

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДОКУМЕНТОВ НА БУМАГЕ ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ

С.М. Фазлуллин — Российский государственный гуманитарный университет, Москва, Россия. ORCID: 0009-0005-6201-447 ХК.С. Эл. почта: sh1703@yandex.ru (для переписки)

Е.С. Трепова — Федеральный центр консервации библиотечных фондов. Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург, Россия. ORCID: 0009-0004-6493-9823. Эл. почта: k.treпова@gmail.com

К.Б. Устинович — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. Эл. почта: kustinovich@supercritical.ru

О.О. Паренаго — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: oparenago@scf-tp.ru

© 2025 г. Поступила в редакцию 07.10.2024 г. Прошла рецензирование 27.10.2024 г.
Принята к публикации 27.10.2024 г.

Впервые в России на 12 видах микромицетов-деструкторов бумаги было продемонстрировано наличие ярко выраженного фунгицидного действия у сверхкритического флюида диоксида углерода в присутствии спирта в качестве со-растворителя. С целью оценки возможности дальнейшего использования данного метода для дезинфекционной обработки библиотечных и музейных фондов проанализирована эффективность различных режимов на образцах бумаги с очагами биопоражения, вызванными микромицетом *Aspergillus niger*: чистым сверхкритическим диоксидом углерода и с добавлением этанола в качестве со-растворителя в концентрации 2 % и 4 %. Показано, что чистый сверхкритический диоксид углерода приводит к минимальному снижению содержания микроорганизмов на поверхности образцов. Обработка в сверхкритическом диоксиде углерода с добавкой 4 % этанола при наличии режима перемешивания позволяет обеспечить высокую степень снижения контаминации образцов и может рассматриваться в качестве перспективного метода обработки документов на бумаге.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритический диоксид углерода, биоповреждение, микромицеты, плесень, фунгицидное действие, дезинфекция, бумага.

ВВЕДЕНИЕ

Хранение информации на бумажных носителях — одна из насущных проблем: огонь и вода, безусловно, самые быстрые и разрушающие факторы, наносящие невосполнимый ущерб документам [1]. Другая группа факторов, влияющих на сохранность бумаги — физико-химическая. К ней относят: температуру хранения, влажность воздуха, изменение рН бумаги, длительное механическое воздействие, разрушающее воздействие света, наличие в помещении пыли, попадающей непосредственно на поверхность бумаги [2—4]. Также большой ущерб книжным хранилищам приносят микроорганизмы-деструкторы, способные разрушать органический материал, из которого сделаны и древние рукописи, и современные книги. Появляются штаммы, для которых низкая температура, пониженная влажность воздуха в хранилище или другие ограничения перестают быть непреодолимыми [5].

В практике хранения документов и библиотечных фондов наиболее распространенными деструкторами бумажных носителей являются микроскопические грибы [5]. Грибы составляют отдельное царство организмов, заметно отличающиеся друг от друга эффективностью биодеструкции и устойчивости к биоцидам. В библиотеках и архивах исследователи находят сотни видов различных грибов, активно разрушающих бумагу. Представители родов *Alternaria*, *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Cladosporium*, *Mucor*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Stachybotrys*, *Stemphylium*, *Trichoderma* присутствуют повсеместно [6—10]. На поверхности документов встречаются микромицеты с целлюлолитической способностью [9, 11—13, 14], выделяющие органические кислоты [15] и образующие пигменты [11], что в благоприятных для роста грибов условиях приводит к повреждению бумаги и других материалов. Также многие грибы способны вырабатывать токсины, влияющие на здоровье человека [16].

Исследования воздействия микромицетов на бумагу на примере *Aspergillus niger* показали, что в результате развития гриба в субстрате могут накапливаться метаболиты, находящиеся как в гифах грибов, проникающих вглубь бумаги, так и экстраклеточно выделяющиеся во внешнюю среду. Такое накопление, даже при поражении мицелия в результате дезинфекции, будет служить источником питания при повторном заражении бумаги другими микроорганизмами [17]. Из этого следует, что при биоцидной обработке бумажных носителей помимо достижения ее прямых целей, необходимо учитывать и процессы накопления продуктов жизнедеятельности микроорганизмов.

В практике используют ряд способов снижения воздействия микроорганизмов на объекты, изготовленные из бумаги: соблюдение условий хранения, специальная биоцидная обработка [18]. Условия хранения относят к превентивным способам консервации. Они сводятся к регулированию и стабилизации температурно-влажностных условий хранения бумажных носителей, использованию специальных способов защиты от пыли (заворачивание в защитную бумагу или использование контейнеров для хранения). Существуют и методы борьбы с биоповреждениями. Они сводятся к оперативной биоцидной обработке различными химическими веществами. Многие из этих приемов известны не одно столетие. Однако все они имеют те ли иные ограничения: высокая вредность для человека и обрабатываемых материалов; высокая цена обработки; технологическая сложность в использовании.

Именно поэтому большие научные коллективы во всем мире занимаются поиском эффективных и безвредных способов обработки бумажных носителей, применив к этим приемам принципы зеленых технологий. Базовыми признаками такой технологии являются отсутствие вредного воздействия производства на окружающую среду, относительная нейтральность продуктов зеленой технологии по отношению к человеку.

Широко известны двенадцать принципов зеленой химии, сформулированные в конце 20 века. [19]. От общих подходов, ставших универсальными в промышленном проектировании, задачи зеленых технологий переместились в отдельные направления человеческой деятельности, задавая отраслевые понятия, термины и стандарты [20—21].

