиально различных функций — дезинфектанта, окислителя и исходного вещества в реакциях образования радикальных высокоактивных продуктов. Последние обладают минимальной селективностью и эффективно разрушают практически все молекулярные объекты органической природы безотносительно к их строению. Действующую функцию озона определяют условия его использования. К ним относятся: наличие воды, pH среды, температура и некоторые внешние факторы — ультразвук, УФ-свет, присутствие катализаторов (последними могут быть некоторые компоненты самих документов). Выбором условий его действие может быть ограничено глубокой неразрушающей дезинфекцией. Другая его функция может быть использована для детоксикации ранее обработанных пестицидами документов.

Влияние озона на различные биологические объекты прежде всего связано с его токсичностью для микроорганизмов, т.е. с его действием как дезинфектанта. Эксперименты показали его высокую эффективность в процессах инактивации спор грибов, плесени, амёб, вирусов и микробов. Эти микроорганизмы представлены широким многообразием видов, родов и семейств [25]. Его действие основано на блокировании и ингибировании работы ферментных систем. Кроме этого, возможно его действие на окислительно-восстановительные механизмы (так вирусы, которые не имеют обменного аппарата, успешно инактивируются озоном). Некоторое количество окисляющего агента предположительно разрушает клеточную мембрану, что также ведет к гибели микроорганизмов.

При всем обилии данных о влиянии озона на микроорганизмы механизм его действия подлежит дальнейшему изучению. Есть мнение, что при дезинфекции роль радикалов пренебрежимо мала. Увеличение pH (т.е. увеличение концентрации OH- радикалов, которые могут находиться в системе) увеличивает в некоторых случаях летальное действие озона на *Bacillus* и *Clostridium spores* [26]. Введение в систему аскорбиновой кислоты и изоаскорбиновой кислоты также способствовало инактивации *B. Subtilis spores*, но уже по другому механизму, связанному с возникновением радикалов кислорода [27]. Основным действующим агентом является озон, а основная цель воздействия дезинфектанта — нуклеиновые кислоты, а не мембраны клеток. OH — радикал захватывается мембраной клетки и не достигает нуклеиновых кислот. Его движение внутрь клетки останавливается другими ее составляющими. Средний путь, проходимый радикалом в клетке, — 6 — 9 нм [28].

Но есть другое мнение, что радикалы играют важную роль в процессах дезинфекции, но не непосредственно меняют скорость процесса, а сокращают время индукции — лаг-фазы (индукционный период, наблюдаемый до начала действия дезинфектанта). Результаты получены на *Bacillus subtilis*, которые были выбраны как относительно устойчивые к

действию озона. Эффективность инактивации заметно увеличивалась с ростом рН (т. е. с увеличением концентрации ОН радикалов). Введение тушителя (трет-бутанол) заметно ее снижало [29].

Обсуждение механизма действия озона проводилось в некоторых случаях путем сопоставления его активности с другими изученными дезинфектантами, например, с ионом гипохлорита (OCl<sup>-</sup>). Меньшая активность последнего объяснялась тем, что свободный электрический заряд клеточной мембраны в определенной степени препятствует его проникновению в клетку. Поскольку озон не взаимодействует с водой, это свойство клеток не имеет для него значения. Эффективность его действия в широком диапазоне рН (6-8) меняется значительно меньше, чем, например, у хлорсодержащих дезинфектантов [25,30,31].

В частном случае действия на споры отмечена своя специфика. Авторы [32] предположили, что агенты окисления, включающие молекулярный озон и перекись водорода, разрушают внешний слой споры и после этого действуют как дезинфектанты. Покров составляет около 50 % объема клетки, содержит ~80 % протеина споры и устанавливает барьер по отношению к "опасным" ферментам, таким как лизоцим [33,34]. Деструкция оболочки споры может происходить под действием и других окислителей, таких как перекись водорода или гипохлорит, которые удаляют материал оболочки и облегчают проникновение дезинфектанта в протоплазму [35]. Но озон проникает внутрь клетки значительно быстрее перекиси водорода и эффективность его намного выше (на 2 — 4 порядка).

