

*Скрипка Л.В., канд. біол. наук  
Інститут фізіології рослин АН України  
Бубряк І.І., канд. фіз.-мат. наук  
Інститут молекулярної біології АН України  
Левчик О.І., канд. біол. наук  
Інститут ботаніки АН України  
Кашеваров Г.П., канд. біол. наук  
Інститут ботаніки АН України  
м. Київ*

## **ВИКОРИСТАННЯ ЖОРСТКОГО ГАММА-ВИПРОМІНЮВАННЯ ЯК МЕТОДУ ТЕРМІНОВОЇ СТЕРИЛІЗАЦІЇ РУКОПИСНИХ КНИГ ТА СТАРОДРУКІВ**

Збереження рукописних фондів є одним з найважливіших державних завдань. Воно полягає, в першу чергу, в запобіганні передчасного природного старіння паперу, а також у боротьбі з біоруйнуванням. Значна кількість таких пошкоджень пов'язана з впливом мікроорганізмів, що руйнують папір рукописів та книг у процесі своєї життєдіяльності. При цьому спостерігається як часткове так і повне руйнування волокон целюлози, що призводить до втрати міцності чи повного знищення паперу<sup>1</sup>. Крім того, пігменти, що утворюються мікроорганізмами, затемнюють текст і роблять рукопис чи стародрук непридатним для читання. Папір містить, окрім волокон целюлози, різні речовини: попільні елементи пектину, декстрини. Усі вони є ідеальними субстратами для розвитку целюлозоруйнуючих організмів<sup>2</sup>. В архівосховищі, звичайно, підтримується відносна вологість повітря в межах 55–56 відсотків, при цьому, як свідчать експериментальні дані, вологість паперу може становити 4,5–10 відсотків<sup>3</sup>. Спори деяких видів плісневих грибів можуть проростати вже при 8 відсотках вологості паперу. Як продукт своєї життєдіяльності, вони виділяють воду, підвищуючи, таким чином, вологість паперу, і створюють умови для розвитку інших видів грибів, а також целюлозоруйнуючих мікроорганізмів, вимогливих до рівня вологості.

Гриби, що мають необхідний набір спеціальних ферментів<sup>4</sup>, здатні знищити протягом двох місяців до 50 відсотків целюлози в папері<sup>5</sup>. З метою запобігання або гальмування процесів біологічного руйнування паперу використовують різні види антисептиків: розчини тимолу, фенолу і його похідних, формальдегід, аналіди, ртуть, органічні та інші сполуки.

Тепер дослідники зайняті активним пошуком нових засобів хімічного захисту книг від руйнувань. Усі ці речовини різною мірою, але досить ефективно, стримують ріст мікроорганізмів. Проте їм властивий ряд суттєвих недоліків. Усі вони токсичні для людського організму, і застосування їх в умовах закритих сховищ може викликати концентрацію аерозолей у повітрі, небезпечних для здоров'я людини; при цьому більшість із них діє лише на певні види мікроорганізмів. Крім того, деякі водні розчини антисептиків, наприклад, розчин формальдегіду, можуть розчиняти фарбу, якою написані ініціали, мініатюри, покоробити та задубити оправи рукописних книг. Розчин формальдегіду (формаліну) широко застосовується, однак, при взаємодії з киснем він перетворюється у метиловий спирт та мурашину кислоту, яка знижує рН паперу, посилюючи її руйнування. Названі недоліки у застосуванні хімічних речовин потребують пошуку додаткових, менш небезпечних, і досить ефективних методів знищення мікрофлори.

У пошуках шляхів дезинфекції рукописних книг ми зупинимося на методі стерилізації, який пов'язаний з використанням жорсткого гамма-випромінювання  $Co^{60}$ . Проведеним раніше дослідженням встановлено, що при дозах порядку 200 крад повністю стримується ріст бактерій та грибів. При дозі порядку 250 крад життєздатність спор, наприклад, актиноміцетів, не перевищує 0,001 відсотків.

На думку А.М.Кузіна, для повної інактивації більшості досліджуваних мікроорганізмів потрібне опромінення дозою від 1 Мрада до 1,5 Мрада. У цих межах здійснюється, зокрема, стерилізація та консервація шкір тварин та шкіряної сировини. Безпосередньої руйнуючої дії іонізуючого опромінення на папір у таких дозах (згідно з даними літератури) зовсім мало: так, дія одного Мфера (1 Мфер = 0,83 Мрада) іонізуючого випромінювання руйнує лише 0,16 відсотків зв'язків у молекулах целюлози.

Враховуючи, що методи хімічної дезинфекції рукописних книг та стародруків суттєво знижують міцність паперу на розрив та інших фізико-хімічних показників, передбачених ГОСТом 7497255 та запропонованих Н.Г.Біленькою та Н.Д.Мантуровською, ми намагалися розглянути дію гамма-випромінювання і одного з найдоступніших хімічних засобів дезинфекції — формаліну, що найчастіше використовується в архівній та бібліотечній практиці.