К области зеленых технологий относится и направление поиска безопасного и экономичного способа биоцидной обработки сверхкритическим флюидом (СК-СО₂). СК-флюиды в течение последних двух десятков лет начали широко применяться в химической технологии не только как эффективные методы

экстракции различных масел и эфиров для медицинской, косметической и пищевой промышленности, но и как эффективные среды для низкотемпературной стерилизации [23]. Особое место занимают новые низкотемпературные методы стерилизации биологических материалов, используемых для имплантации [26]. В отдельных странах исследователи стали использовать СК-СО₂ для процессов консервации археологических и музейных предметов [24]. К настоящему времени эти методы были опробованы при работе с металлическими предметами, органическими материалами (древесина, кожа, рог, кость), различными видами тканей, бумаги и картона, и даже с произведениями живописи [25].

Возможности использования СК-СО₂ открывают новые перспективы по биоцидной обработке различных материалов, как в чистом виде, так и с со-растворителями. Получены успешные результаты при обработке бумажных носителей, зараженных спорами грибов в среде СК-СО₂ с добавлением этанола в концентрации 4 % и 8 %. Сравнительный анализ не выявил существенных различий в эффективности между этими концентрациями этанола в сочетании с СК-СО₂ [27]. Таким образом, авторы заявили, что эта процедура может представлять собой весьма перспективный вариант сохранения и борьбы с биоповреждением документов в будущем.

Цель настоящей работы — систематическое исследование влияния чистого СК-СО₂ и СК-СО₂ с добавлением этанола в качестве со-растворителя на жизнеспособность широкого набора грибов-деструкторов бумаги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработку образцов в среде СК-СО₂ проводили в установке SFE 1000 (производство Thar, USA). Схема установки приведена на рис. 1.

Условия проведения: 3 ч, 50 °С, 20 МПа. Диоксид углерода — пищевой, ГОСТ 8050-85, чистота не менее 99,8 % (ЛиндеГаз). Этанол — пищевой (95 %), далее в тексте указана массовая доля пищевого этанола в среде обработки (Константа-фарм млс-002430).

На рис. 2 и 3 (см. цв. вкладку) приведены схемы размещения стеклянных флаконов с культурами грибов и крепление бумажных носителей.

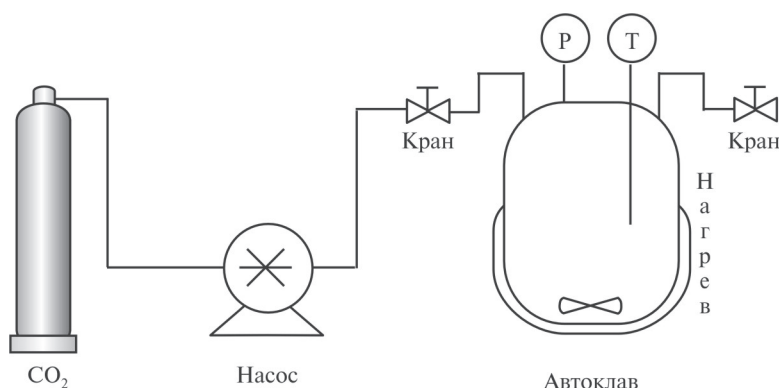


Рис. 1. Схема установки обработки образцов в среде СК-СО₂

**Вкладка к статье С.М. Фазлуллина, Е.С. Треповой, К.Б. Устинович,
О.О. Паренаго «Сверхкритический диоксид углерода для защиты документов
на бумаге от биоповреждений»**



Рис. 2. Размещение стеклянных флаконов с культурами грибов в сосуде высокого давления



Рис. 3. Крепление бумажных носителей в рамке

Вкладка к статье С.М. Фазлуллина, Е.С. Треповой, К.Б. Устинович,
О.О. Паренаго «Сверхкритический диоксид углерода для защиты документов
на бумаге от биоповреждений»



Рис. 4. Фото колоний грибов перед обработкой

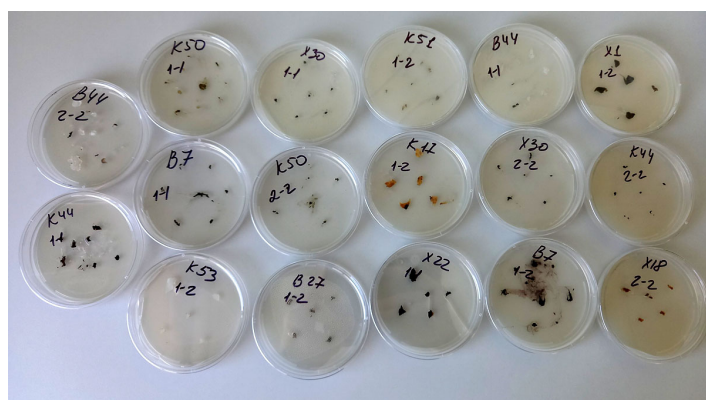


Рис. 5. Отсутствие развития тест-культур в течение 56 сут при расसेве биоматериала из пенициллиновых флаконов на среду Чапека—Докса после обработки СК-СО₂ в присутствии 8 об. % этанола



Рис. 6. Выращивание культуры *Aspergillus niger* на образцах бумаги

Вкладка к статье С.М. Фазлуллина, Е.С. Треповой, К.Б. Устинович,
О.О. Паренаго «Сверхкритический диоксид углерода для защиты документов
на бумаге от биоповреждений»