Особенностью применения озона является зависимость его активности от концентрации [25,30,31]. При относительно низких концентрациях (меньше 0,3 мг/л) не наблюдается его заметного влияния, а при концентрациях больше этого предела гибнут практически все микроорганизмы (действие по принципу "все, или ничего"). В частности, это явление наблюдалось для спор *Clostridium botulinum* [25]. Динамика гибели микроорганизмов также имеет свои особенности: в первый, короткий промежуток времени (секунды) гибнут более 99 % особей; остальные погибают в течение последующих нескольких минут. Другое интересное явление заключено в сохранении восприимчивости к озону даже после длительного хранения культуры при 203 К. После повторного помещения в условия хранения при 258 К микроорганизмы обнаруживают резистивность.

Имеющиеся в настоящее время эксперименты по инактивации спор в основном касаются спор болезнетворных микроорганизмов. Для них определены условия обработки. Так, для спор *Bacillus subtilis* инактивация наблюдалась при концентрации 0,3 мг/л и при экспозиции 45 минут [24]. Общим для инактивации спор является их высокая резистивность по отношению к окислителям. Кроме того, споры имеют тенденцию объединяться в агломераты, что также увеличивает их стойкость. С последним обстоятельством связана еще одна важная подробность — агломераты спор образуют мезопористую систему и облегчают конденсацию паров воды в своем объеме, меняя тем самым условия своего существования и механизм возможного действия озона (см. ниже).

**Действие озона в различных средах.** Эти механизмы довольно сильно отличаются, что определяется специфическими для каждого случая процессами разложения озона и последующим образованием высокоактивных продуктов. Кроме того, инактивация спор в воде и в воздухе должны заметно отличаться, прежде всего, потому, что в воде находится много растворенных молекулярных объектов, которые также могут подвергаться действию озона (прежде всего — окислительному). Для обработки архивных материалов это означает влияние влажности на фунгицидную активность озона.

Эффективность озона (антимикробная и к спорам) в воде чрезвычайно высока. Во всех случаях удавалось достигать полной стерилизации. Иногда это требовало длительной (до нескольких часов) экспозиции. Результаты были получены для спор *Bacillus subtilis*, *B. Cereus*, *B. Pumilum*, *B. Globigii* и некоторых других объектов [27]. Было обнаружено, что пороговая концентрация спор имеет значение — ее увеличение требует повышения концентрации озона для 100 % инактивации. Как было сказано выше, снижение pH увеличивало летальность озона по отношению к спорам *Bacillus* и *Clostridium* [26]. В других случаях (и для других микроорганизмов) наблюдался обратный эффект — инактивация проходила быстрее при повышении pH в небольших пределах (6 — 8) [27]. Совместное применение озона и УФ света (от 5 до 20 с) по некоторым данным приводило к сокращению необходимого времени обработки до полной стерилизации [36].

Обработка озоном спор в воздухе изучалась на примере инактивации *Bacillus spp* (*B. subtilis* IFO 3134; *B. subtilis* (*B. globigii*) IFO 13721; *B. subtilis* NCTC 10073; *B. cereus* ANU 1357; *B. licheniformis* ANU 1532; и *B. megeterium* ANU 1374) при концентрации озона в газовой фазе 0.5 — 3.0 мг/л [37,38]. Согласно полученным результатам, при уменьшении влажности ниже 50 % инактивация вообще не происходит. В другом случае для обработки споры *Bacillus globigi* [39] применялась концентрация озона 1%. Оказалось, что смачивание сухих спор существенно увеличивало эффективность озонирования (после выдерживания 15 часов при влажности >70 %). Но капиллярная конденсация внутри агломератов спор оказалась неблагоприятной для их инактивации. Предварительный вывод состоял в том, что увеличение влажности приводит к активации не только процессов дезинфекции, но и окисления, что в ряде случаев нежелательно.