Для вивчення дії гамма-випромінювання  $Co^{60}$  були вибрані різні типи паперу XVI–XVIII ст. іноземного і вітчизняного походження: італійський (з філігранню «ножиці» XVI ст.); французький (з філігранню «лілія» XVII ст.); німецький (з філігранню «вепр» XVI ст.); голландський (з

філігранню «герб Амстердама» XVII ст.) і російський (з філігранню «герб Ярославської губернії» XVIII ст.).

Вибраний папір був поділений на декілька зразків: контрольний, оброблений 2%-ним формаліном та оброблений гамма-випромінюванням у 0,8 Мрад, 1 Мрад, 1,5 Мрад. У зв'язку з труднощами обробки великих обсягів книг та рукописів не проводилися дослідження із використанням фунгіцидів Хик-12 та напангіну. До і після обробки зразків гамма-випромінюванням вони підлягали ІЧ-спектруванню (рис. 1) та спектруванню люмінесценцією (рис. 2).

Після гамма-випромінювання  $Co^{60}$  різнокольорові колонії мікроорганізмів зруйнованих ділянок знебарвлювалися, папір набував кращого вигляду і ставав сушішим. Знебарвлення чорнила і фарб не спостерігалось. Обробка рукописних книг з виявленими целюлозоуражаючими грибами показала їх повне знищення при опроміненні дозами від 0,8 до 1 Мрада. При дії дозами до 1,5 Мрада знищувалася повністю мікрофлора паперу. Спектральні характеристики непошкоджених ділянок паперу до і після опромінення (незалежно від його дози) між собою практично не відрізняються.

Ступінь руйнування макромолекул у порівнянні з дією хімічного руйнування формаліну значно менший при будь-якому, навіть максимальному, опроміненні.

Папір був опромінений у запакованому і незапакованому вигляді. Спостереження за ним не припинялися протягом чотирьох років. По закінченні проводилося висівання грибів на поживні середовища, результати якого були негативними.

Беручи до уваги сумніви деяких дослідників щодо можливості застосування методу дезинфекції гамма-випромінюванням, необхідно відзначити його безсумнівну перевагу над методом хімічної обробки рукописних книг та стародруків, оскільки він високоефективний, не потребує значних затрат часу, має високу пропускну спроможність (обумовлену розмірами камери, можливістю дозування опромінення в залежності від характеру руйнування), а також нешкідливий для людини.

Якщо перед дезинфекцією рукопису чи книги копіювати їх і видавати дослідникам лише копії, стерилізацію можна проводити в герметичній упаковці, після чого можна (не розпаковуючи) зберігати їх багато років практично стерильними. Цей метод є особливо ефективним при необхідності термінової стерилізації великого обсягу книг.

Варто відзначити, що деякі характеристики старого паперу суттєво відрізняються від сучасного. Ці відмінності спонукають до самостійних

досліджень у галузі історії паперу, його фізико-хімічних особливостей, технології виготовлення у різних країнах, а також до розробки критеріїв оцінки фізичного стану паперу в рукописах та стародруках .

<sup>1</sup> *Загуляева З.А.* Защита документов от биоповреждений // Сохранность документов. — Л., 1987. — С. 16–23.

<sup>2</sup> *Имшенецкий А. А.* Микробиология целлюлозы. — М., 1953. — С.439.

<sup>3</sup> *Мельников Н.Н., Владимиров И.Л., Иванова С.Н.* Защита неметаллических материалов от разрушения в условиях тропиков. // Химические средства предохранения неметаллических материалов от разрушений микроорганизмами. — М., 1959. — Вып. 165. — С.3–19.

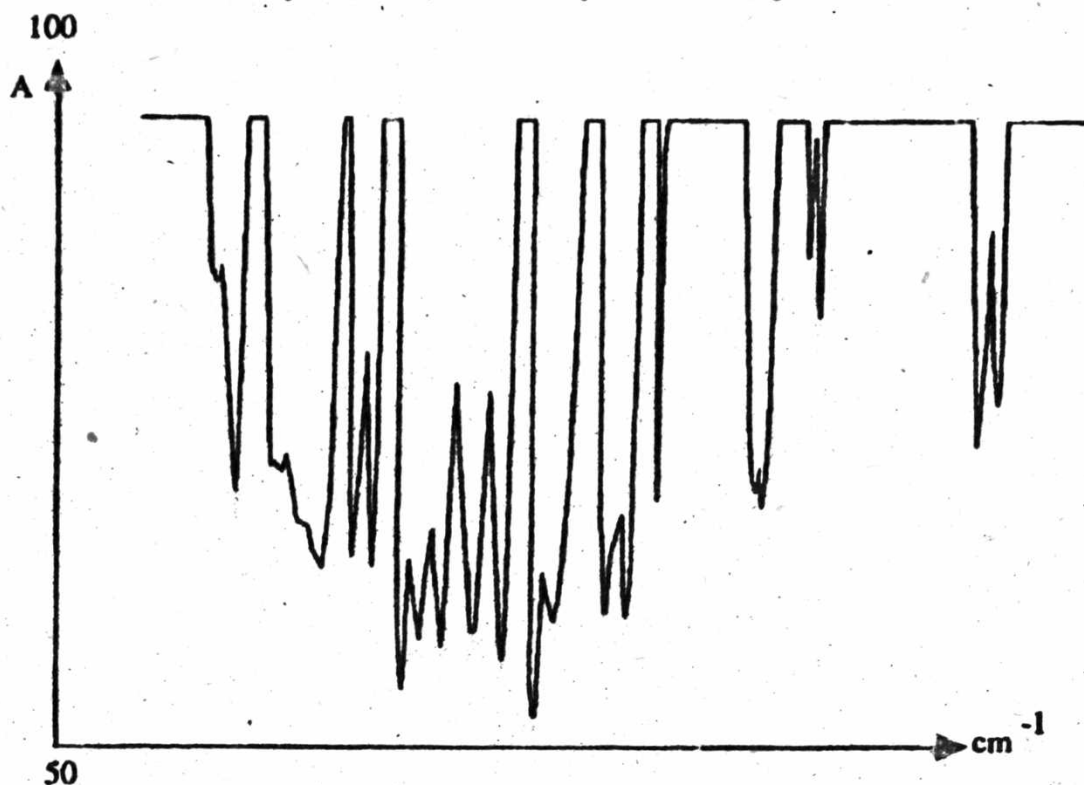
<sup>4</sup> *Дудка Л. М.* Систематический обзор грибов. — Укр. ботан. журн., 1987. — № 11. — С.18.