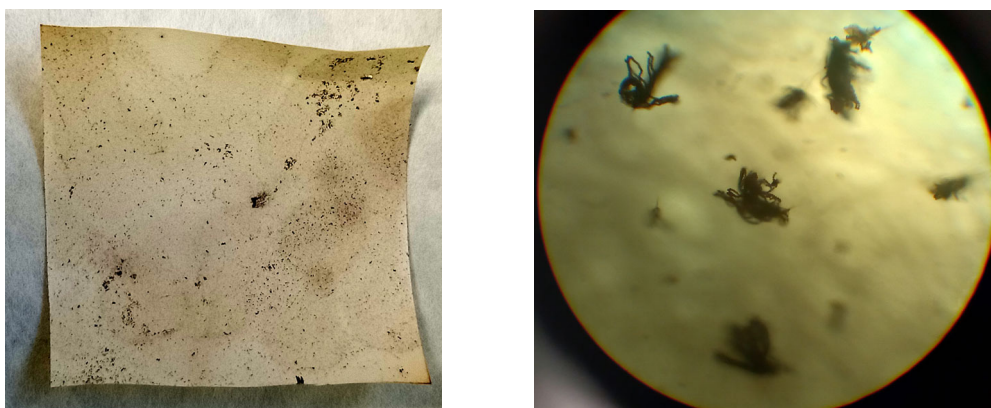


Рис. 7. Внешний вид образца бумаги, выдержанного в эксикаторе в течение 28 сут и отобранного для дальнейшего испытания. Степень поражения оценена в 5 баллов: *a* — визуальная оценка; *b* — наличие активного спороношения при осмотре под микроскопом ($\times 160$)

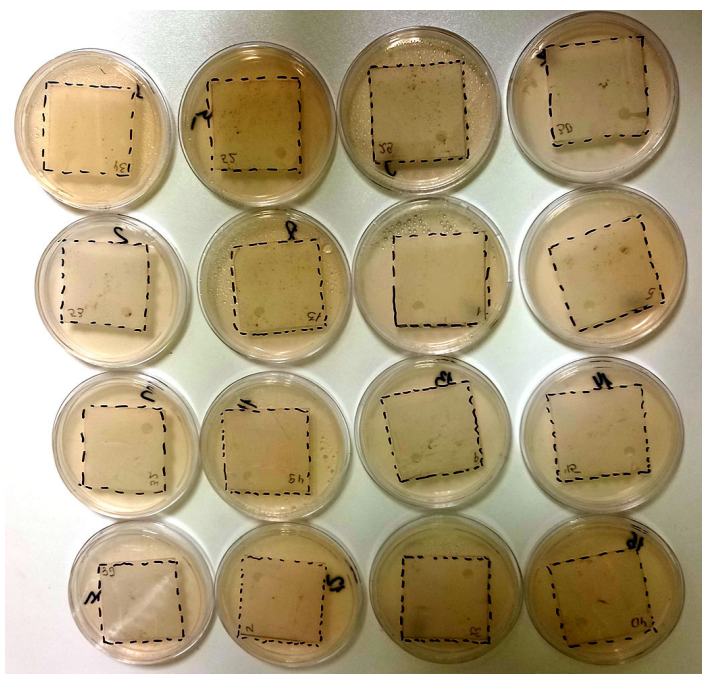


Рис. 8. Процесс отбора проб на среду Чапека—Докса методом отпечатков

Вкладка к статье С.М. Фазлуллина, Е.С. Треповой, К.Б. Устинович,
О.О. Паренаго «Сверхкритический диоксид углерода для защиты документов
на бумаге от биоповреждений»