Проведена детальная работа по влиянию влажности на инактивацию спор *B. subtilis* [40]. Наилучшие результаты были получены для влажности > 90 %, а потеря активности газа происходила при ее уменьшении < 50 %. Использовались низкие концентрации и большие экспозиции озона для дезинфекции воздушных дисперсий микроорганизмов [41]. Обнаружилось, что ниже 45 % влажности бактериальная активность озона была пренебрежимо малой. Зато, при увеличении влажности обеззараживание происходило уже при концентрации озона 0,1 мг/л (что в 3 раза ниже эффективной концентрации в воде). Современные результаты показали, что высушенные микроорганизмы не только резистивны к озону, но и сохраняют свои свойства после высушивания и последующего увлажнения [42]. Поэтому был сделан вывод, что только не сухие микроорганизмы подлежат инактивации озоном, что многократно было подтверждено позже [43].

**Механизмы действия озона в воде и воздухе.** Озон разлагается даже в очень чистой воде в результате последовательных, лимитируемых диффузией реакций с гидроксид-ионом  $\text{HO}^-$ . Это приводит к образованию гидроксильных радикалов  $\cdot\text{OH}$ . Если они не поглощаются ловушками радикалов, типа гидрокарбонатов или карбонат-ионов, или не расходуется на окисление примесей, то замыкают циклы разложения растворенного озона [44]. В результате водный раствор озона всегда содержит некоторое количество высокоактивных  $\text{oOH}$  радикалов. Относительное количество  $R = [\cdot\text{OH}]/[\text{O}_3] = 10^{-6}-10^{-9}$  (в реакциях Активированного Окисления при дополнительном воздействии УФ света, ультразвука и катализаторов — АО, наблюдается первая величина  $10^{-6}$ ). Скорость реакции с озоном (и его производными) в водной среде определяется его концентрацией, pH среды (разложение озона происходит быстрее с ростом pH), концентрацией и природой примесей, что приводит к балансу собственно озона и  $\text{OH}$  радикалов. Подавление процессов образования  $\cdot\text{OH}$  при разложении озона может привести к преобладанию реакций озонирования.

В воздухе озон разлагается с образованием синглетного (электронно-возбужденного) "активного" кислорода. Этому процессу способствует освещение в УФ — диапазоне, но в нормальных условиях время жизни озона составляет десятки часов и он может реагировать в своем исходном состоянии. В этом случае значительно возрастает его селективность во всех реакция [45]. Падает его способность окислять и сохраняется способность инактивировать микроорганизмы.

Для инактивации бактерий и спор была определена температурная зависимость, согласно которой наилучшие скорости были получены при низких ( $+10^{\circ}\text{C}$ ) температурах. Для простейших скорость инактивации увеличивалась при повышении температуры ( $+30^{\circ}\text{C}$ ) [28].

**Каталитический озонлиз**, т.е. реакция озона с различными объектами на поверхности твердого катализатора или в растворе, содержащем ионы или молекулы катализатора, имеет гораздо большую эффективность, чем простое озонирование [46]. Это особенно важно для очистки водных или газовых сред от химических примесей и микроорганизмов. Сегодня этот способ очистки воздуха в помещениях хранилища оказывается единственно пригодным и используется как для обработки промышленных газов, так и воздуха производственных цехов птицефабрик и животноводческих ферм, который содержит огромное количество пыли (частички перьев птиц) с многими видами микроорганизмов. В последнем случае удается со 100 % эффективностью подавить жизнедеятельность микроорганизмов в воздухе вытяжной вентиляции, что дает возможность возвращать теплый воздух обратно в цех или использовать циркуляционные воздушные бактерицидные устройства. В этом случае не только происходит инактивация микроорганизмов, но и очистка воздуха от органических веществ и пыли [47].

