

02

Биоповреждение бумаги микромицетами в условиях эксперимента: исследование методами колебательной спектроскопии

© А.В. Поволоцкая¹, Д.В. Панькин¹, К.В. Сазанова², Ю.В. Петров¹,
Н.С. Курганов¹, А.А. Михайлова¹, А.В. Поволоцкий¹,
А.В. Курочкин¹, А.Д. Власов², С.Л. Гоноблева²,
А.А. Галушкин², Е.Г. Хосид²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский филиал Архива РАН,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: anastasia.povolotckaia@spbu.ru

Поступила в редакцию 28.11.2018 г.

В окончательной редакции 17.12.2018 г.

Принята к публикации 18.12.2018 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной фурье-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследованы поражения бумаги (сульфатная целлюлоза, хлопковая полумасса и льняная полумасса) грибами *Aspergillus niger*, *A. sclerotiorum*, *Penicillium chrysogenum*. Показано, что применение метода инфракрасной фурье-спектроскопии поглощения позволяет идентифицировать начальные стадии повреждения по уменьшению степени кристалличности целлюлозы, содержащейся в бумаге. В качестве индикатора начальных стадий повреждения использовалась полоса в области 900 см^{-1} . При более интенсивном повреждении наблюдается увеличение пика амид II в области 1550 см^{-1} и изменение спектра в области валентных колебаний C–H-связей ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). Полученные данные показывают перспективность методов колебательной спектроскопии в исследовании биоповреждений архивных документов.

DOI: 10.21883/OS.2019.04.47513.344-18

Введение

На протяжении столетий рост объемов информации происходил путем ее фиксации на бумажных носителях. Одной из основных проблем, с которой столкнулись библиотеки и архивы, хранящие документы на бумажной основе, является деградация бумажных носителей под воздействием биоповреждений, в том числе различных видов грибов. Причиной интенсивного роста грибов является нарушение таких условий хранения, как влажность воздуха, температурный режим и условия проветривания [1,2]. Оптимальной по кислотности средой для развития грибов является слабокислая, которая характерна для основной массы писчей и печатной бумаги, производимой с конца XIX и вплоть до середины XX века. Поражение бумаги грибами приводит к пигментации, ослаблению механической прочности и увеличению хрупкости бумаги, что со временем может привести к полному разрушению бумаги. Предотвращение развития микроповреждений бумажных носителей сводится к проведению профилактических мер, направленных на выявление и локализацию очага распространения грибного поражения, помещение на карантинное хранение зараженных документов и проведение обработки и дезинфекции с помощью фунгицидных препаратов как

пораженных грибами документов, так и помещений, в которых они хранятся [2–4].

Эффективность консервации и восстановления документа, подвергшегося повреждению грибами, во многом зависит от своевременности принятых мер, что напрямую связано с возможностью идентификации начальных стадий поражения. Идентификация таких областей может осуществляться визуально при подсветке УФ излучением [5] или даже невооруженным глазом. Последнее становится возможным лишь когда область поражения становится более очевидной. Идентификация грибов в пятнах на бумаге на основе флуоресценции под воздействием УФ излучения имеет ряд ограничений и сложности в интерпретации из-за многих факторов, таких как химический состав бумаги, наличие пыли, ионов металлов, различных видов бактерий и грибов с продуктами их обмена [6]. Как правило, для принятия решений о целесообразности конкретных мер по реставрации требуется выполнение более длительного микологического анализа с отбором проб и последующим посевом на питательные среды или использование оптического микроскопа.

В связи с этим проблема идентификации начальных стадий биологических поражений документов относительно простыми в эксплуатации методами остается

актуальной. Поскольку бумага документа может быть ветхой или ослабленной, методы определения биоповреждения должны быть бесконтактными и неразрушающими. В качестве таковых выступают оптические методы исследования, сопряженные с методами колебательной спектроскопии.

Научные работы последнего десятилетия демонстрируют перспективность данного подхода для объектов культурного наследия [7–15], в том числе и для исследования биоповреждений бумаги [16,17]. Тем не менее, к настоящему времени многие аспекты применения оптических методов, сопряженных с методами колебательной спектроскопии, остаются недостаточно разработанными.