<sup>5</sup> *Руководство по обеспечению сохранности документов.* — Л., 1978. — 118 с.

Рис 1. Спектри поглинання паперу в ІЧ-діапазоні.

№1. ДА. 133л. 1522р.

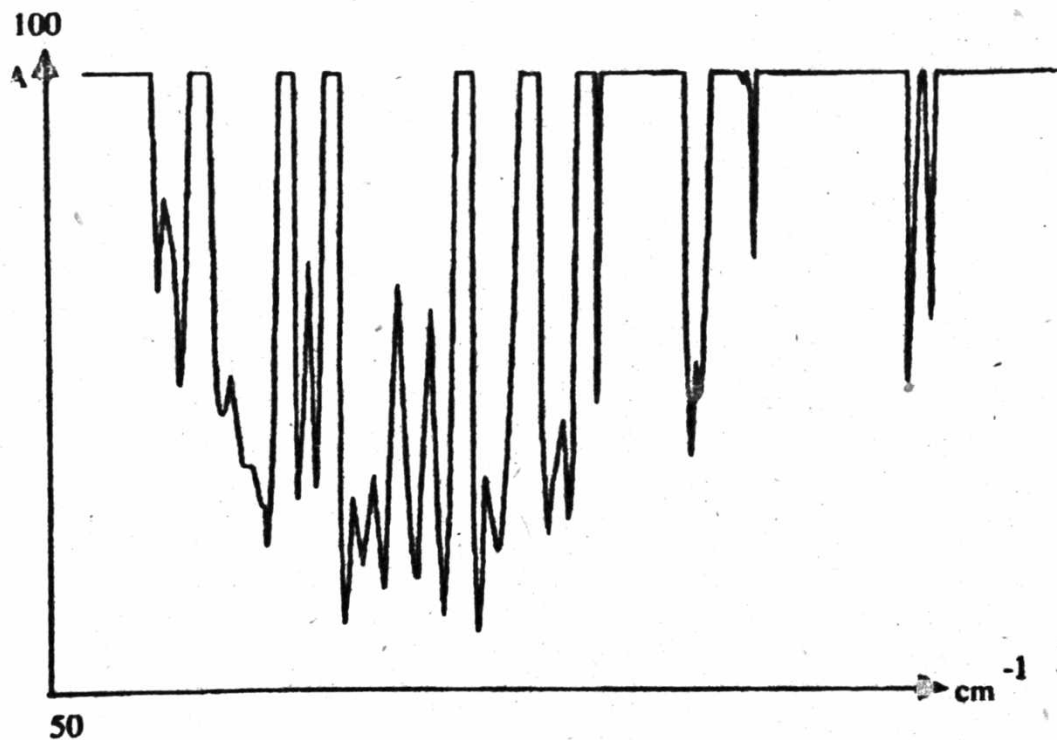
1/1. Спектр поглинання до опромінення (арк.з цвіллю)



1	1899.2	2.26	20	1801.6	1.603	40	1705.6	4.0
2	1894.4	4.0	21	1797.6	1.207	41	1692.8	2.51
3	1888.8	2.10	22	1792.0	4.0	42	1689.6	4.0
4	1884.8	2.48	23	1787.2	1.127	43	1676.8	2.83
5	1873.6	1.461	24	1785.6	1.334	44	1673.6	4.0
6	1868.8	4.0	25	1782.4	1.268	45	1664.0	1.325
7	1848.8	1.340	26	1772.8	4.0	46	1660.8	1.841
8	1843.2	2.29	27	1768.0	1.282	47	1658.4	1.388
9	1840.0	1.352	28	1763.2	1.422	48	1654.4	4.0
10	1836.8	1.658	29	1761.6	1.272	49	1638.4	2.67
11	1834.4	1.342	30	1756.8	4.0	50	1635.2	4.0
12	1830.4	4.0	31	1753.6	1.448	51	1630.4	2.00
13	1825.6	1.163	32	1750.4	4.0	52	1628.8	2.17
14	1824.0	1.353	33	1734.0	1.434	53	1627.2	2.05
15	1820.8	1.243	34	1718.4	4.0	54	1622.4	4.0
16	1817.6	1.396	35	1716.8	3.8	55	1612.8	2.44
17	1814.4	1.233	36	1715.2	4.0			
18	1811.2	1.612	37	1712.0	1.798			
19	1805.6	1.251	38	1710.4	1.975			
			39	1708.8	1.713			