**Деструкция пестицидов озоном** может использоваться для детоксикации уже обработанных документов. Важным здесь является возможность неполного разрушения пестицида, а значит и сохранение материала носителя от повреждений окислителем. Опыт обработки пестицидов накапливался в основном при удалении их из воды в практике водоподготовки. Из изученных хлорорганических пестицидов (альдрин, дильдрин, ДДТ, тиодан, гексахлоран и др.) достаточно легко разрушались только альдрин и гептахлор, что связывалось с наличием в их молекулах незамещенной двойной связи. Обнаружилось, что в ряде случаев возможно образование токсичных эпоксидов. При больших дозах озона разрушается ДДТ и метоксифлор. ДДТ может разлагаться и менее энергичным окислителем — перманганатом. Неоднократно подтверждалась возможность использования озона для разложения фосфорорганических пестицидов в разбавленных водных растворах. В частности, получены результаты обработки метафоса, карбофоса, трихлорметафоса, препарата М-1 малыми дозами озона. Исходная концентрация исследуемых веществ составляла 1-10 мг/л. Отмечалось образование в процессе озонирования высокотоксичных оксонов ( $\text{P} = \text{O}$  аналогов). Существенное влияние на процесс их разложения оказывало изменение рН среды. Полной минерализации пестицидов не наблюдалось даже при использовании достаточно высоких концентраций окислителя. Озон чрезвычайно легко взаимодействовал с дихлорофосом; процесс этот протекал с частичной (на 30 %) минерализацией. В противоположность дихлорофосу хлорофос в исследованных условиях практически не взаимодействовал с озоном даже при высоких концентрациях окислителя. Повышение рН раствора незначительно сказывалось на скорости окисления карбофоса, но существенно ускоряло процесс гидролиза токсичных соединений. Таким образом, оптимальными условиями обезвреживания дитиофосфатов в водных растворах является озонирование в щелочной среде, так как в данных условиях не будет происходить накопления токсичных соединений [48].

В реакциях с участием ОН радикалов возможно разрушение практически всех используемых пестицидов. Озонирование при повышенных рН является частным случаем таких реакций. На разработках зарубежных фирм созданы и используются для обработки почв от пестицидов соответствующие коммерчески приемлемые технологии [49].

Общим выводом может быть малая эффективность только озонирования для разложения пестицидов. По-видимому, реакции окисления предпочтительно носят радикальный характер.

**Опыт Национальной библиотеки Украины имени В.И. Вернадского по использованию озона для обработки образцов бумаги (осень 2002 года).** Для испытаний были использованы образцы газетной и книжной бумаги, зараженные спорами *Aspergillus niger*, которые после пятидневной выдержки при 100 % влажности и 370С покрылись хорошо заметными черными пятнами плесени. Образцы без специального высушивания доводились до состояния "воздушно-сухих" и "влажных", после чего помещались в атмосферу озона по двум технологиям: — 1 часовая экспозиция в токе сухого газа состава 90 % кислорода, 3 % озона, ~0,1 % различных окислов азота, остальное аргон и азот, пары воды практически отсутствовали (точка росы газового потока -73<sup>0</sup>С); — 12 часовая экспозиция в атмосфере озона с экспоненциально уменьшающейся концентрацией от ~ 15 % до 0 %. После экспозиции образцы промывались дистиллированной водой (на 100 г бумаги до 50 г воды) и измерялось рН смыва. Во всех случаях наблюдалось снижение рН от 8 для исходного образца до 3 — 4 в первом случае и до ? 2,5 во втором. Последующая проверка не показала отличий обработанных образцов от контрольных.