Настоящая работа направлена на анализ изменения структуры целлюлозы и оценку степени ее деструкции под действием грибов-биодеструкторов в условиях эксперимента с применением методов колебательной спектроскопии.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования

Для исследования использовались следующие образцы бумаги: сульфатная целлюлоза, хлопковая полумасса и льняная полумасса. Были выбраны разные образцы бумаги, изготовленные из принципиально различного исходного сырья, с целью определения возможности тестирования их состояния оптическими методами. Высококачественная бумага из длиноволокнистого сырья производится из хлопковой или льняной полумассы, которая получается из отходов хлопкового или льняного производства. Хлопковая полумасса содержит наименьшее количество примесей, может быть использована как контрольный образец при сравнении разных видов бумаги и степени их биоповреждения. Сульфатная целлюлоза, часто встречающийся компонент современной бумаги массовых печатных изданий, изготовлена из древесной целлюлозы методом сульфатной варки и содержит остаточное количество лигнина.

Эксперимент по выращиванию грибов на модельных образцах бумаги проводился в условиях влажной камеры без дополнительных питательных сред. Условия влажной камеры в эксперименте моделируют ситуацию, связанную с протечкой в архивохранилище и последующим намоканием бумаги. Фрагменты бумаги размером 1×1 см автоклавировали, помещали в стерильные чашки Петри и инокулировали штаммами грибов *A. sclerotiorum* (выделенный из воздуха архивохранилищ Санкт-Петербургского Филиала Архива РАН (СПбФ АРАН) в 2017 г.), *A. niger* и *P. chrysogenum*, выделенные с документов на бумажной основе СПбФ АРАН в 2017 г. Инокуляцию проводили путем переноса микробиологической петлей фрагментов культур грибов

на поверхность бумаги. Такой способ инокуляции использовался для того, чтобы воспроизвести ситуацию точечного заражения бумаги и проследить особенности развития микромицетов из мест заражения в условиях повышенной влажности. Термостатирование опытных образцов бумаги проводилось при 25°C в течение месяца.

Грибы, использованные в модельных опытах, весьма чувствительны к плотности мощности падающего электромагнитного излучения. Исследование пораженных и непораженных областей бумаги проводилось при параметрах измерения, гарантирующих отсутствие разрушений и видоизменения образцов.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

СЭМ-исследование проводилось с целью подтверждения роста микромицетов на зараженных образцах бумаги и выявления особенностей локализации микробиологических грибов.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводились с использованием двулучевой станции Carl Zeiss Auriga при ускоряющем напряжении 1 kV. Использование низких ускоряющих напряжений позволяет избежать артефактов, связанных с накоплением электрического заряда на поверхности непроводящих материалов, к которым относится бумага, в процессе облучения электронами. Компенсация заряда на поверхности происходит за счет получения суммарного выхода вторичной электронной эмиссии, близкого к единице [18]. При этом отпадает необходимость в нанесении на поверхность исследуемого объекта проводящего покрытия, которое может приводить к артефактам морфологии и состава исследуемого материала, что неприемлемо как с точки зрения сохранения исторических документов, так и с точки зрения последующих исследований методами колебательной спектроскопии. Сигнал вторичных электронов регистрировался с помощью стандартного сцинтилляционного детектора типа Эверхарта-Торнли [19].

Колебательная спектроскопия

Исследование структуры образца было проведено методами колебательной спектроскопии: комбинационное рассеяние света (КРС) и инфракрасная фурье (ИК-фурье) спектроскопия. Спектры КРС были сняты в геометрии обратного рассеяния на приборе Senterra (Bruker). Для возбуждения неупруго рассеянного света использован полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 785 nm, фокусировка осуществлялась $20\times$ короткофокусным объективом с числовой апертурой $NA = 0.4$. Мощность лазерного излучения для области, пораженной грибами-колонизаторами, не превышала 1 mW. Для незараженных областей бумаги мощность лазера не превышала 25 mW. Сопряжение спектрометра

