

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЦИДНОЙ ОБРАБОТКИ КОЖИ
СРЕДНЕВЕКОВЫХ КНИЖНЫХ ПЕРЕПЛЕТОВ МЕТОДОМ
ДОДУБЛИВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫМИ ДУБИТЕЛЯМИ**

Г.А. Элиазян¹, С.М. Маркарян², А.Е. Пароникян¹

¹ *Институт древних рукописей (Матенадаран)*

² *Национальный аграрный университет Армении*

Кожаные переплеты, хранящиеся в Ереванском институте древних рукописей М. Маштоца (Матенадаран), подвергшиеся значительным разрушениям вследствие исторически сложившихся ситуаций, требуют особого внимания со стороны реставраторов. В силу недостаточной квалификации древних мастеров, а также с учетом того, что использовались старые технологии, оригинальный переплет часто теряет свой первоначальный вид, и для того, чтобы провести грамотную реставрацию, надо умело воспроизвести конструкцию старого переплета. Такое понимание может возникнуть как следствие накопления достаточного количества информации техники переплета и приобретения широкого круга знаний. Задача реставратора средневекового переплета - это углубленное исследование и систематизация реставрируемого материала.

Кожевая ткань, как известно, по своему химическому составу представляет собой благоприятную среду для быстрого размножения микроорганизмов. Наличие в кожной ткани большого количества белков является одним из факторов, делающим ее крайне чувствительной к разрушительному воздействию микробов.

Продолжая исследования в области консервации средневековой кожи, нами были изучены свойства образцов кожаных переплетов древних рукописей Матенадарана, проведена их обработка природными жирующими веществами и их модифицированными производными. Показано, что первоначально выбранный эмульсионный жирующий агент, хоть и визуально показал положительный результат, однако, как оказалось, он не обеспечивал жировку средних слоев кожи. Поэтому был выбран более усовершенствованный метод обработки кожи жирующими веществами, в то время как в предыдущих опытах использовались эмульсионные жиры.

Показано, что додубка старых традиционных кож комплексными дубителями, такими как алюминиевые, циркониевые, хромовые и их комбинации, придает коже гидротермическую стойкость, повышая температуру сваривания до 80...92 °С. Как показали опыты, додубки также подавляют рост микроскопических грибов до минимума. Изучена степень зараженности древней кожи. Показано, что додубка алюминиевыми дубителями приводит к подавлению роста микроскопических грибов.

Ключевые слова: дубление, древняя кожа, микроскопические грибы, биоциды, жирующие вещества, алюминийциркониевый комплекс, алюминийэтилендиаминный комплекс.

Введение. Кожевая ткань по своему химическому составу представляет собой благоприятную среду для быстрого размножения микроорганизмов. Наличие в кожной ткани большого количества белков является одним из

факторов, делающих ее крайне чувствительной к разрушительному воздействию гнилостных микробов. На парной шкуре часто встречаются плесневые грибы. Многие из них обладают резко выраженной протеолитической способностью. К ним относятся виды семейств *Mucoraceae* (*Mucor*, *Rhizopus*), *Aspergillaceae* (*Aspergillus*, *Penicillium*) [1].

Продолжая исследования в области консервации средневековой кожи, нами были изучены свойства образцов кожаных переплетов древних рукописей Матенадарана, проведена их обработка природными жирующими веществами и их модифицированными производными [2]. Показано, что первоначально выбранный эмульсионный жирующий агент, хоть и визуально показал положительный результат, однако, как оказалось, не обеспечивал жировку средних слоев кожи. Обработка кожи проводилась жирующими смесями, в то время как в предыдущих опытах использовались эмульсионные жиры. Новый тип обработки, проведенной с обеих сторон кожи (лицевой и бахтармяновой), показал положительный результат. Эффективность жировки кожи была подтверждена как количеством употребленного жира, так и органолептически.

Ранее было показано, что применение биоцидных средств для борьбы с грибами – микодеструкторами позволило выявить положительное воздействие некоторых биоцидов. Известно, что биостойкость кож возрастает при применении алюминиевого дубителя в процессе додубливания [1].

Нами были изучены свойства образцов сохранившейся кожи древних переплетов, изучены методы их выделки и дубления, а также технические характеристики средневековой кожи [3]. Проведена обработка древней кожи новыми жирующими составами, способствующими ее консервации и обеспечивающими ее долговечность. Для предотвращения процесса биоразрушения кожи или его торможения исследовано также биоцидное действие на образцы кожи различных дезинфицирующих составов. Обработка образцов древней кожи жирующими составами, содержащими сою и ее модификат, приводит к улучшению как органолептических, так и физико-механических характеристик. Проведенные исследования показывают, что такой тип жировки может быть рекомендован для борьбы со старением древней кожи.

