

Исследование совместимости биоцидов и гидрофобизаторов для защиты памятников из камня на открытом воздухе

1. Введение

Уменьшая количество воды, доступной для микроорганизмов, гидрофобизаторы защищают камень от биообрастания. Нужно ли совмещать биоцидную обработку и гидрофобизацию, нужно ли добавлять биоциды в состав консолидантов. Известно, что обработка камня кремнийорганическими и фторорганическими гидрофобизаторами затормаживает его реколонизацию водорослевыми биопленками. Для усиления защитного действия предлагается сочетать гидрофобы с биоцидами. Сочетать биоцидную и гидрофобную обработку можно тремя способами. Биоцид смешивают с гидрофобом, вводят в его состав. Биоцидная обработка может быть проведена до или после нанесения гидрофоба.

Результаты совместного применения гидрофобов и биоцидов противоречивы. Некоторые исследователи сообщают о снижении эффективности гидрофобной обработки из-за взаимодействия гидрофобов с биоцидными веществами [1;2]. Если в качестве биоцида, используются вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами (ПАВ), например, четвертичные аммониевые соли (ЧАС), и они наносятся на поверхность камня до нанесения гидрофоба, то они мешают его полимеризации, в результате уменьшаются гидрофобные свойства продукта [3]. Есть данные, что комбинации гидрофобов с биоцидами не влияют на гидрофобные свойства, как, например, в случае использования гидрофобов на основе силан/силоксановой смеси с последующей обработкой биоцидом – алкилпиридиниевой солью, которая является ПАВ. Отмечается, что эффективность обработки зависела от биовосприимчивости субстрата. Образцы вспененного бетона, имеющего высокомакропористую и шероховатую поверхность, обработанные только гидрофо-

бом или гидрофобом в сочетании с биоцидом, колонизировались микроорганизмами значительно быстрее, чем образцы белого бетона [4].

Были попытки придания гидрофобу биоцидных свойств посредством химического связывания его с биоцидом. Исследовали триметоксисилановое покрытие химически связанное с ЧАС. Были синтезированы двенадцать триметоксисилан функциональных ЧАС. Лабораторные исследования показали антибактериальную и антифунгальную активность этих соединений [5]. К сожалению, нет сведений об их испытании *in situ* и о влиянии модификации гидрофоба на его свойства, или о широком использовании модифицированных гидрофобов в практике реставрации.

Добавление в консолидент на основе этилсиликата (Silires BS OH 100) или в гидрофоб на основе силан/силоксановой смеси (Silires BS 290) биоцидов природного происхождения, таких как капсаицин, зостеревая кислота, цинальдегид и некоторых других, привело к отрицательным результатам в отношении предохранения образцов мрамора от образования биопленок [6; 7].

Результаты по совмещению биоцидной и консервационной обработке камня противоречивы. Большинство исследований проведены в лабораторных условиях, результатов испытаний *in situ* очень мало. В практике отечественной реставрации принято проводить биоцидную обработку перед нанесением гидрофоба. На памятниках из камня рекомендовалось использовать сочетание катамина АБ с гидрофобизатором МСН-7 [8; 9]. Фирма Реммерс рекомендует после биоцидной обработки препаратом ВФА использовать гидрофобизатор. «Для создания эффекта [хранилища действующего вещества] проводят дополнительную обработку гидрофобизирующими составами серии Funcosil».

В качестве биоцидов чаще всего используются ЧАС: ВФА (фирма Реммерс), saratoh (фирма Капарол), катамин АБ (объединение «Бурсинтез»). Все перечисленные биоциды относятся к группе ЧАС, которые являются ПАВ. В качестве биоцидного и очищающего средства используется также перекись

водорода, но это соединение в силу своей летучести не может взаимодействовать с материалами для консервации камня. В качестве защитного покрытия для камня используются разные водоотталкивающие средства (гидрофобы): Funcosil SNL (фирма Реммерс), продукт МСН-7 (алкилсилазан) и другие, которые растворимы в разных органических растворителях или разбавляются водой, как например, гидрофоб фирмы Акеми. Увеличивается ли срок защиты камня от повторного обрастания, при нанесении биоцида перед гидрофобной обработкой, или срок защиты такой же, как при использовании только гидрофоба, оказывает ли биоцид влияние на водоотталкивающие свойства защитного покрытия, это те вопросы, которые были поставлены в начале настоящего исследования.