КРС с оптическим микроскопом позволяло разделять в фокальной плоскости сигнал от зараженных и незараженных областей бумаги. Спектры ИК отражения были сняты на ИК фурье-спектрометре Vertex70 (Bruker), оснащенный ИК микроскопом Nupregion в геометрии отражения с разрешением 2 см^{-1} , усреднение спектров проводилось по 64-м сканированиям. Отражение R выражено в единицах $\log(1/R)$. Эти единицы показывают относительное количество поглощенной образцом энергии ИК излучения. Съемка ИК спектров и спектров КРС осуществлялась с областей с видимым заражением грибами и с незараженной области.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследования было выполнено сравнение трех различных типов бумаги (на основе хлопковой полумассы, сульфатной целлюлозы и льняной полумассы), не подверженных биоповреждению.

На спектрах КРС (рис. 1) отчетливо видны характерные для целлюлозы пики. По спектральному положению их можно разделить на две группы: низкочастотную ($280\text{--}550\text{ см}^{-1}$) и высокочастотную ($860\text{--}1500\text{ см}^{-1}$).

Низкочастотная область, согласно анализу распределения потенциальной энергии в колебаниях, соответствует сильно делокализованным колебаниям [20]. Преимущественные атомные смещения происходят в колебаниях скелетно-деформационного характера, включая такие структуры как ССС, СОС, ОСС и ОСО. На спектрах КРС в данном диапазоне для образцов хлопковой бумаги и бумаги из сульфатной полумассы присутствуют хорошо различимые узкие пики с центрами 377 , 437 , 454 и 516 см^{-1} . Для случая льняной бумаги (рис. 1, *c*) пик 454 см^{-1} из-за малой интенсивности сливается с расположенным рядом пиком 437 см^{-1} .

Высокочастотная область $860\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ разделяется на диапазоны $860\text{--}950$, $950\text{--}1180$ и $1180\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ [20]. В диапазоне $860\text{--}950\text{ см}^{-1}$ присутствует легко различимый единственный пик с центром в области 900 см^{-1} для различных типов бумаги. Данная полоса может относиться либо к деформационным колебаниям в группах НСО и НСС [20], либо к плоскостным симметричным валентным колебаниям в СОС [21]. Пики в диапазоне $950\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями связей СО и СС [20]. Наиболее интенсивными являются пики с центрами 1096 и 1121 см^{-1} , которые интерпретируются как антисимметричные и симметричные валентные колебания $\nu(\text{СОС})$ в гликозидных связях [21]. В диапазоне $1180\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ пики, сливаясь, формируют широкую полосу, на фоне которой имеются несколько узких пиков в области 1338 , 1380 и 1462 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям в НСС- и НСО-структурах, НСС и НСО и НОС, СОН и НСН [20,21].

Для сульфатной бумаги (рис. 1, *b*) характерно присутствие пика около 1600 см^{-1} , соответствующего ва-

лентным колебаниям двойных связей $\nu(\text{C}=\text{C})$. Наличие данного колебания свидетельствует о содержании в бумаге лигнина, структурным элементом которого является бензольное кольцо [22]. Присутствие лигнина, как правило, минимально в бумаге с высокой степенью белизны, так как в его структуре содержатся группировки, придающие нежелательную окраску целлюлозе и вырабатываемой из нее бумаге. Тем не менее в сульфатной целлюлозе, используемой для различной бумажной продукции, содержание остаточного лигнина может достигать 5% [23].

В более высокочастотной области спектра КРС наблюдается один пик около 2895 см^{-1} , который относится к валентным колебаниям углерод-водород [20–22,24].

ИК спектры исследуемых образцов непораженной бумаги представлены на рис. 2. В высокочастотной области ИК спектров ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) следует отметить присутствие широких пиков, соответствующих валентным колебаниям симметричных и антисимметричных связей кислород-водород ($\nu(\text{ОН})$). Кроме того, к воде относится пик деформационного (ножничного) колебания $\nu(\text{Н-О-Н})$ около 1640 см^{-1} . Область колебаний $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связей $\nu(\text{C-H})$.