cm<sup>-1</sup> A

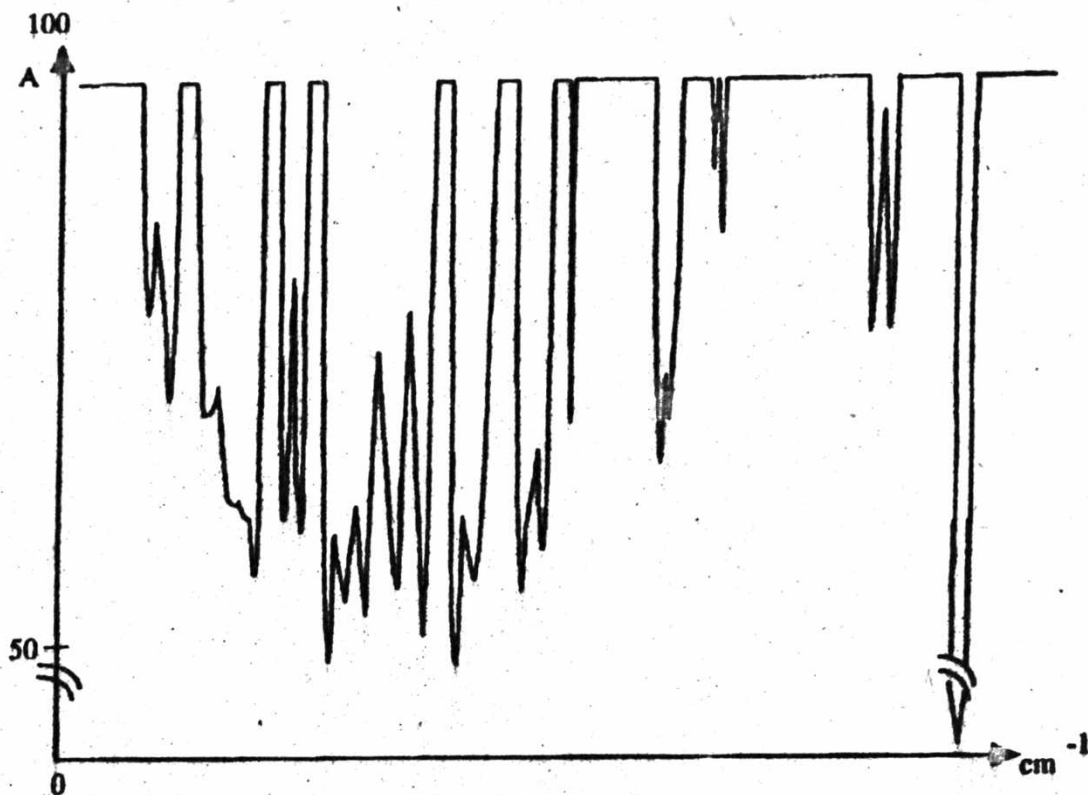
## 1/2. Спектр поглинання паперу після опромінення



1	1898.4	2.55	21	1814.4	1.328	42	1715.2	4.0
2	1894.4	4.0	22	1811.2	1.603	43	1712.0	1.987
3	1889.6	2.09	23	1805.6	1.245	44	1711.2	2.10
4	1884.8	4.0	24	1801.6	1.640	45	1708.8	1.724
5	1880.0	1.673	25	1797.6	1.211	46	1705.6	4.0
6	1878.4	1.811	26	1792.0	4.0	47	1692.8	2.78
7	1873.6	1.535	27	1787.2	1.167	48	1689.6	4.0
8	1868.8	4.0	28	1785.6	1.392	49	1676.8	2.38
9	1861.6	1.484	29	1782.4	1.288	50	1673.6	4.0
10	1859.2	1.549	30	1772.8	4.0	51	1664.0	1.541
11	1848.8	1.298	31	1767.2	1.310	52	1660.8	2.26
12	1843.2	3.3	32	1763.2	1.479	53	1657.6	1.632
13	1840.0	1.361	33	1761.6	1.337	54	1654.4	4.0
14	1836.8	1.712	34	1756.8	4.0	55	1638.4	2.34
15	1834.4	1.376	35	1753.6	1.504	56	1635.2	4.0
16	1830.4	4.0	36	1750.4	4.0	57	1630.4	2.13
17	1825.6	1.171	37	1726.4	1.425	58	1628.8	2.23
18	1824.0	1.361	38	1724.8	1.565	59	1627.2	2.08
19	1820.8	1.264	39	1724.0	1.507	60	1622.4	4.0
20	1817.6	1.395	40	1718.4	4.0	61	1612.8	2.7
			41	1716.8	3.8			