2. Натурные испытания гидрофобизаторов и биоцидов, используемых в практике реставрации памятников из камня на открытом воздухе

2.1. Подготовка блоков известняка для проведения натурных испытаний

Испытания проходили на двух блоках известняка, расположенных в затененных участках парка вокруг путевого дворца Елизаветы Петровны в Москве, и на образцах известняка из отдела реставрации монументальной скульптуры ГОСНИИР, обработанных биоцидами и защитными покрытиями в лабораторных условиях, а затем помещенных в парковые условия, в которых находятся блоки. Блок №1 – верхняя горизонтальная поверхность с небольшим углом наклона, на которой после расчистки были сделаны тестовые площадки, была почти полностью колонизирована сообществами водорослей, цианобактерий, гетеротрофных микроорганизмов и мхов (рис.1). Блок №2 – верхняя горизонтальная поверхность с небольшим углом наклона, на которой после расчистки были сделаны тестовые площадки, частично колонизирована сообществами водорослей, цианобактерий, гетеротрофных микроорганизмов и мхов (рис.2, рис.4). Образцы известняка - биопленок и признаков развития микроорганизмов нет (рис.3).

Расчистка блока №1 была выполнена с помощью водоструйного аппарата. Через неделю после расчистки была сделана обработка тестовых площадок. Расчистка блока №2 от биообрастателей и поверхностных загрязнений была выполнена 5% раствором синтанола ДС с применением щетинных щеток. Образцы были промыты водой, чтобы удалить последствия распиловки, затем просушены. Поверхность блоков известняка была шероховатой, особенно поверхность блока №1. После расчистки водоструйным аппаратом шероховатость поверхности ещё возросла, так как под напором воды удалялись не только загрязнения, но и часть верхнего слоя камня (рис. 5).



Рисунок 1. Блок №1, находится под кроной дерева, до расчистки



Рисунок 2. Блок №2, находится под кроной дерева, до расчистки



Рисунок 3. Образцы известняка после обработки размещены на блоке №1, который находится в затененных условиях



Рисунок 4. Блок №2 до расчистки, общий вид, справа фрагмент поверхности до расчистки

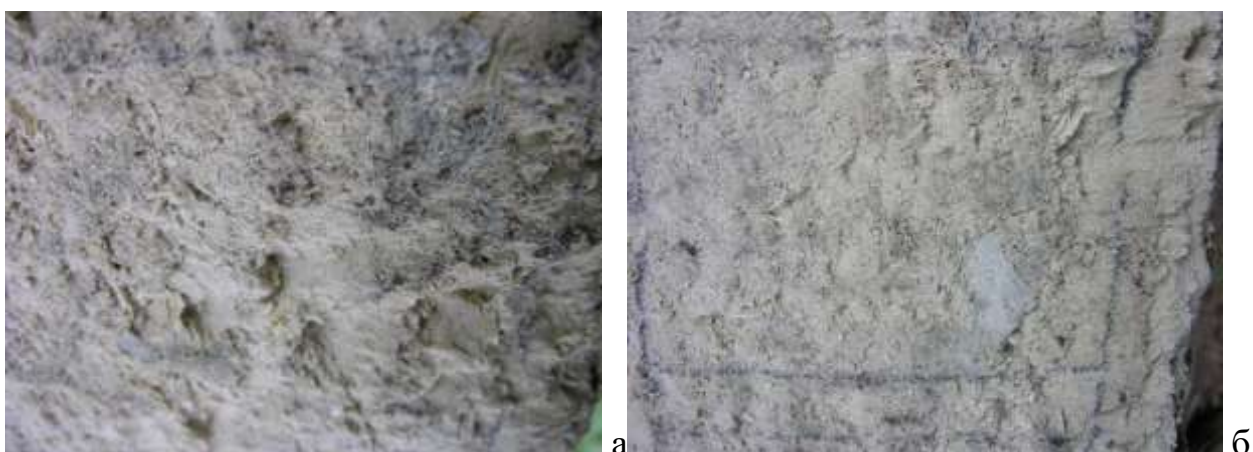


Рисунок 5 а,б. Эродированная поверхность блока №1 после расчистки

После расчистки поверхность блоков была разделена на экспериментальные площадки, размером 10x15 см (рис. 6).



Рисунок 6. Расчистка блока №1 струёй воды под давлением. Поверхность блока разделена на тестовые площадки. Границы тестовых площадок вырублены в камне. Размер одной тестовой площадки 10 x 15 см.