У непораженной поражению бумаги колебаниям НСО, НСС, СОС, НСО, НОС, СОН и НСН соответствуют полосы в высокочастотной области ($900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) как на вышеупомянутых спектрах КРС (рис. 1), так и на приведенных спектрах ИК на рис. 2 [21,25].

После инокулирования образцов бумаги грибами и термостатирования в течение месяца на поверхности бумаги обнаружено появление спорового налета и характерных пигментных пятен.

Сравнение ИК спектров непораженной и пораженной грибами области бумаги для образцов хлопковой бумаги с *A. niger* (рис. 1, *a*) и льняной полумассы с *A. sclerotiorum* (рис. 1, *c*) показало, что изменения происходят в области валентных колебаний СН- и ОН-групп. Кроме того, меняется интенсивность пика 1640 см^{-1} , что отчасти связано с ножничными колебаниями воды. Кроме того, данный пик можно отнести к амиду I [24], поскольку одновременно с ним в спектре наблюдается слабо интенсивный пик в области 1547 см^{-1} , который относится к амиду II [24]. Низкая интенсивность пика амид II свидетельствует об относительно небольшом вкладе грибов и соответственно их относительно небольшом количестве. Это можно объяснить условиями эксперимента во влажной камере, при которых гриб испытывает дефицит минеральных питательных веществ.

Наиболее интенсивная полоса в области 2905 см^{-1} позволяет оценить степень кристалличности целлюлозы (основного компонента бумаги) по положению максимума и ширине на полувысоте [26]. При переходе от более кристаллического к более аморфному состоянию наблюдается изменение формы пиков, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп; уменьшение пика

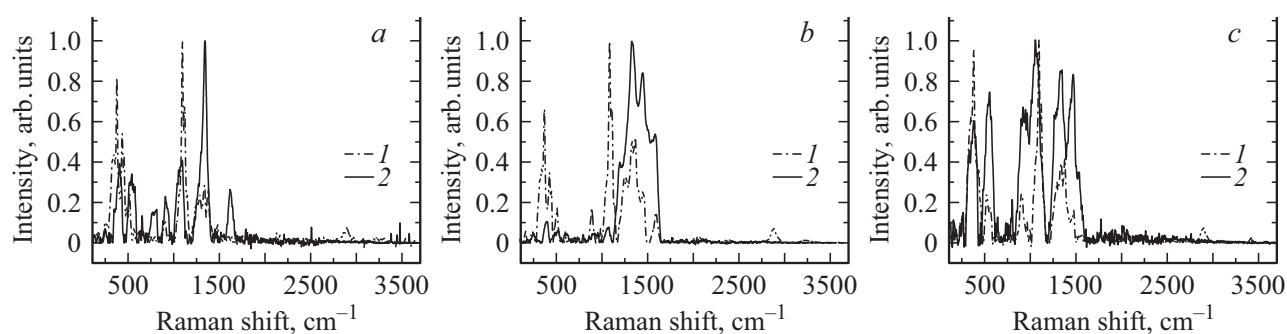


Рис. 1. Спектры КРС после вычитания базовой линии трех образцов, измеренные в пораженной (штрих-пунктирные линии 1) и не пораженной грибом (сплошные линии 2) области: а) 1 — хлопковая бумага, 2 — *A. niger*, б) 1 — сульфатная целлюлоза, 2 — *P. chrysogenum*, в) 1 — льняная полумасса, 2 — *A. sclerotiorum*.