Вопрос применения универсального биоцидного средства для борьбы с грибами-микодеструкторами пока находится на стадии исследования, но эксперименты позволили выявить положительное воздействие некоторых биоцидов на частичное подавление роста грибов - разрушителей древней кожи [2].

Методы исследования. Исходя из вышесказанного, возникла необходимость расширить исследования в области додубки древней кожи алюминиевыми дубителями и изучить их влияние на рост грибов-микодеструкторов.

В качестве опытных образцов использованы контрольные образцы кожи средневекового переплета 1750 года с различными сочетаниями дубителей: алюминийциркониевым (Al-Zr) и хромциркониевым (Cr-Zr).

Проведена сравнительная характеристика свойств вышеназванных образцов с теми же образцами после их додубки танидалюминиевыми (Т-Al), танид-

алюминийциркониевыми (Т-Al-Zr) комплексами и танидалюминий комплексной солью (Т-Al- ЭДА).

Обсуждение результатов. Обработка образцов кожи средневекового переплета алюминиевым дубителем ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) приводит к увеличению термогидростойкости кожи ($t_{\text{св}}=77^\circ\text{C}$), а при совместном дублении алюминиевым и циркониевым дубителями с последующей нейтрализацией при алюминиевом додубливании бикарбонатом натрия (NaHCO_3), а также при циркониевом додубливании сульфитом натрия (Na_2SO_3) и уротропином наблюдается повышение температуры сваривания до 85°C (табл.).

Таблица

Изучение биоцидных свойств древней кожи переплетов после додубливания
алюминиевыми дубителями

N	Образцы кожи	Время обработки, час	Темп. сваривания, $^\circ\text{C}$	Содержание оксидов, металлов в коже, %			Обработка кож с биоцидами	Примечание
				ZrO ₂	CrO ₂	Al ₂ O ₃		
1	Натуральный древний переплет		55					1750 год
2	Алюминий-циркониевое дубление (Al-Zr контр.)	40	81	3.3		2.8		Добавлены нейтрализаторы Na_2SO_3 , уротропин
3	Хром-циркониевое дубление (Cr-Zr контр.)	10	79	4.7	1.8			Добавлены нейтрализаторы Na_2SO_3 , уротропин
4	Додубливание алюминиевыми дубителями (Al)	6	77					Добавлены нейтрализаторы
5	Додубливание алюминий-циркониевыми дубителями (Al-Zr)	10	85	3.1		2.4		Добавлены нейтрализаторы Na_2SO_3 , уротропин
6	Додубливание алюминиевым комплексом с этилендиамином (Al-ЭДА)	10	89					Основное дубление кожи танидное
7	Додубливание алюминиевым комплексом с этилендиамином (Al-ЭДА)	18	>100				К жировой смеси был добавлен 12% катамин АВ	Основное дубление кожи танидное
8	Додубливание алюминиевым комплексом с этилендиамином (Al-ЭДА)	18	110				К жировой смеси был добавлен 12% катамин АВ	Додубка с двойным количеством алюминиевого комплекса

Из таблицы также видно, что при додубливании образцов кож комплексной солью алюминия [4] в разных условиях нейтрализации и длительности обработки улучшаются результаты термостойкости ($t_{\text{св}}=89^\circ\text{C}$ и $>100^\circ\text{C}$).

Были исследованы бахтармяновые и лицевые стороны кож на зараженность в течение 5 и 10 дней. Как видно из рис. 1 и 2, исследование лицевой и бахтармяновой сторон образцов кожи в течение вышеуказанного времени не

выявило существенных изменений в микрофлоре. А именно, додубливание комплексами: Al - ЭДА ($T_{св} = 110^{\circ}C$), Al - ЭДА ($T_{св} = 89^{\circ}C$), Al - Zr ($T_{св} = 85^{\circ}C$), Al ($T_{св} = 77^{\circ}C$), Cr-Zr контроль, Al-Zr контроль и экспериментального образца кожи как за 5, так и за 10 дней не привело к изменениям видового состава грибов (*Aspergillus sp.*, *Cladosporium sp.*, *Penicillium sp.*, *Paecilomyces sp.*, *Trichoderma sp.*, *Trichosporiella sp.*).