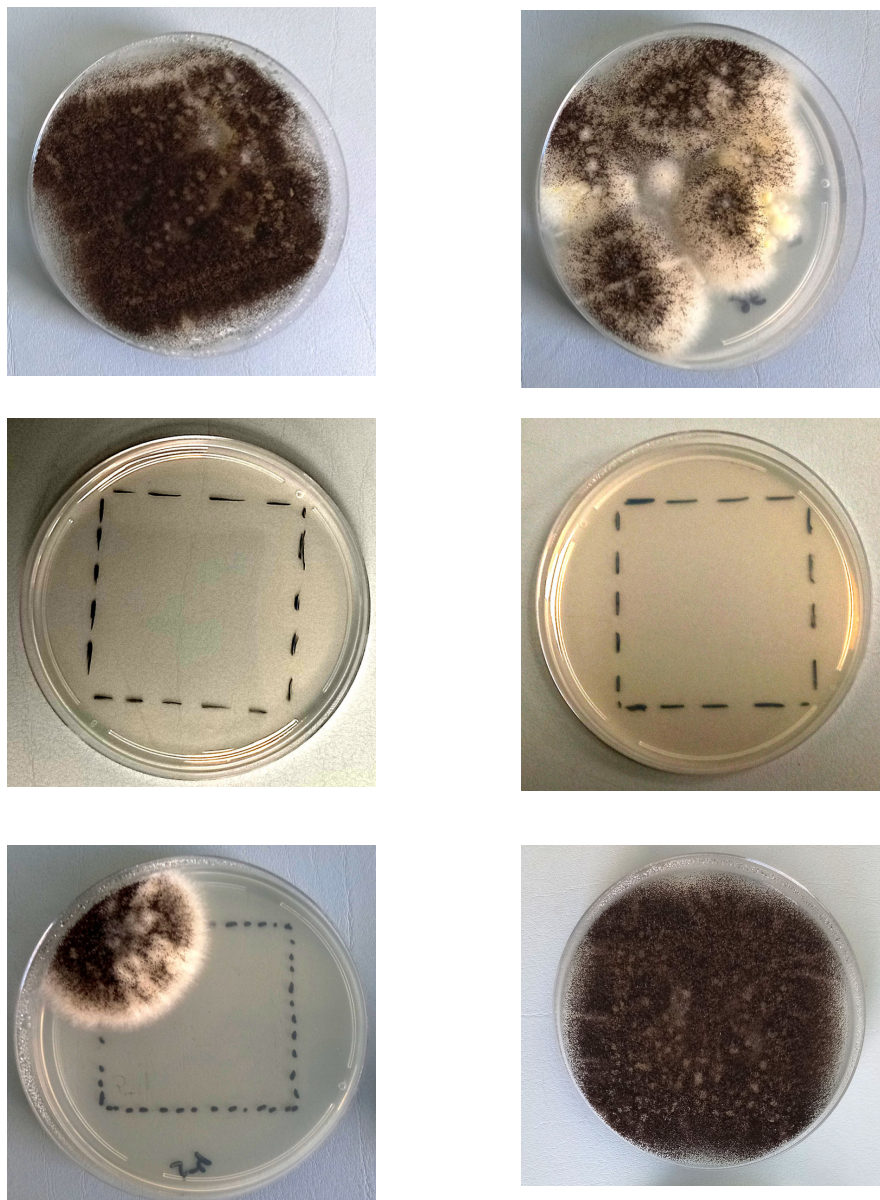


Рис. 9. Результаты отбора микробиологических проб методом отпечатков на среду Чапека—Докса с левомицетином с образцов бумаги, подвергшихся стерилизации в среде: *a* — чистого СК- CO_2 ; *b* — СК- CO_2 с 2 % этанола без перемешивания; *в* — СК- CO_2 с добавлением 4 % этанола с перемешиванием; *г* — чистого этанола при давлении 20 МПа; *д* — чистого этанола при атмосферном давлении; *е* — без обработки (контроль)

Стерилизация колоний грибов

На первом этапе исследования оценивали способность обработки СК-СО₂ подавлять развитие микроскопических грибов на примере 12 видов (табл. 1, рис. 4 на цв. вкладке). В набор тест-культур вошли штаммы:

— с целлюлолитической активностью [14] (*Aspergillus ustus*, *Chaetomium globosum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Geotrichum candidum*, *Penicillium aurantiogriseum*, *P. lanosum*, *Talaromyces funiculosus*, *Trichoderma koningii*, *T. viride*);
— виды, входящие в ядро микобиоты поверхности документов в библиотеках России (*Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *C. cladosporioides*, *P. aurantiogriseum*, *Rhizopus stolonifer*) [10].

Таким образом, они являются наиболее распространенными и важными видами в описываемой экосистеме и, соответственно, обладающими широким диапазоном толерантности.

Кроме того, *Rhizopus stolonifer* часто встречается на запыленных поверхностях, а *Talaromyces funiculosus* вызывает пигментацию [28, 29].

Используемые культуры микромицетов были выделены при обследовании поврежденных документов редких краеведческих и национальных фондов библиотек Санкт-Петербурга. Выделенные культуры изолировали и идентифицировали на основании культурально-морфологических признаков при

Таблица 1

Виды тест-культур

Вид	Обозначение штамма ВКПМ*	Целлюлолитическая активность	Ядро микобиоты поверхности документов
<i>Aspergillus ustus</i> (Bainier) Thom et Church	F-1745	+	—
<i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl.	F-1682	—	+
<i>Aspergillus niger</i> van Tiegh.	F-1742	—	+
<i>Chaetomium globosum</i> Kunze	F-1695	+	—
<i>Cladosporium cladosporioides</i> (Fresen.) G.A. de Vries	—	+	+
<i>Geotrichum candidum</i> Link	F-1717	+	—
<i>Penicillium aurantiogriseum</i> Dierckx	F-1748	+	+
<i>Penicillium lanosum</i> Westling	F-1762	+	—
<i>Rhizopus stolonifer</i> (Ehrenb.) Vuill.	—	—	+
<i>Talaromyces funiculosus</i> (Thom) Samson, N. Yilmaz, Frisvad et Seifert	F-1771	+	—
<i>Trichoderma koningii</i> Oudem.	F-1774	+	—
<i>Trichoderma viride</i> Pers.	F-1716	+	—

* Штаммы выделены с поверхности поврежденных документов и воздуха хранилищ библиотек Санкт-Петербурга, стандартизированы и задепонированы во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»)

помощи световой микроскопии и общепринятой техники микроскопирования в проходящем свете в светлом поле при прямом освещении на микроскопе Olympus BX 53 M, используя определители отечественных и зарубежных авторов [30—35]. Наименования таксонов представлены в соответствии с электронной базой данных в области микологической номенклатуры Index Fungorum.

Культуры, выращенные до стадии активного спороношения в пенициллиновых флаконах на агаризованном скошенном агаре Чапека—Докса (рис. 4, цв. вкладка), подвергали обработке СК-СО₂ в присутствии 8 об.% этанола. После этого стерильной микробиологической иглой мицелий из флаконов переносили на агаризованную среду Чапека—Докса в чашках Петри, которые инкубировали в термостате при (29 ± 2) °С в течение 56 сут с контролем наличия роста каждые 7 сут. Обработке подвергали по два флакона каждой культуры, затем из каждого флакона делали не менее 5 уколов на агаризованную среду (рис. 5 на цв. вкладке).

Стерилизация образцов бумаги, зараженных культурой гриба *Aspergillus niger*, обработкой сверхкритическим диоксидом углерода и этанолом

На втором этапе в ходе выбора режимов дезинфекционной обработке подвергали зараженные образцы бумаги из хлопковой целлюлозы размером 5 × 5 см. Для этого их заражали суспензией спор в воде в концентрации 2,0 млн/см³, помещали в эксикатор, на дно которого была налита вода и выдерживали при температуре 29 ± 2 °С и относительной влажности более 90 %, не допуская конденсация влаги и принудительной вентиляции воздуха (рис. 6, цв. вкладка).

В качестве тест-культуры использовали микромицет *Aspergillus niger*, как вид, наименее чувствительный к фунгицидной обработке [17, 36]. Через 28 сут образцы бумаги осматривали и оценивали их грибостойкость в соответствии с ГОСТ 9.048-89. Для дальнейших испытаний отбирали образцы, оцененные не ниже 4 баллов, то есть минимум на 25 % их поверхности невооруженным глазом должно было быть отчетливо видно развитие грибов (рис. 7, цв. вкладка). Отобранные образцы помещали в конверты из писчей бумаги по 4 шт в каждый. На эксперименты в каждом режиме приходилось по два конверта.