Был сделан вывод, что основным процессом является окисление органических веществ (в том числе и плесени) с накоплением продуктов озонолиза — органических кислот. Исходя из результатов, приведенных выше, можно утверждать, что, по-видимому, обработке были подвергнуты сильно увлажненные образцы. Для них ожидаемым является наличие конденсата в порах материала, и процесс может рассматриваться как идущий в воде. В этих условиях, ввиду ограниченной растворимости озона [50], его концентрация в растворе определялась равновесием между газовой фазой и жидкостью и, в зависимости от концентрации растворенных солей, могла не превышать 30 % — 10 % от концентрации в газовой фазе. Длительность экспозиции обеспечивала протекание в основном озонолиза органических веществ, чему при экспозиции в потоке способствовало "досушивание" в практически безводной газовой среде. Концентрация в растворе или не достигала требуемого порога [25,30,31], или требовалась коррекция рН — среды для проведения эффективного обеззараживания [26,29]. Выводом может быть то, что успешное применение озона для инактивации спор или требует существенной доработки технологии с контролем влажности обрабатываемого материала, или коррекции рН в процессе обработки путем, например, газофазной обработки в парах соответствующего буфера. Особо следует подчеркнуть, что процессы окислительной деструкции, как правило, должны следовать за инактивацией микроорганизмов. С другой стороны, сама процедура обработки, как следует из выводов [7], не обеспечивает полной защиты от возобновления роста плесени.

Гораздо успешнее это обеспечивается условиями хранения, в частности, постоянной дезинфекцией воздуха хранилища.

**Использование озонных технологий для обработки воздуха хранилищ архивных документов** позволяет полностью провести его дезинфекцию, очистку от пыли и примесей дурнопахнущих и токсичных органических веществ. Эти технологии (см. выше)

позволяют осуществить внутреннюю циркуляцию воздуха, без использования специальной приточной и вытяжной вентиляции. Они не меняют влажность и, будучи экономичными, не приводят к заметному нагреву помещений и не создают неудобств для персонала в виде шума или запаха.

В таких устройствах реализуются несколько последовательных процессов: генерация озона в небольших концентрациях; фотокаталитический озонолиз органических веществ и инактивация микроорганизмов (вплоть до полного их разложения) на поверхности твердотельного катализатора с большой удельной поверхностью; 100 % разложение остаточного озона на поверхности другого, специфического катализатора-деструктора. Все процессы организуются в замкнутом объеме, через который низкооборотными малощумящими вентиляторами с небольшой скоростью прогоняется окружающий воздух.

Безопасность работы обеспечивается низкими рабочими концентрациями озона, а его эффективное использование — сочетанием действующих факторов (УФ, озон, катализатор) эффект синергизма, позволяющих преодолеть концентрационные ограничения "порога активности" [25,30,31]. Требуемая производительность задается объемом катализаторов и мощностью УФ источников. Требуемая оптимальная влажность в хранилищах обеспечивает оптимальные условия дезинфекции [29,44] Моторесурс установки очистки воздуха по предварительным оценкам не ниже 10 000 часов непрерывной работы. При использовании современных УФ источников с холодным катодом он возрастает до 20 000 часов.

**Возможность использования физико-химических технологий для очистки бумаги от загрязнений спорами** косвенно подтверждается решением Национального Научного Фонда (Вашингтон, DC), который выделил в начале 2002 годичный грант на \$100 000 для решения проблемы обработки бумаги в связи с обнаруженными случаями рассылки в письмах спор сибирской язвы. Грант выиграла Мират Гурол с коллегами, университет Сан-Диего, — специалисты в области деструкции органических соединений в реакциях активированного окисления (озон, перекись водорода, физические факторы воздействия на такие системы — УФ-свет, ультразвук). Программа исследований включает выяснение природы подложки (состава бумаги), pH среды, температуры и других факторов на процессы инактивации спор без повреждения носителя.