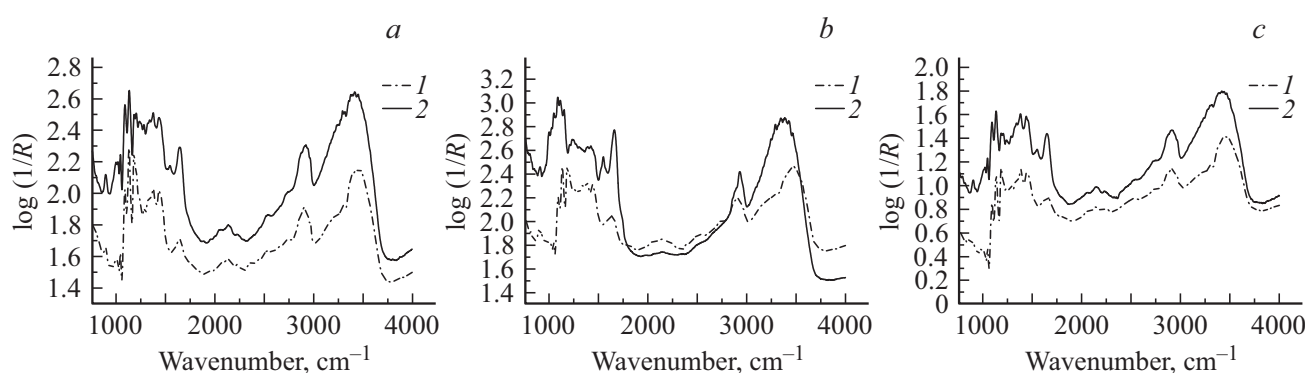


Рис. 2. ИК спектры исходной бумаги (штрих-пунктирные линии 1) и области с поражением (сплошные линии 2): а) 1 — хлопковая бумага, 2 — *A. niger*, б) 1 — сульфатная целлюлоза, 2 — *P. Chrysogenum*, в) 1 — льняная полумасса, 2 — *A. sclerotiorum*.

1435 cm^{-1} (деформационные колебания $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H})$), связываемого со степенью кристалличности; увеличение пика в области 900 cm^{-1} , который относится к валентным колебаниям в $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ β -(1 \rightarrow 4) гликозидных связях и тесно связан с аморфизацией образца [21,26].

Качественно иная ситуация наблюдается для образца сульфатной целлюлозы с *P. chrysogenum* (рис. 2, б). ИК спектр пораженной области довольно сильно отличается от референсного спектра бумаги. В диапазоне $1500-1640\text{ cm}^{-1}$ отчетливо видны пики 1548 и 1658 cm^{-1} , соответствующие амид II и амид I и дополнительный пик в области 1238 cm^{-1} , связанный с амидом III [24,25]. В области валентных колебаний связей $\text{C}-\text{N}$ появляется относительно узкий интенсивный пик 2929 cm^{-1} .

При анализе спектров КРС с пораженных областей бумаги (рис. 3) было обнаружено, что переход от непораженной к пораженной области бумаги сопровождается изменением спектрального состава люминесцентного сигнала.

При анализе различных исторических документов на предмет выявления областей, подвергшихся биологическому поражению, одного лишь критерия изменения фоновой люминесценции недостаточно. Будучи суще-

ственно менее интенсивным, сигнал КРС несет в себе информацию, которая может быть положена в основу оптического критерия характеристики структурных изменений.

Для всех трех полученных спектров с пораженной области бумаги пики в спектрах КРС находятся в области до 1650 cm^{-1} . Положение таких полос в большинстве своем близко к положению полос сахаридов (β -D-glucose и D(+)-dextrose (α -D-glucose) [27–29], которые могут входить в полимерные соединения (хитин) клеточных стенок грибов, являться промежуточными метаболитами грибов или продуктами деструкции бумаги.

В полученных спектрах из пораженных областей диапазон менее 700 cm^{-1} интерпретируется как область скелетных колебаний сахаридов [30], выделяется область скелетных экзоциклических деформационных колебаний сахаридов ($700-500\text{ cm}^{-1}$) и скелетных эндоциклических деформационных колебаний сахаридов (менее 500 cm^{-1}). Таким образом, область скелетных колебаний сахаридов так же, как и пики целлюлозы 1096 и 1121 cm^{-1} валентных колебаний в гликозидных связях, может быть использована при тестировании пораженных участков бумаги. Диапазон $700-950\text{ cm}^{-1}$ интерпретируется как диапазон деформационных колебаний в группах $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{O}-\text{C}=\text{N}$ [30]. Для са-