cm<sup>-1</sup> A

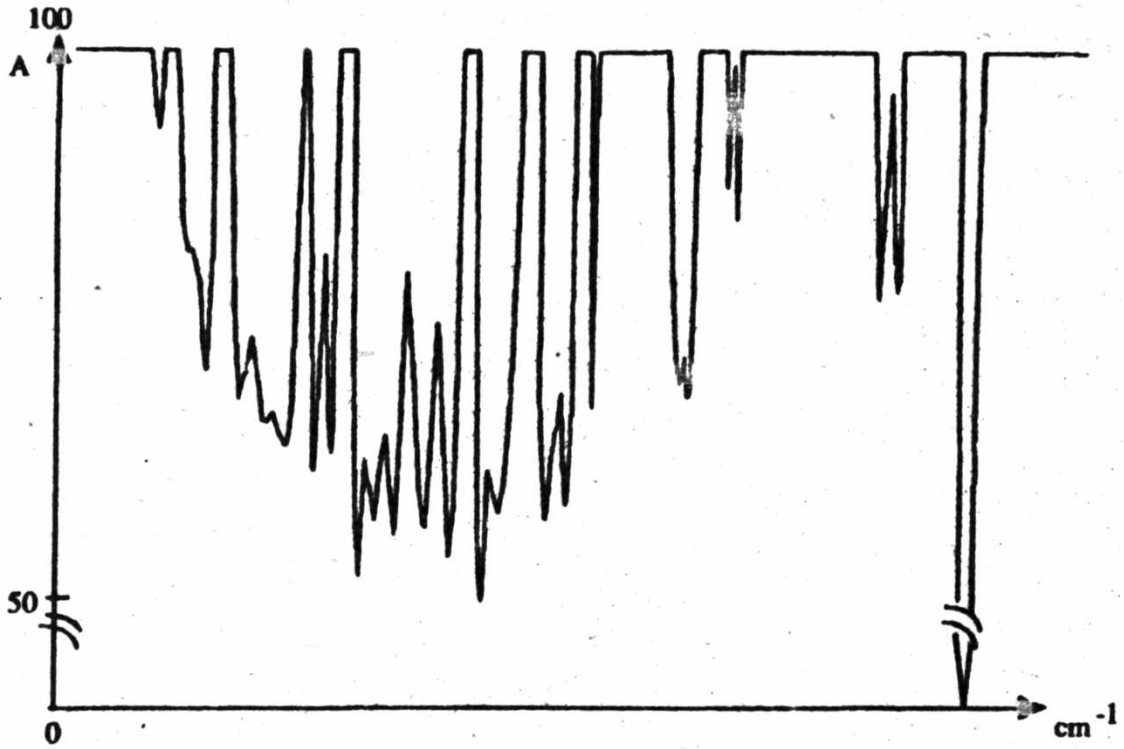
№ 2.  
2/1. XV ст. ДА 367 п.



1	1900.0	2.24	20	1817.6	1.391	40	1718.4	4.0
2	1894.4	4.0	21	1814.4	1.241	41	1716.8	3.8
3	1888.8	2.04	22	1811.2	1.613	42	1715.2	4.0
4	1884.8	4.0	23	1804.8	1.274	43	1712.0	1.872
5	1880.0	1.665	24	1801.6	1.669	44	1710.4	2.06
6	1878.4	1.803	25	1797.6	1.201	45	1708.8	1.783
7	1873.6	1.539	26	1792.0	4.0	46	1705.6	4.0
8	1868.8	4.0	27	1787.2	1.160	47	1692.8	2.52
9	1863.2	1.521	28	1785.6	1.373	48	1689.6	4.0
10	1859.2	1.563	29	1782.4	1.281	49	1676.8	3.3
11	1848.0	1.290	30	1772.8	4.0	50	1673.6	4.0
12	1843.2	3.6	31	1768.0	1.265	51	1664.0	1.642
13	1839.2	1.368	32	1763.2	1.469	52	1660.8	1.952
14	1836.8	1.722	33	1761.6	1.322	53	1658.4	1.643
15	1834.4	1.353	34	1756.8	4.0	54	1654.4	4.0
16	1830.4	4.0	35	1753.6	1.503	55	1641.6	2.94
17	1825.6	1.165	36	1750.4	4.0	56	1624.8	4.0
18	1824.0	1.349	37	1726.4	1.449	57	1612.8	2.5
19	1820.8	1.255	38	1724.8	1.576			
			39	1724.0	1.507			