### *Література*

1. International Paper World. — 2002. — № 1. — P. 20-23.
2. U.S. fiber supply: steady and secure // Solut! People Process and Paper. — 2002.— V. 85, № 6. — P. 40, 42, 44, 46, 48.
3. White Paper will cost 1,4 — 7bn, says EC study // Eur. Chem. News. — 2002. — 76, № 2007. — P. 26.
4. *Nagi Terry A.* Insight from vision 21: The printing industry redefined for the 21st century. // Solut! People Process and Paper. — 2002. — V. 85, № 10. — P. 33-36.
5. *Strassburg, Richard.* Further Information on the Use of Ethylene Oxide as a Library and Archival Fumigant // SAA Leaflet. — 1983.
6. OSHA issues ethyleoide standard // Art Hazards News. — 1984. — V. 7, N 6. — P. 1-2.
7. *John H. Haines.* An evaluation of ortho-phenyl phenol as a fungicidal fumigant for archives and libraries /John H. Haines, Stuart A. Kohler // J. Amer. Inst. Conserv. — 1986. — V. 25, № 1. — P. 49-55.
8. *Ralph A. Guastafson.* Fungicidal efficacy of selected chemicals in thymol cabinets /Ralph A. Gustafson, Ingrid R. Modaresi, Georgia V. Hampton, Ronald J. Chepesiuk, Gloria A. Kelley // J. Amer. Inst. Conserv. — 1990. — V. 29, № 2. — P. 153-168.



9. *Hanna Szczepanowska*. A study of the removal and prevention of fungal stains on paper /Hanna Szczepanowska, & Charles M. Lovett // J. Amer. Inst. Conserv. — 1992. — V. 31, № 2. — P.147-160.
10. Заяв. 1245733 ЕПВ, МПК7 D 21 H 25/18. Device and method for mass deacidification elimination of free acidity and disinfection of cellulosic material //Areal Guerra Rogelio. Univ. Ppolitechnica de Catalunya. N 00931289, 3 Заявл. 26.05.2000. Опубл. 02.10.2002.
11. Пат. 6447644. США. МПК7 D 21 F 11/00. Inhibition of pulp and paper yellowing nitroxides, hydroxylamines and other coadditives // Seltzer Raymond R., Wolf Jean — Pierre, Heithar Cyrie, Schmidt John A., Mc Garry Peter F., Cunkle Glen T., Nelson Rondall B., Ciba Specialty Chemical Corp. N09/974382. Заявл. 10.10.2001. Опубл. 10.09.2002.
12. *Yuan Z. Mc Garry P.* Application of yellowing inhibitore to mechanical papers using a pilot liquid application System /Yuan Z. Mc Garry P., Schmidt J., Heitner C., Cunkle G., Seltzer R., Woll J.-P., Fairbank M. // J. Pulp and Pap. Sci. — 2002. — V. 28, № 5. — P.159-166.
13. Gift to U of Twill stimulate innovation in pulp, paper industry. // J. Pulp and Pap. Sci. - 2002. — V. 78, № 3. — P. 350.