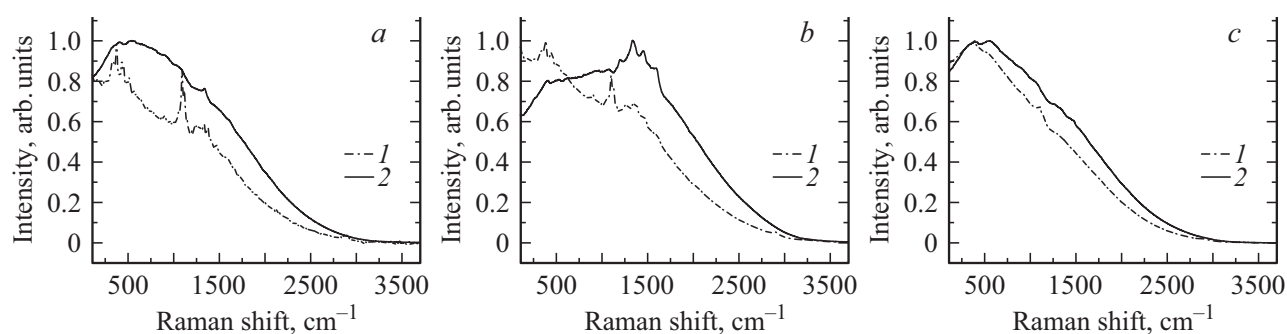


Рис. 3. Пример изменения люминесцентного фона в нормированных спектрах КРС (длина волны возбуждения 785 nm): а) 1 — хлопковая бумага, 2 — *A. niger*, б) 1 — сульфатная целлюлоза, 2 — *P. chrysogenum*, в) 1 — льняная полумасса, 2 — *A. sclerotiorum*.

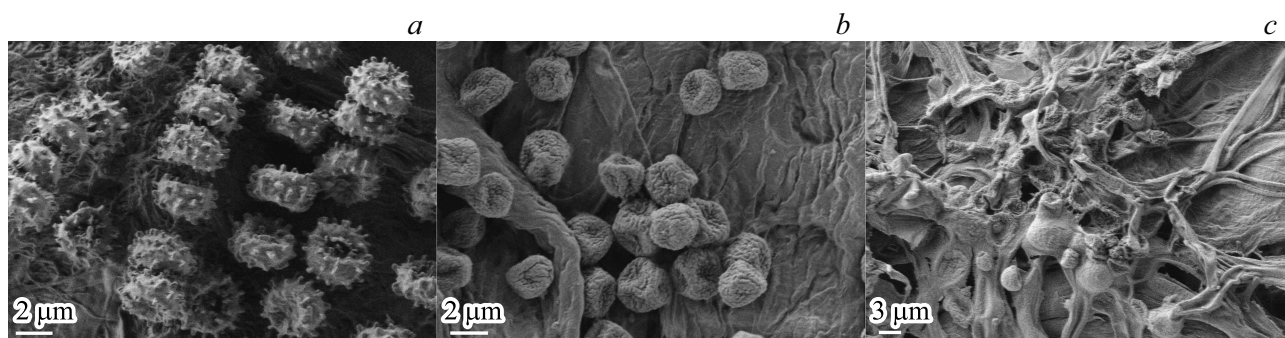


Рис. 4. СЭМ фотографии грибов-колонизаторов на поверхности бумаги: а) *A. niger*, б) *P. chrysogenum*, в) *A. sclerotiorum*.

харидов диапазон $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ связывается с валентными колебаниями в связях $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ и $\nu(\text{C}\text{--}\text{C})$, а диапазон $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ интерпретируется, главным образом, как область деформационных колебаний связей углерод-водород и кислород-водород (например, CH_2 и CH_2OH) [30]. При переходе от области непораженной к области пораженной бумаги отмечается относительный рост интенсивности пиков, что может быть объяснено, с одной стороны, уменьшением числа связей $\text{C}\text{--}\text{O}$ и $\text{C}\text{--}\text{C}$, но в тоже время стабильностью радикалов CH_2 . Уменьшение степени кристалличности для таких стабильных групп сопровождается смещением КРС полос и увеличением их относительной интенсивности.