cm-1    A

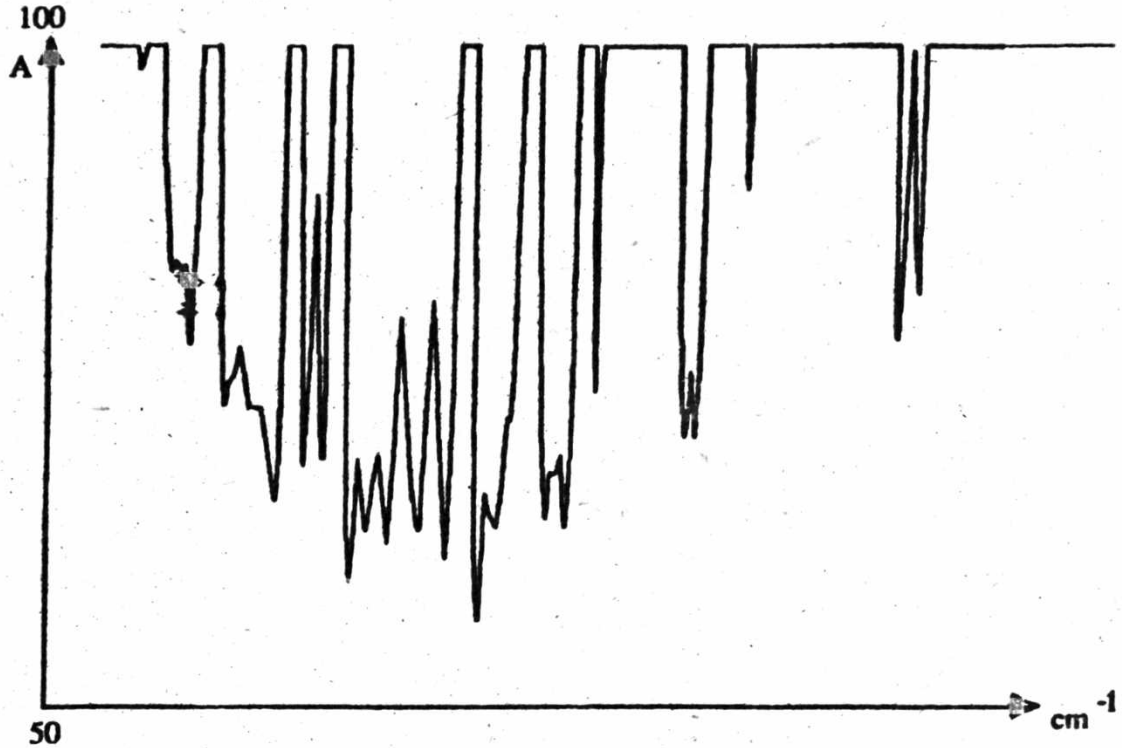
2/2. XVI cm. 88/91c.



1	1900.8	2.28	22	1801.6	1.557	44	1710.4	1.977
2	1894.4	3.0	23	1797.6	1.182	45	1708.8	1.733
3	1888.8	1.874	24	1792.0	4.0	46	1705.6	4.0
4	1884.8	2.40	25	1787.2	1.112	47	1692.8	2.37
5	1873.6	1.843	26	1785.6	1.326	48	1689.6	4.0
6	1868.8	4.0	27	1782.4	1.255	49	1676.8	2.56
7	1863.2	1.436	28	1772.8	4.0	50	1673.6	4.0
8	1859.2	1.534	29	1768.0	1.245	51	1664.0	1.600
9	1848.8	1.361	30	1763.2	1.440	52	1660.8	1.933
10	1843.2	2.18	31	1761.6	1.273	53	1658.4	1.612
11	1840.0	1.320	32	1756.8	4.0	54	1654.4	4.0
12	1836.8	1.673	33	1753.6	1.425	55	1640.0	3.8
13	1834.4	1.352	34	1750.4	4.0	56	1629.6	2.30
14	1830.4	4.0	35	1740.8	2.38	57	1627.2	2.15
15	1825.6	1.153	36	1737.6	4.0	58	1622.4	4.0
16	1824.0	1.342	37	1726.4	1.463	59	1612.8	2.57
17	1820.8	1.244	38	1724.8	1.505			
18	1817.6	1.384	39	1724.0	1.438		cm -1	A
19	1814.4	1.217	40	1718.4	4.0			
20	1811.2	1.642	41	1716.8	3.8			
21	1804.8	1.231	42	1715.2	4.0			
			43	1712.0	1.781			