Образцы в бумажных конвертах размещали в верхней части сосуда установки SFE 1000 (Thar Process, США) на специальных подвесах (рис. 3), на дно сосуда помещали якорь магнитной мешалки и отмеренное количество спирта. Сосуд закрывали, включали нагрев до 50 °С, при необходимости — включали мешалку. В сосуд подавали диоксид углерода до достижения заданного давления, после чего выдерживали необходимое время. По завершении процесса спускали давление, извлекали конверты с образцами, при необходимости — выдерживали на воздухе для испарения остатков спирта, после чего помещали в индивидуальные зип-пакеты для предотвращения кросс-контаминации.

После обработки флюидом для оценки эффективности дезинфекционной обработки образцов бумаги отбирали пробы методом переноса отпечатков (рис. 8): из половины образцов на агаризованную среду Чапека—Докса для подсчета общей микробной зараженности, из оставшихся — на среду Чапека—Докса с левомицетином для ингибирования роста бактерий. Среду с антибиотиком использовали для точного подсчета КОЕ *A. niger* на поверхности образцов в случае их возможной контаминации бактериями или дрожжеподобными грибами, которые могут подавлять развитие плесневых грибов при

совместном культивировании. Число выросших колоний микромицетов на чашке пересчитывали на 1 дм² поверхности образца бумаги (КОЕ/дм²).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная задача, которую решали в ходе проводимых экспериментов, — установление минимального количества этилового спирта, добавляемого в качестве со-растворителя к СК-СО₂, необходимого для устойчивого обеззараживания развивающихся колоний грибов. Для этого, прежде всего, на более широком спектре культур при более высоком содержании КОЕ воспроизвели результаты авторов [27], с точки зрения дозирования со-растворителя (8 об. % этилового спирта).

Рассев на агаризованную среду Чапека—Докса биоматериала 12 культур микромицетов (табл. 1), выдержанных в течение 3 ч в среде СК-СО₂ в присутствии 8 об. % этанола, показал полное отсутствие жизнеспособных пропагул в течение всего периода испытаний. Таким образом, можно сделать вывод, что данный режим обработки обладает фунгицидным действием.

На следующем этапе для оптимизации условий обработки и определения наиболее щадящих для бумаги параметров при сохранении фунгицидного действия СК-СО₂ было решено уменьшить количество введенного со-растворителя (табл. 2), поскольку даже на сильно зараженных объектах количество колониеобразующих единиц на единицу поверхности значительно меньше, чем на поверхности активной тест-культуры [39]. Анализ результатов, полученных на среде с антибиотиком, продемонстрировал, что обработка в среде чистого сверхкритического диоксида углерода приводит к недостаточному снижению содержания микроорганизмов на поверхности образцов бумаги (табл. 3, рис. 9а на цв. вкладке): их количество превышало установленную норму 50 КОЕ/дм² [39] в 3—3,5 раза.

Режимы с добавлением 2 % и 4 % этанола без перемешивания приводят к значительно более существенному снижению зараженности образцов. При концентрации этанола в 2 % значения КОЕ/дм² находилось на границе уровня зараженности, в некоторых случаях незначительно превышали ее (табл. 3,

Таблица 2

Режимы обработки образцов бумаги в среде сверхкритического диоксида углерода на установке SFE 1000

Среда	Перемешивание	Примечания
Чистый СО ₂	Нет	20 МПа
2 % этанола + СК-СО ₂ или СО ₂	Нет	20 МПа
2 % этанола + СК-СО ₂ или СО ₂	Да	20 МПа
4 % этанола + СК-СО ₂ или СО ₂	Нет	20 МПа
4 % этанола + СК-СО ₂ или СО ₂	Да	20 МПа
Чистый этанол	Нет	Атмосферное давление
Чистый этанол	Нет	20 МПа
Без обработки (контроль)	—	—

Таблица 3

Результаты отбора микробиологических проб с образцов бумаги

Среда	Перемешивание	Примечания	Среда Чапека—Докса		Среда Чапека—Докса с левомецетином	
			микромикеты, КОЕ/дм ²	бактерии	микромикеты, КОЕ/дм ²	бактерии
Чистый СО ₂	Нет	20 МПа	80—500	Сплошной рост	148—184	Не выявлены
2 % этанол	Нет	20 МПа	0—28	Сплошной рост	44—60	Не выявлены
2 % этанол	Да	20 МПа	0—32	Сплошной рост	0—8	Не выявлены
4 % этанол	Нет	20 МПа	0—132	Слабый рост	8—48	Не выявлены
4 % этанол	Да	20 МПа	0—28	Сплошной рост	0	Не выявлены
Чистый этанол	Нет	Атмосферное давление	0	Сплошной рост	0—4	Не выявлены
Чистый этанол	Нет	20 МПа	0	Слабый рост	0	Не выявлены
Без обработки	—	Контроль	360—1110	Не выявлены	500—524	Не выявлены

рис. 9б, цв. вкладка). Повышение концентрации этанола до 4% позволило снизить контаминацию или зараженность таким образом, что, хотя на всех образцах бумаги после обработки и присутствовали жизнеспособные микромикеты, но их количество ни на одном из образцов не превысило нормативного значения. Добавление в процесс перемешивания позволило полностью нивелировать присутствие жизнеспособных микромикетов в 50 % и 90 % случаях от общего количества образцов при добавлении в среду 2 % и 4 % этанола соответственно (табл. 3, рис. 9в). На образцах, где оставалось присутствие жизнеспособных микромикетов их количество было значительно ниже установленного санитарно-гигиенического порога.

Следует отметить, что на питательной среде без антибиотика в большинстве случаев присутствовал обильный бактериальный рост, который подавлял развитие культуры плесневого гриба, что в свою очередь не позволило достоверно проанализировать данные, полученные на этой питательной среде.