Следует также отметить, что для образцов хлопковой бумаги с *A. niger* и сульфатной целлюлозы с *P. chrysogenum* наблюдались пики, характерные для валентных колебаний двойных связей $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$. Их происхождение может говорить в пользу наличия также соединений белковой природы, которые могут быть как компонентами клеточной стенки грибов, так и являться экзоферментами, разрушающими целлюлозу (целлюлаза).

Рост мицелия и образование конидий на всех исследованных образцах подтверждается данными, полученными методом СЭМ (рис. 4). Характерная морфология поверхности спор грибов различается: у *A. niger* на

поверхности спор присутствуют характерные шипы, а сами споры ориентированно упорядочены в цепочках, а у *P. chrysogenum* споры расположены неупорядоченно и рельеф их поверхности складчатый. Споры *A. sclerotiorum* наблюдаются в исследуемом препарате в меньшей концентрации. Основываясь на СЭМ-изображениях, представленных на рис. 4, можно также предположить, что стратегии роста у *A. niger* и *A. sclerotiorum* различны: у *A. niger* стратегия роста направлена на быстрое формирование спороношения, а для *A. sclerotiorum* больше характерен мицелиальный рост: гриб охватывает обширную поверхность бумаги, наблюдается радиальный рост из места инокуляции.

Заключение

Применение методов колебательной спектроскопии открывает возможности бесконтактной и точной идентификации областей поражения структуры бумаги грибами-колонизаторами. Исследование методами спектроскопии ИК позволяет идентифицировать начальные стадии грибного поражения по уменьшению степени кристалличности целлюлозы, содержащейся в бумаге. В качестве индикаторного пика при использовании метода ИК спектроскопии на начальной стадии деградации бумаги, заключающемся в аморфизации образца, была

выбрана область около 900 см^{-1} . При дальнейшем повреждении наблюдается увеличение интенсивности пика амид II (примерно 1550 см^{-1}) и изменение спектрального состава в области валентных колебаний связей C–H ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). При использовании метода спектроскопии КРС одним из критериев, позволяющих судить о биодеградации бумаги, является резкое уменьшение пиков 1096 и 1121 см^{-1} , соответствующих гликозидным связям, а также увеличение сигнала в области частот валентных колебаний двойных связей $\nu(\text{C}=\text{C})$ и деформационных связей с участием $\delta(\text{CH}_2)$. Предположительно, это свидетельствует об уменьшении числа мостиковых связей и разрыве водородных связей между волокнами, приводящее к уменьшению степени полимеризации целлюлозы. Следствием такой деградации является увеличение аморфизации бумаги, что может приводить к уменьшению ее прочностных характеристик. Дополнительным индикатором увеличения разупорядоченности структуры являются происходящие изменения в области скелетных колебаний (менее 700 см^{-1}), заключающиеся в уширении и сдвиге пиков, относительно частот этого диапазона для целлюлозы — основы бумажного документа. Полученные данные показывают перспективность методов колебательной спектроскопии в исследовании биоповреждений архивных документов. Данный метод позволяет диагностировать степень поражения целлюлозосодержащего объекта на молекулярном уровне, т.е. через оценку степени кристалличности целлюлозы, а также в перспективе может позволить выявить присутствие метаболитов микроорганизмов и их вклад в процессы биоповреждения.

В дальнейшем исследования с применением оптических методов будут нацелены на изучение динамики процессов биоповреждения бумаги, а также таксономической специфики и роли микроорганизмов в биоповреждении бумаги различных видов.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров „Оптические и лазерные методы исследования вещества“, „Рентгенодифракционные методы исследования“ и междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