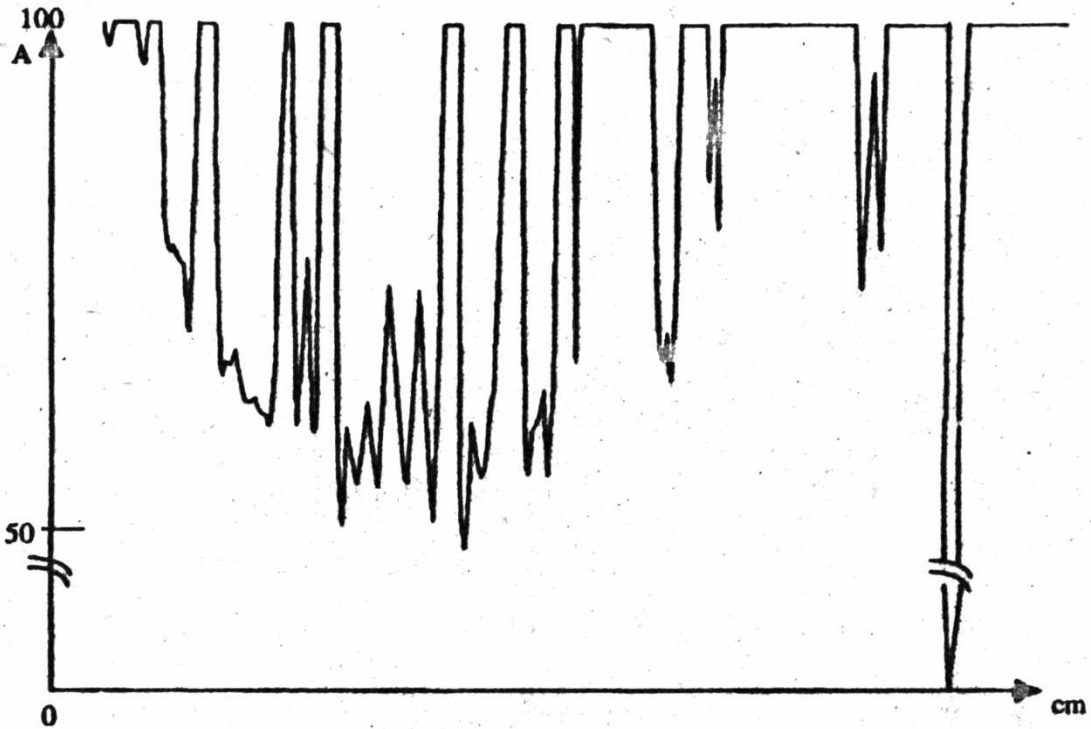


2/3. XVIII cm. 49/492 c.



1	1900.0	2.28	21	1805.6	1.261	42	1715.2	4.0
2	1894.4	2.85	22	1801.6	1.607	43	1712.0	2.02
3	1889.6	1.960	23	1797.6	1.215	44	1711.2	2.14
4	1884.8	2.82	24	1792.0	4.0	45	1708.8	1.778
5	1873.6	1.540	25	1787.2	1.116	46	1705.6	4.0
6	1868.8	4.0	26	1785.6	1.313	47	1676.8	2.36
7	1863.2	1.439	27	1782.4	1.260	48	1673.6	4.0
8	1859.2	1.531	28	1772.8	4.0	49	1664.0	1.545
9	1848.8	1.301	29	1767.2	1.274	50	1660.8	1.992
10	1843.2	3.2	30	1763.2	1.375	51	1657.6	1.626
11	1840.0	1.363	31	1761.6	1.259	52	1654.4	4.0
12	1836.8	1.770	32	1756.8	4.0	53	1638.4	2.31
13	1834.4	1.364	33	1753.6	1.466	54	1635.2	4.0
14	1830.4	4.0	34	1750.4	4.0	55	1631.2	2.01
15	1825.6	1.176	35	1740.8	3.4	56	1628.8	2.23
16	1824.0	1.367	36	1737.6	4.0	57	1626.4	2.02
17	1820.8	1.255	37	1726.4	1.402	58	1622.4	4.0
18	1817.6	1.373	38	1724.8	1.501	59	1612.8	3.3
19	1814.4	1.238	39	1723.2	1.402			
20	1811.2	1.580	40	1718.4	4.0			
			41	1716.8	3.8			
							cm <sup>-1</sup>	A

2/4. XX cm.



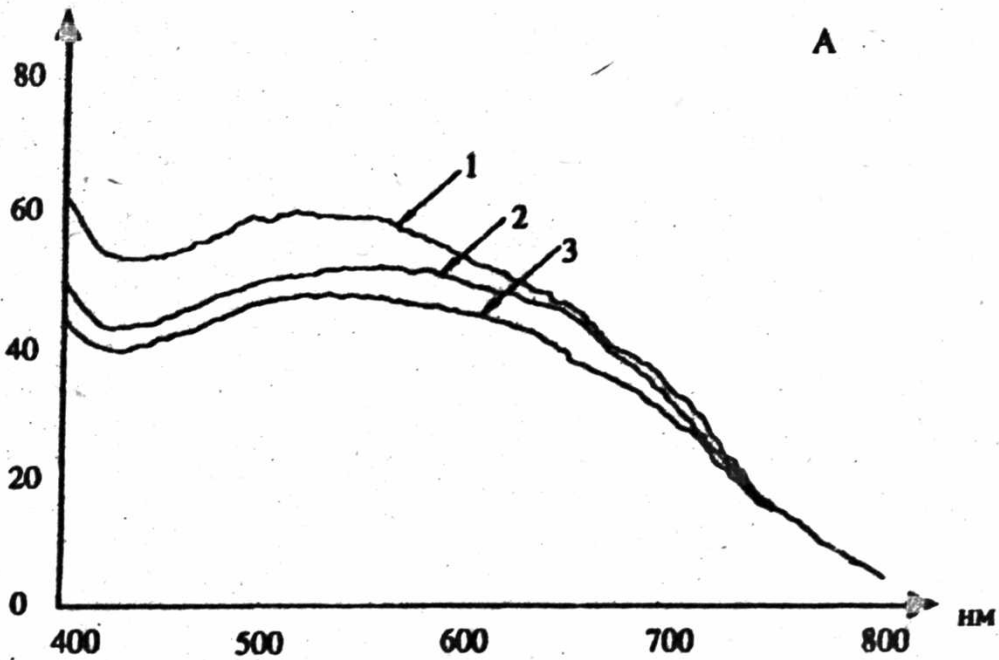
1	1899.2	1.960	22	1801.6	1.552	43	1708.8	1.656
2	1894.4	2.34	23	1797.6	1.160	44	1705.6	4.0
3	1888.8	1.930	24	1792.0	4.0	45	1692.8	2.20
4	1884.8	2.31	25	1787.2	1.109	46	1689.6	4.0
5	1873.6	1.484	26	1785.6	1.329	47	1676.8	2.43
6	1868.8	4.0	27	1782.4	1.230	48	1670.4	4.0
7	1863.2	1.404	28	1772.8	4.0	49	1664.0	1.555
8	1859.2	1.452	29	1767.2	1.239	50	1660.8	1.916
9	1848.8	1.323	30	1763.2	1.381	51	1658.4	1.625
10	1843.2	2.30	31	1761.6	1.237	52	1654.4	4.0
11	1840.0	1.323	32	1756.8	4.0	53	1641.6	2.25
12	1836.8	1.604	33	1753.6	1.438	54	1638.4	2.85
13	1834.4	1.303	34	1750.4	4.0	55	1635.2	1.543
14	1830.4	4.0	35	1726.4	1.433	56	1629.6	2.31
15	1825.6	1.152	36	1724.8	1.481	57	1626.4	2.07
16	1824.0	1.320	37	1723.2	1.399	58	1622.4	4.0
17	1820.8	1.221	38	1718.4	4.0	59	1619.2	3.6
18	1817.6	1.365	39	1716.8	3.8	60	1616.0	4.0
19	1814.4	1.214	40	1715.2	4.0	61	1612.8	2.46
20	1811.2	1.557	41	1712.0	1.739	62	1609.6	4.0
21	1804.8	1.225	42	1710.4	1.909			