Вторичная контаминация бактериальной культурой могла произойти непосредственно во время проведения эксперимента или транспортировки образцов в микробиологическую лабораторию. Являются ли рассматриваемые методы обработки эффективными по отношению к бактериальным штаммам, несомненно, следует проверить в ходе дальнейших испытаний, как и влияние предлагаемых параметров дезинфекционной обработки на стабильность обрабатываемых материалов.

Оба режима с чистым этанолом показали практически полное подавление тест-культуры, но не бактерий (табл. 3, рис. 9г—д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка СК-СО₂ в присутствии спирта в качестве со-растворителя обладает ярко выраженным фунгицидным действием, что было продемонстрировано на всех 12 используемых тест-культурах микромицетов.

Обработка образцов бумаги, зараженных спорами *Aspergillus niger*, чистым этанолом полностью убивает культуру плесневых грибов, но в некоторых случаях может негативно влиять на свойства бумаги в процессе ее старения [37, 38], а также способна смыть некоторые виды чернил; в связи с этим режим с чистым этанолом не рассматривается в качестве способа дезинфекционной обработки документов.

Обработка в сверхкритической углекислоте с небольшой добавкой этанола обеспечивает приемлемую степень снижения контаминации микромицетами и, вероятно, позволит обеспечить более щадящее воздействие на бумагу и чернила, а потому может рассматриваться в дальнейшем как перспективный метод обработки библиотечных фондов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по инициативе и при поддержке АНО «Центр Археологии и Научной реставрации», Московская область, РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усачева О.А. // Научный вестник ВФ РАНХиГС, Политология и социология. 2017. № 1. С. 79.
2. Привалов В.Ф. Обеспечение сохранности архивных документов на бумажной основе. Методическое пособие. М.: Рос- архив. ВНИИДАД, 2003. 112 с.
3. Великова Т.Д. Комплексное обследование книгохранилищ. СПб.: Российская национальная библиотека, 2007. 245 с.
4. Добрусина С.А. Стабилизация бумаги документов. Учеб. Пособие. М.: Межрегиональный центр библиотечного сотрудничества, 2014. 176 с.
5. Ньюкиа Ю.П. Биологическое повреждение бумаги и книг. СПб.: Изд-во БАН, 1994. 233 с.
6. Garcia J.C.R., Rosales B.R., Alonso S.F.B. // AUG-MDOMUS. 2014. No 6. P. 123.
7. Крестьянникова А.Н., Немойкина А.Л. // Томский гос. университет. Биологические науки. 2014. Т. 41. № 1. С. 37. DOI: 10.30970/sbi.1001.4
8. Zerek B.F. The Preservation and Protection of Library Collections. A practical guide to microbiological control. Chandos Publishing. 2014. 227 p.
9. Yavorska G.V., Bilinska I.S., Hnatush S.O., Os'mak G. S. // Studia Biologica. 2016. Vol. 10. No 1. P. 75. DOI: 10.30970/sbi.1001.447.
10. Попихина Е.А., Трепова Е.С., Великова Т.Д., Хазова С.С. // Микология и фитопатология. 2023. Т. 57. № 4. С. 267.
11. Anaya M., Borrego S.F., Gámez E., Castro M., Molina A., Valdés O. // Aerobiologia. 2016. No 32. P. 513.
12. Borrego S., Vivar I., Molina A. // Microbial Cell. 2022. Vol. 9. No 5. P. 103. DOI: 10.15698/mic2022.05.776.
13. Abdel-Maksoud G., Abdel-Nasser M., Sultan M.H., Eid A.M., Alotaibi S.H., El-Din Hassan S., Fouda A. // Life. 2022. № 12 (11). P. 1821. DOI: 10.3390/life12111821
14. Treпова E., Khazova S., Popikhina E., Velikova T., Manoyan M., Ivanova O., Panin A. // Intern. Transaction J. of Engineering, Management, and Applied Sciences and Technologies. 2023. Vol. 14. I. 1. P. 14.
15. Borrego S., Lavín P., Perdomo I., de Saravia S. G., Guimet P. Determination of Indoor Air Quality in Archives and Biodeterioration of the Documentary Heritage. Intern. Scholarly Research Network ISRN Microbiology, 2012. DOI: 10.5402/2012/680598
16. Schuster E., Dunn-Coleman, Frisvad J.C., van Dijk P.W.M. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. Vol. 59. P. 426.