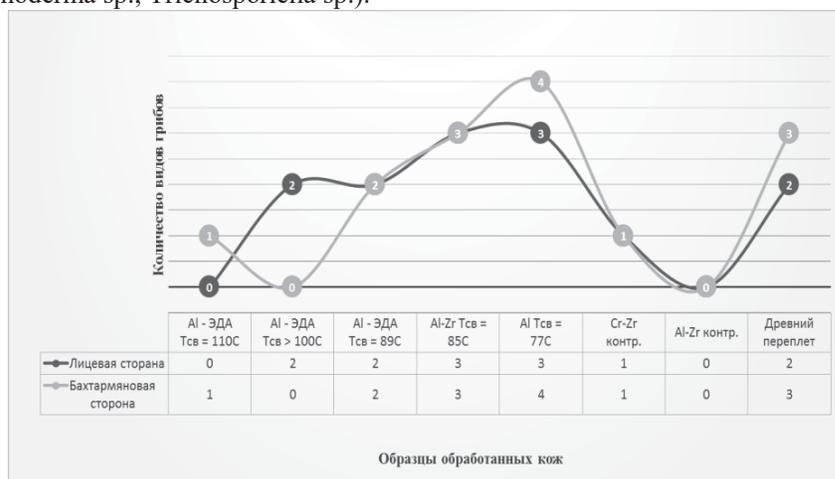


Рис. 1. Данные на грибостойкость, полученные с лицевой и бахтармянной сторон кожи (за 5 дней)

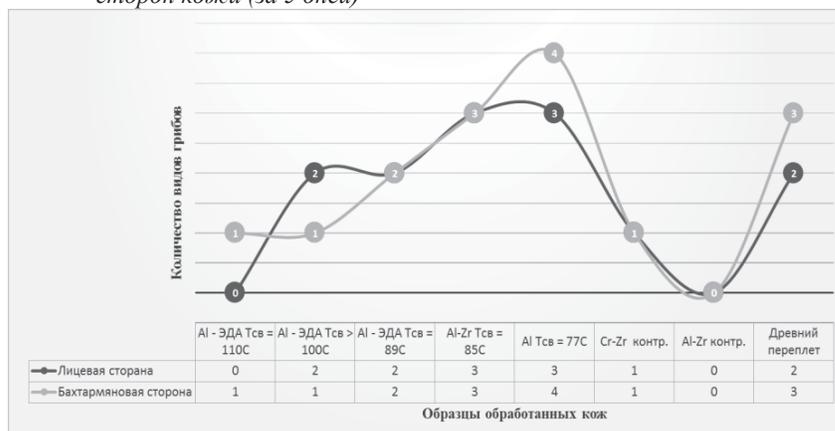


Рис. 2. Данные на грибостойкость, полученные с лицевой и бахтармянной сторон кожи (за 10 дней)

Только на образце, обработанном Al - ЭДА ($T_{св} > 100^{\circ}C$), через 10 дней наблюдалось появление нового вида на бахтармянной стороне (*Aspergillus sp.*).

Результаты опытов также показали наибольшую зараженность бахтармянной стороны микроскопическими грибами по сравнению с лицевой стороной.

Нами исследованы экспериментальные образцы кожи с танидным дублением, а также контрольные образцы, обработанные комплексами Al-Zr и Zr-Cr. Как видно из рис. 3, на старой коже были обнаружены виды родов *Cladosporium* sp., *Penicillium* sp. и *Trichosporiella* sp.