14. *Fukuda Satoru*. Michanism of water — and oil — repellence behavior of paper prepared by intermaladdioin of fluorine containing reagent /Fukuda Satoru, Isogai Akira, Okabe Fumihico, Ishikawa Mosahiko, Masutani Tetsuya // Sen-I gakkaiishi =Fiber. — 2002. — V. 58, № 5. — P. 170-175.
15. BASF. Verendlungspolymere fur die nordeuropaische Papierindustrie // Allg. Pap. — Rd sch. — 2002.— V. 126, N 43.
16. *Maurer H. W.* TAPPI Streichereikonferenz 2002. — Zusammenfassender Bericht // Wochenbl. Papierfahr. 2002. — V. 130, N 17. — S.1108-1119.
17. *Martinelli D.* Der Sprache der Bakterien /Martinelli D., Bunk M., Cadalbert B. // Wochembl. Papierfahr. — 2002. — V. 130, № 14-15. — S. 973-975.
18. Пат. 6428654 США. МПК7 D 21 H 17/03 Fungicidal method // Cronan John M., Cash Howard A. Hercukes Inc. N 09/543733. Заяв. 05.04.2000. Опубл. 06.08.2002.
19. Пат. 6387500 США. МПК7 B 32 B 5/02 Multi-layerd coating and coated paper and paper-boards./ Behl Sanjay. Corp Cabot. N 08/965215; Заявл. 06.11.1997. Опубл. 14.05.2002.
20. Пат. 2190648 Россия. МПК7 C 09 D 5/14. Эпоксидная композиция для биоцидных покрытий./ Восенцева И.И., Казенов И.В., Скороходова О.Н., Васецкий П.М., Цейтман Г.М. ООО "ЭВИМА — М". N 2001127741/04; Заяв. 15.10.2001., Опуб. 10.10.2002.
21. Пат. 64322668 США. МПК7 D 21 H 19/16 Increased Hydrophobic stability of a softening compound. // Burghardt Dale A. Kumberly — Clark Worldwide Inc. N 09/676200 Заяв. 29.09.2000. Опубл. 13.08.2002.
22. *Руденкова Е. Л.* Бактерицидные и фунгицидные кремнийорганические олигомеры / Е. Л.Руденкова, Б. А. Измайлов, В. М. Горчакова // Тез. докл. Всероссийск. научно — студен. конф., "Актуальные проблемы развития текстильной промышленности" Москва, 13 апр. 1999., М.: Из-во МГТУ, 1999.
23. *Огенко В. М., Міщенко В. М.* Застосування фізико-хімічних способів у вирішенні проблеми збереження архівних документів // Студії з архівної справи та документознавства. — Київ, 2000. — Т. 6. — С. 22-25.
24. *Paul M. Whitmore*. The ozone fading of traditional natural organic colorants on paper /Paul M. Whitmore, Glen R. Cass, & James R. Druzik // J. Amer. Inst. Conserv. — 1987. — V. 26, № 1. — P. 45-58.
25. *M. Horvath*. OZONE /M. Horvath, L. Bilitzky, J. Huttner // Akademiai Kiado, Budapest, 1985. — P. 69-79.