17. Сазанова К.В., Власов А.Д., Хосид Е.Г. В сб. трудов конференции Миллеровские чтения—2018 «Преемственность и традиции в сохранении и изучении документально-го академического наследия». Материалы 2-й международной научной конференции. Сер. «ad fontes. Материалы и исследования по истории науки». Т. 14. Мин. науки и высшего образования РФ, С.-Петербургский филиал архива РАН, 2018. С. 802.
18. Cirone M., Figoli A., Galiano F., La Russa M.F., Macchia A., Mancuso R., Ricca M., Rovella N., Taverniti M., Ruffolo S.A. Innovative Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage against Biodeterioration: A Review. *Coatings*. 2023. 13. С. 1986. DOI: 10.3390/coatings13121986.
19. Anastas P.T., Warner J.Ch. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998. 135 p.
20. Теличенко В.И. // Вестник МГСУ. 2017. Т. 103. № 4. С. 364.
21. Мусина Ф.А., Бронская В.В., Игнашина Т.В., Нургалеева А.А., Харитонов О.С. // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 8. С. 79.
22. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
23. Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortacsu O. // *J. Supercritical Fluids*. 2007. No 43. P. 150.
24. Timothy J. Scarlett R. Potential applications of supercritical carbon dioxide extraction and impregnation for the stabilization and conservation of industrial heritage artifacts. Final project report, 2016. 54 p.
25. Hammond Georgina. Ph. D., University of Birmingham. 2017. 205 p.
26. Залепугин Д.Ю., Максимкин А.В., Киселевский М. В., Тилькунова Н.А., Анисимова Н.Ю., Чернышова И.В., Власов М.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 1. С. 84.
27. Teixeira F.S.; dos Reis T.A., Sgubin L., Thomè L.E.; Bei I.W., Clemencio R.E., Correa B., Salvadori M.C. // *J. Cult. Herit*. 2018. No 30. P. 110.
28. Суббота А.Г. // Теория и практика сохранения памятников культуры. Сб. науч. тр. Вып. 20. СПб.: РНБ, 2000. С. 127.
29. Velikova T.D., Mamaeva N.Y. // *La conservation a l'ere du numerique. Actes des quatriemes journees internationals d'etudes de l'arsag*. Paris: ARSAG, 2002. P. 151.
30. Raper K.B., Thom C. *A manual of the Penicillia*. New York: Hafner Publishing Company, 1968.
31. Arx J.A. *The Genera of Fungi. Sporulating in Pure Culture* A.R. Gantner Verlag KG., FL-9490 VADUZ. 1974.
32. Raper K.B., Fennel D.I. *The genus Aspergillus*. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 1977.
33. Егорова Л.Н. Почвенные грибы Дальнего Востока. Гифомицеты. Л.: Наука, 1986. 192 с.
34. Sutton D., Fothergill A., Rinaldi M. *Guide to clinically significant fungi*. Baltimore: Williams et Wilkins, 1997.
35. Domsch K.H., Gams W., Anderson T-H. *Compendium of soil fungi*. IHV-Verlag Echingn, 2007.
36. Трепова Е.С., Великова Т.Д., Хазова С.С. // *Микология и фитопатология*. 2009. Т. 43. Вып. 2. С. 151.
37. Добрусина С.А., Лобанова Н.А., Подгорная Н.И. Влияние особенностей технологии мас-совой нейтрализации кислотности CSC BOOK SAVER на свойства бумаги докумен-тов. ГосНИИР. Вып. 3. М.: Индрик, 2012. С. 85.
38. Трепова Е.С. // Дисс. ... канд. тех. наук. Санкт-Петербургский государственный техно-логический институт (технический университет) СПбГТИ(ТУ). СПб, 2011. 186 с.
39. Трепова Е.С., Горяева А.Г., Попихина Е.А., Великова Т.Д., Хазова С.С. // *Микология и фитопатология*. 2011. Т. 45. № 5. С. 427.

SUPERCritical CARBON DIOXIDE TO PROTECT PAPER DOCUMENTS FROM BIODETERIORATION

S.M. Fazlullin — Russian State University for the Humanities, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0005-6201-447XK.C. E-mail: sh1703@yandex (for correspondence)

K.S. Trepova — Federal Center for Conservation of Library Collections, The National Library of Russia, Saint-Petersburg, Russia. ORCID: 0009-0004-6493-9823. E-mail:

K.B. Ustinovich — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia. E-mail: kustinovich@supercritical.ru

O.O. Parenago — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4329-3662. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

For the first time in Russia, experience was used to evaluate the fungicidal effect of supercritical fluid carbon dioxide on 12 types of micromycetes that destroy paper. For the purpose of further use for disinfection treatment of library and museum collections, the effectiveness of various modes was assessed on paper samples with foci of biodamage caused by the micromycete *Aspergillus niger*: pure supercritical carbon dioxide and with the addition of ethanol as a co-solvent at a concentration of 2 % and 4 %. Pure supercritical carbon dioxide results in minimal reduction of microorganisms on the surface of samples. Treatment with supercritical carbon dioxide in the presence of alcohol as a co-solvent has a pronounced fungicidal effect, which was demonstrated on all test cultures.

Processing in supercritical carbon dioxide with the addition of 4 % ethanol with stirring allows for a high degree of sterilization and is a promising method for processing library collections.

Key words: supercritical fluid carbon dioxide, biodeterioration, micromycetes, mildew, fungicidal effect, disinfection, paper.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out on the initiative and with the support of the ANO «Center for Archaeology and Scientific Restoration», Moscow region, Russian Federation.

REFERENCES

1. *Usacheva O.A.* // Scientific Bulletin of the Volgograd branch of the RANEP. Series: Political science and sociology. 2017. No 1. P. 79 (*in Russ.*)
2. *Privalov V.F.* Ensuring the safety of archival documents on a paper basis: A methodological guide. M.: Rosarchiv. VNIIDAD, 2003. 112 p. (*in Russ.*)
3. *Velikova T.D.* Comprehensive survey of book storages. S.Pt. : Rossijskaya nacional'naya biblioteka. 2007. P. 39 (*in Russ.*)
4. *Dobrusina S.A.* Paper stabilization of documents. Uch. pos. M.: Interregional Center for Library Cooperation, 2014. 176 p. (*in Russ.*)
5. *Nyuksha Yu.P.* Biological damage to paper and books. SPb.: BAN, 1994. 233 p. (*in Russ.*)
6. *Garcia J.C.R., Rosales B.R., Alonso S.F.B.* // AUG-MDOMUS. 2014. No 6. P. 123.
7. *Krestyanikova A.N., Nemoikina A.L.* // Biological sciences. Tomskij universitet. 2014. Vol. 41. No 1. P. 37. DOI: 10.30970/sbi.1001.4
8. *Zerek B.F.* The Preservation and Protection of Library Collections. A practical guide to microbiological control. Chandos Publishing, 2014. 227 p.
9. *Yavorska G.V., Bilinska I.S., Hnatush S.O., Os'mak G. S.* // Studia Biologica. 2016. Vol. 10. No 1. P. 75. DOI: 10.30970/sbi.1001.447.
10. *Popikhina E.A., Trepova E.S., Velikova T.D., Khazova S.S.* // Mycology and Phytopathology. 2023. Vol. 57. No 4. P. 267. DOI: 10.31857/S0026364823040098
11. *Anaya M., Borrego S.F., Gámez E., Castro M., Molina A., Valdés O.* // Aerobiologia. 2016. No 32. P. 513.
12. *Borrego S., Vivar I., Molina A.* // Microbial Cell. 2022. Vol. 9. No 5. P. 103. DOI: 10.15698/mic2022.05.776.