- [1] Pinzari F., Pasquariello G., De Mico A. // *Macromolecular Symposia*. 2006. V. 238. N 1. P. 57. doi 10.1002/masy.200650609
- [2] Sequeira S.O., Cabrita E.J., Macedo F.M. // *Restaurator*. 2014. V. 35. N 2. P. 181. doi 10.1515/rest-2014-0005
- [3] Нюкша Ю.П. // Биологическое повреждение бумаги и книг. СПб: Б-ка РАН, 1994. 233 с.
- [4] Тренова Е.С., Великова Т.Д. // *Успехи медицинской микологии*. 2016. Т. 16. С. 87.
- [5] Тренова Е.С., Великова Т.Д. // *Комплексное обследование хранилищ. Методическое пособие*. СПб., 2013. С. 142.
- [6] Zotti M., Ferroni A., Calvini P. // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2008. V. 62. N 2. P. 186. doi 10.1016/j.ibiod.2008.01.005
- [7] Vandenberghe P. // *J. Raman Spectroscopy*. 2004. V. 35. N 8–9. P. 607. doi 10.1002/jrs.1217
- [8] Деркачева О.Ю. // *Фотография. Изображение. Документ*. 2013. В. 4. С. 23–31.
- [9] Деркачева О.Ю., Цыткин Д.О. // *ЖПС*. 2017. Т. 84. № 6. С. 993–999.
- [10] Ybarra G. *Infrared Spectroscopy: Theory, Developments and Applications*. Nova Science Publishers, 2013. P. 519–536.
- [11] Mazzeo R., Baraldi P., Luján R., Fagnano C. // *J. Raman Spectr.* 2004. V. 35. P. 678–685.
- [12] Mazzeo R., Joseph E., Prati S., Millemaggi A. // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 599 N 1. P. 107–117.
- [13] Анохин Ю.А., Добрусина С.А., Лоцманова Е.М., Товбин Б.С. *Контроль состояния документов неразрушающим оптическим методом, Сохранение культурного наследия библиотек, архивов и музеев*. СПб., 2003. С. 192–195.
- [14] Жэун А., Авданина Д. // *Микробиологическое поражение произведений темперной живописи*. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018. 88 с.
- [15] Grishkin V.M., Shigorets S.B., Vlasov D.Yu., Miklashevich E.A., Zhabko A.P., Kovshov A.M., Vlasov A.D. // *Development of Stone Monuments Monitoring System Using Computer Technology. Lecture Notes in Earth System Sciences*. Switzerland: Springer, 2016. P. 415–421. doi 10.1007/978-3-319-24987-2
- [16] Zotti M., Ferroni A., Calvini P. // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2011. V. 65. N 4. P. 569–578. doi 10.1016/j.ibiod.2010.01.011
- [17] Jacob S.M., Raseetha J., Kelkar-Mane V. // *International J. Conservation Sci*. 2017. V. 8. N 4. P. 607.
- [18] Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer J., Michael L. // *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Third edition. Springer, 2007. P. 89–91.
- [19] Everhart T.E., Thornley R.F.M. // *J. Sci. Instrum.* 1960. V. 37. P. 246–248.
- [20] Wiley J.H., Atalla R.H. // *Carbohydrate Research*. 1987. V. 160. P. 113–129.
- [21] Edwards H.G.M., Farwell D.W., Williams A.C. // *Spectrochimica Acta*. 1994. V. 50A. N 4. P. 807–811.
- [22] Agarwal U.P. // *Advances in Lignocellulosics Characterization*. 1999. TAPPI Press. Ch. 9. P. 201–225.
- [23] Гляд В.М., Пономарев Д.А., Политова Н.К. // *Химия растительного сырья*. 2010. № 4. С. 51.
- [24] Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. John Wiley & Sons, 2004. 596 p.
- [25] Huang W.E., Li M., Jarvis R.M., Goodacre R., Banwart S.A. // *Advances in Applied Microbiology* 70. C. 153–186. doi 10.1016/S0065-2164(10)70005-8
- [26] Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2011. V. 45. N 1–2. P. 13–21.
- [27] De Gelder J. // *Raman Spectroscopy as a Tool for Studying Bacterial Cell Compounds*, Diss Ph.D., University Ghent, 2007–2008. 230 p.

- [28] Ghosal S., Macher J.M., Ahmed K. // Environmental Science & Technology. 2012. V. 46. N 11. P. 6088. doi 10.1021/es203782j
- [29] Ruiz-Herrera J. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1967. V. 122. N 1. P. 118. doi 10.1016/0003-9861(67)90130-0
- [30] Mathlouthi M., Koenig J.L. // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1987. V. 44. P. 7–89.