26. *Foegeding P. M.* Ozone inactivation of *Bacillus* and *Clostridium* spore populations and the importance of the spore coat to resistance // *Food Microbiol.* — 1985. — № 2. — P. 123-134.
27. *Naitoh S.* Studies on the application of ozone in food preservation: effect of metallozeolites and ascorbic acid on the inactivation of *Bacillus subtilis* spores with gaseous ozone // *J. Antibact. Antifung. Agents.* — 1992. — № 20. — P. 629-632.
28. *Urs von Gunten.* Ozonation of drinkingwater: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine // *Water Research.* — 2003. — № 37. — P.1469-1487.
29. *Min Cho.* Effect of pH and Importance of Ozone initiated Radical Reactions In Inactivating *Bacillus subtilis* Spore /Min Cho, Hyenmi Chung, Jeyong. Yoon // *Ozone: Sci. & Engrg.* — 2002. — V. 24, № 2. — P. 145-150.
30. *Rip G. Rice.* Fundamental aspects of ozone chemistry in recirculating cooling water systems /Rip G. Rice, J. Fred Wilkes // *Corrosion, The NACE Ann. Conf., Cincinnati, Ohio, March 11-15.* — 1991. — paper 205. — P. 1-43.
31. *Legrini, E. Oliveros.* Photochemical Processes for Water Treatment /Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun // *Chem. Rev.* — 1993. — V. 93. — P. 671-698.
32. *Khadre M. A.* Sporicidal action of ozone and hydrogen peroxide, a comparative study/ Khadre, M.A., A.E. Yousef // *Intl. J. Food Microbiol.* — 2001. — № 71. — P. 131-138.
33. *Murrell, W. G.* The biochemistry of sporulation // In: Rose, A. R., Wilkinson, J. K.(Eds.) *Advances in microbial physiology Academic Press, Inc., New York.* — 1967. — V. I. — P. 133-262.
34. *Aronson A. I.* Characteristics of the spore coat proteins of *Bacillus cereus* T. /Aronson, A. I.; D. Horn // In: H. O. Halvorson; R. Hanson; L. L. Campbell, (Eds.), *Spore V. Am. Soc. Microbiol, Washington, DC.* — 1972. — P. 19-27.
35. *Bayliss, C. E.* The effect of hydrogen peroxide on spores of *Clostridium bifermentans* /Bayliss, C. E.; W. M. Waites // *J. Gen. Microbiol.* — 1976. — V. 96. — P. 401-407.
36. *Naitoh S.* Studies on the Utilization of Ozone in Food Preservation — Effect of Ozone Treatment on Airborne Microorganisms in a Confectionery Plant // *J. Antibact. Antifung. Agents* 1989. — V.17, № 10. — P. 483-489.
37. *Ishizaki K.* Inactivation of *Bacillus* spores by gaseous ozone /Ishizaki K., N. Shinriki, H. Matsuyama // *J. Appl. Bacteriology.* — 1986. — № 60. — P. 67-72.
38. *Whistler P. E.* Biocidal activity of ozone versus formaldehyde against poultry pathogens inoculated in a prototype setter /Whistler, P. E., B. W. Sheldon // *Poultry Science* 1989. — № 68. — P.1068-1073.
39. *Currier R. P.* Deactivation of clumped and dirty spores of *Bacillus globigii* /Currier, R. P., D. J. Torracco, J. B. Cross, G. L. Wagner, P. O. Gladden, L. A. Vanderberg // *Ozone: Sci. & Engrg.* — 2001. — V. 23, № 4. — P. 285-294.
40. *Kirn J.-G.* Ozone and its current and future application in the food industry /Kirn, J.-G., A. E. Yousef, M. A. Khadre // *Advances in Food and Nutrition Research.* — 2002. — № 4. — P. 25-31.
41. *Elford, W. J.* An investigation of the merits of ozone as an aerial disinfectant /Elford, W. J., J. van den Ende // *J. Hygiene.* — 1942. — № 42. — P. 240-265.
42. *Hoffman R. K.* "Ozone", in *Inhibition and Destruction of the Microbial Cell* // W. B. Hugo, Ed. (London, UK: Academic Press). — 1971. — P. 251-253.
43. *Guerin B.* Doctor of Pharmacy thesis at Univ. of Paris , quoted in Hoffman R.K. "Ozone", in *Inhibition and Destruction of the Microbial Cell* // W. B. Hugo, Ed. (London, UK: Academic Press), 1971. — P. 251-253.
44. *Urs von Gunten.* Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation // *Water Research.* — 2003. — № 37. — P. 1443-1467.

45. *Hoigne J.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II Dissociating organic compounds /Hoigne J, Bader H. // *Water Res.* — 1983. — № 17. — P. 185-194.
46. *B. Legube.* Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment /B. Legube, N. Karpel Vel Leitner // *Catalysis Today.* — 1999. — V.53, № 1. — P. 61-72.
47. *Емельянов Б. В. и др.* Применение озона для обработки воздуха птицефабрик / Б. В. Емельянов, Б. А. Трегубов, М.М. Глибицкий // *Отчеты ВНИТИП Химмаш.* 1992. — 174 с.
48. *Шевченко М. А. и др.* Окислители в технологии водообработки /М. А. Шевченко, П. В. Марченко, В. В. Лизунов. — К.: Наук. Думка. — 1979. — 175 с.
49. *Advanced Photochemical Oxidation Processes Handbook.* EPA/ 625/R-98/004. — 1998. — Dec. — 91 p.
50. *E. Rischbieter.* Ozone Solubilities in Water and Aqueous Salt Solutions /E. Rischbieter, H. Stein, A. Schumpe // *J. Chem. Eng. Data.* — 2000. — № 45. — P. 338-340.