cm -1 A

Рис. 2. Спектри індукованої лазером флуоресценції ділянок паперу рукопису XVI ст. (1522 р.) різного ступеня пошкодження цвіллю до (А) і після (Б) опромінення дозою 1,5 Мрад.

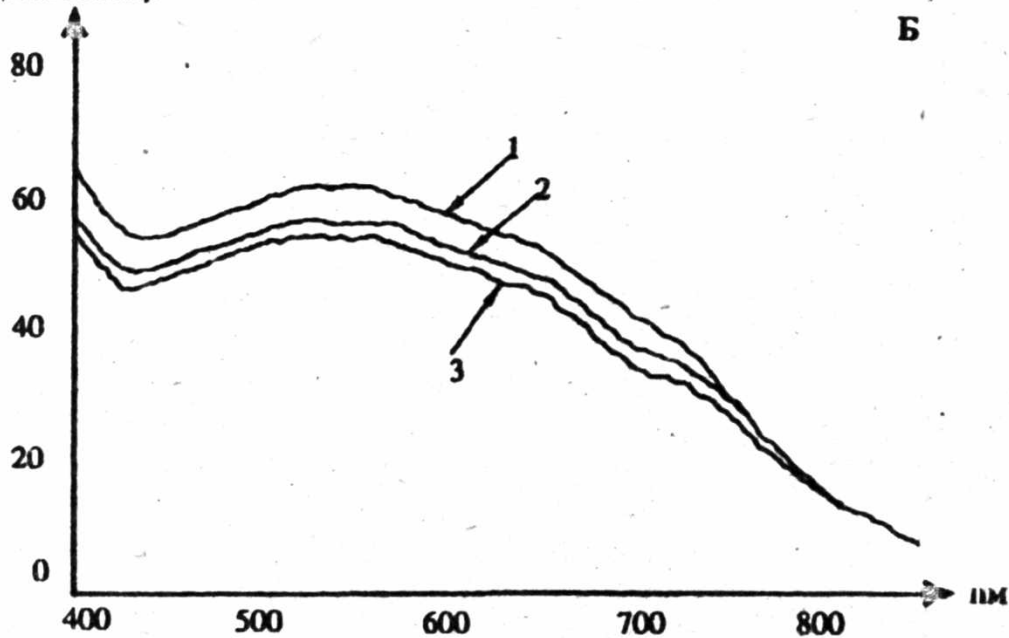
- 1 — умовно чиста ділянка
- 2 — рожеві плями
- 3 — «сірі плями» (папір майже розсипається)

інтенсивність флуоресценції,  
відносні одиниці



А. Як бачимо, різниця між ділянками паперу, що характеризуються неоднаковим ступенем пошкодження цвіллю, максимальна у діапазоні 400-600 нм. Цвіль, що розвилася на папері, можливо, екранує властиву останній досить високу в цій частині спектра флуоресценцію. При цьому, чим вище ступінь пошкодження, тим більший ефект виявляє цвіль.

інтенсивність флуоресценції,  
відносні одиниці



Б. Після опромінення, коли папір набуває нормального виду (знебарвилися пошкоджені ділянки), змінилася і форма спектральних кривих пошкоджених ділянок в бік більшої подібності до такої ж умовно чистої ділянки. Мікроорганізми, що загинули, імовірно, не екранують на передньому (див. А.) рівні флуоресценції паперу.

Необхідно зазначити, що спектральні криві умовно чистої ділянки практично не змінилися після опромінення.

На цьому рисунку наведені зміни спектрів флуоресценції найбільш контрастного за інтенсивністю пошкодження цвіллю зразка паперу після опромінення дозою 1,5 Мрад. Для інших досліджуваних зразків у цих умовах характерні ті ж закономірності, але в більш згладженій формі. Стосовно ефекту опромінення в менших дозах, то він практично такий же.