13. *Abdel-Maksoud G., Abdel-Nasser M., Sultan M.H., Eid A.M., Alotaibi S.H., El-Din Hassan S., Fouda A.* // Life. 2022. № 12 (11). P. 1821. DOI: 10.3390/life12111821
14. *Trepova E., Khazova S., Popikhina E., Velikova T., Manoyan M., Ivanova O., Panin A.* // Intern. Transaction J. of Engineering, Management, and Applied Sciences and Technologies. 2023. Vol. 14. I. 1. P. 14.
15. *Borrego S., Lavin P., Perdomo I., de Saravia S. G., Guimet P.* Determination of Indoor Air Quality in Archives and Biodeterioration of the Documentary Heritage. Intern. Scholarly Research Network ISRN Microbiology, 2012. DOI: 10.5402/2012/680598
16. *Schuster E., Dunn-Coleman, Frisvad J.C., van Dijck P.W.M.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. Vol. 59. P. 426.
17. *Sazanova K.V., Vlasov A.D., Khosid E.G.* In: Proceedings of the conference Miller Readings-2018 «Continuity and traditions in the preservation and study of documentary academic heritage». Proceedings of the 2nd Intern. Scientific Conference. Ser. «ad fontes. Materials and Research on the History of Science». Vol. 14. Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, St. Petersburg Branch of the Archive of the Russian Academy of Sciences, 2018. P. 802 (in Russ.)
18. *Cirone M., Figoli A., Galiano F., La Russa M.F., Macchia A., Mancuso R., Ricca M., Rovella N., Tavernitii M., Ruffolo S.A.* Innovative Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage against Biodeterioration: A Review. Coatings. 2023. 13. P. 1986. DOI: 10.3390/coatings13121986.
19. *Anastas P.T., Warner J.Ch.* Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, 1998. 135 p.
20. *Telichenko V.I.* // Bulletin of MGSU. 2017. Vol. 103. No 4. P. 364 (in Russ)
21. *Musina F.A., Bronskaya V.V., Ignashina T.V., Nurgaleeva A.A., Kharitonova O.S.* // Bulletin of the Technological University. 2019. Vol. 22. No 8. P. 79 (in Russ.)
22. *Zalepugin D. Yu., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V., Polyakov V.S.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. No 1. P. 27 (in Russ).
23. *Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortacsu O.* // J. Supercritical Fluids. 2007. No 43. P. 150.
24. *Timothy J. Scarlett R.* Potential applications of supercritical carbon dioxide extraction and impregnation for the stabilization and conservation of industrial heritage artifacts. Final project report, 2016. 54 p.
25. *Hammond, Georgina.* Ph.D. University of Birmingham, 2017. 205 p.
26. *Zalepugin D. Yu., Maksimkin A.V., Kiselevsky M.V., Tilkunova N.A., Anisimova N. Yu., Chernysheva I.V., Senatov F.S., Vlasov M.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B 2016, V.10, P. 1264. DOI:10.1134/S1990793116080170.
27. *Teixeira F.S., dos Reis T.A., Sgubin L., Thomè L.E., Bei I.W., Clemencio R.E., Correa B., Salvadori M.C.* // J. Cult. Herit. 2018. No 30. P. 110.
28. *Subbota A. G* // Theory and practice of preservation of cultural monuments. Collection of scientific tr. SPb.: RNB. 2000. Issue 20. P. 127 (in Russ).
29. *Velikova T.D., Mamaeva N.Y.* // La conservation a l'ere du numerique. Actes des quatriemes journees internationales d'etudes de l'arsag. Paris: ARSAG, 2002. P. 151.
30. *Raper K.B., Thom C.* A manual of the Penicillia. New York: Hafner Publishing Company, 1968.
31. *Arx J.A.* The Genera of Fungi. Sporulating in Pure Culture A.R. Gantner Verlag KG., FL-9490 VADUZ. 1974.
32. *Raper K.B., Fennel D.I.* The genus Aspergillus. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 1977.
33. *Egorova L.N.* Pochvennye griby Dalnego Vostoka. Gifomicety. (Soil Fungi of the Far East. Hyphomycetes), Leningrad. Nauka, 1986. 192 P. (in Russ.)
34. *Sutton D., Fothergill A., Rinaldi M.* Guide to clinically significant fungi. Baltimore: Williams et Wilkins, 1997.
35. *Domsch K.H., Gams W., Anderson T-H.* Compendium of soil fungi. IHV-Verlag Echign, 2007.
36. *Trepova E.S., Velikova T.D., Khazova S.S.* // Mycology and Phytopathology. 2009. Vol. 43. I. 2. P. 151 (in Russ.)

37. *Dobrusina S.A., Lobanova N.A., Podgornaya N.I.* The influence of the features of the technology of mass neutralization of acidity of CSC BOOK SAVER on the properties of paper documents. GosNIIR. Issue 3. M.: Indrik, 2012. P. 85 (*in Russ.*)
 38. *Trepova E.S.* Ph.D. Saint-Petersburg state Institute of Technology, 2011, 186 P. (*in Russ.*)
 39. *Trepova E.S., Goryaeva A.G., Popikhina E.A., Velikova T.D., Khazova S.S.* // Mycology and phytopathology. 2011. Vol. 45. No. 5. P. 427 (*in Russ.*)
-
-