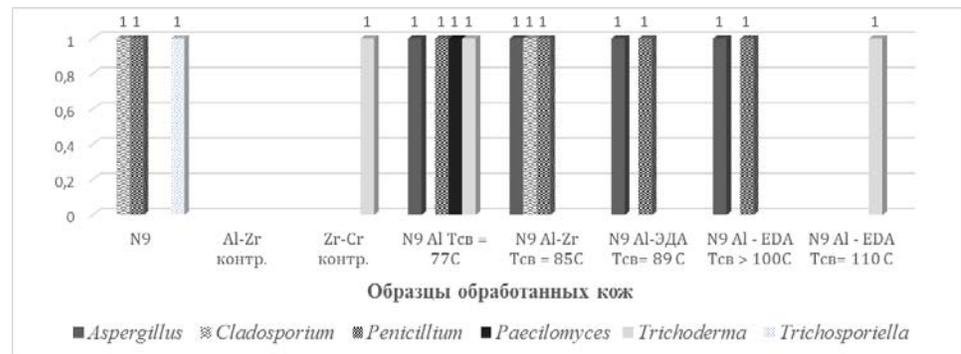


Рис. 3. Разновидность микроскопических грибов, выявленных на образцах кож

На коже, обработанной Zr-Cr, был выявлен только один вид рода *Trichoderma* sp., а после обработки Al-Zr комплексом наличия грибов не наблюдалось вообще. Можно утверждать, что предложенная методика и используемые дубители обеспечивают сохранность кожи от губительного воздействия внешних факторов, особенно от микроскопических грибов. С целью выявления их воздействия на микрофлору кожи образцы были также додублены алюминиевым, алюминийциркониевым и алюминийэтилендиаминным комплексами. Используемые вещества не проявляли фунгицидность, и, как следствие, на образцах старой кожи, обработанной различными комплексами Al - ЭДА ($T_{св} > 100^{\circ}C$), Al - ЭДА ($T_{св} = 89^{\circ}C$), Al - Zr ($T_{св} = 85^{\circ}C$), Al ($T_{св} = 77^{\circ}C$), были обнаружены виды родов *Aspergillus* sp., *Cladosporium* sp., *Penicillium* sp., *Paecilomyces* sp., *Trichosporiella* sp., *Trichoderma* sp. Только на образце старой кожи, обработанной Al - ЭДА ($T_{св} = 110^{\circ}C$) в течение 18 часов (додубка с двойным количеством алюминиевого комплекса), подавлялся рост грибов из родов *Aspergillus* sp., *Cladosporium* sp., *Penicillium* sp. и *Trichosporiella* sp., однако не наблюдалось подавления роста рода *Trichoderma* sp.

Заключение. Додубливание старой танидной кожи дубильными комплексами: алюминием, цирконием, хромом и их комбинациями, придает коже гидротермостойкость, поднимая температуру сваривания до 80...92 $^{\circ}C$. Кроме того, эти додубливатели приводят к снижению роста микодеструкторов до минимума. Положительные результаты наблюдаются при додубливании двойным алюминиевым комплексом Al - ЭДА, $T_{св} = 110^{\circ}C$ (жирование производилось 12% биоцидом марки катамин АВ, водный раствор аммониевой соли 12% от общей массы жировой смеси). Подавлялся рост некоторых видов

грибов. Исследования поиска новых эффективных дубителей с биоцидными свойствами продолжают.

Литература

1. Биоповреждения и защита натуральных кож и меха / **Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков и др.** // Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- Том 15, № 7.- С. 279-284.
2. **Элиазян Г.А., Маркарян С.М., Пароникян А.Е.** Исследование свойств и обработка древней кожи переплетов средневековых армянских рукописей и старопечатных книг // Вестник ГИУА: Металлургия, материаловедение, недропользование.- 2016.- N2.- С. 68-74.
3. **Элиазян Г.А., Маркарян С.М.** Исследование древней кожи на примере кожаных переплетов рукописей и старопечатных книг Матенадарана // Вестник ГИУА: Металлургия, материаловедение, недропользование.- 2015.- N1.- С. 87-92.
4. ՀՀ արտոնագիր N1428A2: Այլումինի սուլֆատը ալիֆատիկ ամինների հետ ձևափոխված կոմպլեքսի ստացման եղանակ / **Մ.Մ. Մարգարյան, Մ.Ս. Մարգարյան.**- 04.06.2003.

*Поступила в редакцию 26.06.2017.
Принята к опубликованию 10.11.2017.*

ՄԻՋՆԱԴԱՐՅԱՆ ԳՐՔԵՐԻ ԿԱԶՄԵՐԻ ԿԱՇԻՆԵՐԻ ՀԱՎԱՍՆԿԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅԻՆ ԴԱՔԱԴԻԶ ՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ՎԵՐԱԴԱՔԱՂՄԱՄԲ

Գ.Ա. Էլիազյան, Մ.Ս. Մարգարյան, Ա.Ե. Պարոնիկյան

Կաշվե կազմերը, որոնք պահպանվում են Երևանի հին ձեռագրերի ինստիտուտ Մ. Մաշտոցի անվան Մատենադարանում, պատմական իրավիճակների ցավալի հետևանքով ենթարկվել են զգալի վնասների և պահանջում են հատուկ ուշադրություն վերականգնողների կողմից: Հնագույն վարպետների թերացումների և ըստ այդ կաշվի՝ թերի մշակումների պատճառով բնօրինակը հաճախ կորցրել է իր բնական ձևը, և վերականգնումը գրագետ իրականացնելու համար անհրաժեշտ է հմտորեն վերարտադրել կազմի հին կառուցվածքը: Այդպիսի մոտեցումը կարող է իրականանալ միայն նորագույն բավարար տեխնոլոգիաների ձեռքբերման և կիրառման լայն շրջանակներում: Միջնադարյան կազմերի վերականգնողի պարտադիր խնդիրն է նյութի խոր և համակարգված ուսումնասիրությունը:

Հայտնի է, որ կաշին իր քիմիական կառուցվածքով շատ բարենպաստ միջավայր է միկրոօրգանիզմների զարգացման համար: Կաշվի կառուցվածքում մեծաքանակ սպիտակուցների առկայությունը այն գործոններից մեկն է, որը դարձնում է այն առավել զգայուն մանրէների վնասակար և քայքայիչ ազդեցության նկատմամբ:

Շարունակելով միջնադարյան կաշիների հետազոտությունները՝ մեր կողմից ուսումնասիրվել են ձեռագրերի կաշվե կազմերի նմուշները, որոնք մշակվել են բնական յուղանյութերով և դրանց մոդիֆիկացված ածանցյալներով: Ցույց է տրվել, որ նախապես ընտրված էմուլսիոն յուղանյութը, չնայած ակներև դրական արդյունքի, իրականում չի թափանցում կաշվի միջին շերտերը: Այդ պատճառով ընտրվել է ճարպաօրգանական խառնուրդներով կաշվի մշակման առավել կատարելագործված եղանակ՝ մինչ այդ

օգտագործվող էնուսիոն յուղերի փոխարեն: Տույց է տրվել, որ հին ավանդական կաշիների վերադաբաղումը դաբաղիչ կոմպլեքսային միացություններով՝ ալյումինային, ցիրկոնիումային, քրոմային և դրանց համակցություններով, կաշվին հաղորդում է հիդրոթերմիկ կայունություն՝ բարձրացնելով եփման ջերմաստիճանը մինչև 80...92°C: Վերադաբաղիչները, ինչպես ցույց են տալիս փորձերը, ճնշում են մանրաչափ սնկերի աճը մինչև նվազագույն աստիճանը: Ուսումնասիրվել է հնագույն կազմի վնասվածության աստիճանը, և ցույց է տրվել ալյումինե դաբաղանյութերով կրկնակի դաբաղման ազդեցությունը մանրաչափ սնկերի աճի վրա:

Առանցքային բաներ. դաբաղում, հնագույն կաշի, մանրաչափ սնկեր, բիոցիդներ, դաբաղիչ նյութեր, ալյումին-ցիրկոնիումային կոմպլեքս, ալյումին-էթիլենդիամինային կոմպլեքս:

STUDY OF BIOCIDAL TREATMENT OF THE LEATHER OF MEDIEVAL BOOK COVERS BY THE METHOD OF RETANNING WITH ALUMINUM TANNINS

G.A. Eliazyan, S.M. Margaryan, A.E. Paronikyan

The leather bindings kept in Yerevan Institute of Ancient Manuscripts the Matenadaran which are largely harmed because of historical events require special attention of the restorers. The original bindings often lose their initial look and design due to lack of masters' qualification and usage of old technologies. Proper restoration requires knowledge and reproduction of the old bindings' construction. The understanding of the concept only comes with time - gathering knowledge on the matter and getting to know binding from different aspects. The primary mission of a restorer of medieval manuscripts' bindings is to conduct a deep research and logically organize the material, requiring restoration.

The chemical composition of leather tissue stimulates the development of microorganisms. High amount of proteins present in the leather tissue is one of the factors, causing its extreme sensitivity to the destructive impact of microbes.

Carrying out the research of medieval leathers, we have studied leather samples of book covers of the Matenadaran, which have been treated with natural oil dressing or their modified derivatives [2]. Despite a seemingly good result achieved by a preliminary emulsion oil treatment, analyses show that emulsion oil does not penetrate into the middle layers of leather. To this end, more advanced technique of leather treatment with organic oil compounds have been applied instead of emulsion oils used before.

Research has shown that re-tanning of old traditional leathers with complex compounds of tanning— aluminum, zirconium, chromium and their combinations give leather higher hydrothermal stability increasing the rate of heating up to 80...92°C. Experiments have shown that re-tanning minimizes the growth of microscopic fungi.

The degree of contamination of the ancient leather has been studied and it has been shown that aluminum tanning by dubbing leads to suppression of the growth of microscopic fungi.

Keywords: tanning, ancient leather, microscopic fungi, biocides, fatliquoring agents, aluminum zirconium complex, aluminum-ethylene-diamine complex.