2.2. Биоциды и гидрофобизаторы, выбранные для натуральных испытаний

Для того, чтобы выяснить необходимо ли совмещение биоцидной и гидрофобной обработки, замедляется ли процесс реколонизации камня, когда после биоцидной обработки проводится гидрофобная, были выбраны четыре гидрофобизатора, используемых в практике реставрации: МСН-7 – 2% раствор олигосилазана в толуоле (Редкинский опытный хим. завод), Funcosil SNL– на основе силана/силоксана (низкомолекулярный алкилалкокксилосан) в алифатическом углеводороде, содержание силоксана 7% по массе (фирма Remmers), «каменная пропитка» - видоизмененный олигомер алкилалкокксилосана, разбавляется водой (фирма АКЕМИ), а также гидрофобизатор фирмы Bellinzoni IDEA HP, состав не известен. В качестве биоцидов выбраны

наиболее широко используемые препараты ЧАС: катамин АБ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, «Бурсинтез») 3% водный раствор, капатокс (алкилдиметилбензиламмоний хлорид фирма Caparol) 1,5% водный раствор, ВФА (бензалкониум хлорид фирма Remmers) 1% водный раствор. Степень гидрофобности (смачиваемости) покрытий определяли по времени впитывания капли воды.

2.3. Водопоглощение разновидностей известняков, используемых в натуральных экспериментах

С блока №1, с блока №2 и с кусков известняка, взятых из отдела реставрации монументальной скульптуры, были либо отпилены, либо отколоты образцы для определения водопоглощения. Среднее значение водопоглощения известняка блока №1 – 18,1%, почти в два раза было выше, чем образцов известняка из коллекции – 9,2%. Среднее значение водопоглощения известняка блока №2 – 14,7% было меньше, чем известняка блока №1. Оба блока находятся на открытом воздухе, затенены окружающими деревьями, находятся на одном и том же участке, но степень колонизации блока №2 меньше, чем блока №1, это связано, по-видимому, с разной степенью их водопоглощения.

2.4. Исследование состава биопленок и определение степени контаминации гетеротрофными микроорганизмами блока №1

Состав биопленки на блоке №1 изучали микроскопически и путем выделения микроорганизмов, присутствующих в биопленке на искусственные питательные среды. Для микроскопического исследования скальпелем делали соскобы с поверхности камня, покрытого биопленкой. Из материала проб готовили препараты для микроскопирования, которые изучали с помощью микроскопа Leica DML S2.

Для посевов также с помощью скальпеля с соблюдением правил асептики отбирали пробы с поверхности камня. Для количественного учета колоний образующих единиц (КОЕ) грибов в грамме пробы 10 мг, измельченного

до порошкообразного состояния материала, помещали в колбу со стерильной водой, в которой был добавлен Твин 80. Колбы с пробами встряхивали на качалке 300 об/мин в течение 5 минут. Из колбы брали 0,1 мл жидкости и переносили на дно чашки Петри. Затем в чашку добавляли 15-20 мл расплавленной и охлажденной до 37-40°C агаризированной питательной среды, частицы пробы равномерно распределяли путем вращения чашки с ещё не успевшей застыть средой. Выделение микроорганизмов из каждой пробы проводили на две среды – среда Чапека для выделения микроскопических грибов и среда Чапека с крахмалом со слабощелочным значением рН для выделения актиномицетов и микроскопических грибов. Посевы инкубировали при комнатной температуре. Чашки периодически просматривали, начиная с третьих суток, и отмечали начало развития колоний микроорганизмов. Через шесть и восемь дней проводили учет выросших колоний грибов и других микроорганизмов. Результаты микологического анализа проб представлены в таблице 1 и на рисунках 7,8.

Пробы для количественного определения колоний образующих единиц (КОЕ) грибов и других микроорганизмов были отобраны с участка блока №1, не подвергавшегося расчистке, и с участка, очищенного струёй воды под давлением, через 5 месяцев после обработки. Реколонизация поверхности камня водорослевой биопленкой была хорошо заметна. С поверхности второго камня пробы были взяты с участка без признаков развития фотосинтетиков. Посевы проб были сделаны с целью, чтобы посмотреть насколько быстро восстанавливается численность микроскопических грибов в составе биопленки, и насколько больше численность микроскопических грибов в зоне развития фотосинтетиков, чем вне её.

Известно, что в ассоциациях с водорослями и цианобактериями развивается много гетеротрофных бактерий [4], что подтверждается результатами посевов с камней. Численность микроскопических грибов в составе биопленок высокая, сопоставима с численностью грибов в верхних слоях почвы. Микобиота представлена в основном аэрофильными формами, которые часто

выделяются в результате посева проб воздуха (рис.9). В результате микроскопического исследования в составе биопленки были обнаружены конидии темноокрашенных грибов и небольшие фрагменты мицелия (рис.10).

Таблица 1 — Количество гетеротрофных микроорганизмов в грамме пробы, отобранной с экспериментальных блоков известняка

Участок отбора пробы	КОЕ*/г	
	Среда Чапека	Среда Чапека с крахмалом
1. Контрольный, водорослевый налет до расчистки, блок 1	Г – $1,1 \cdot 10^6$ Fusarium sp., Phoma sp., Cladosporium sp., Alternaria sp., Aureobasidium pullulans	Г – $6,0 \cdot 10^5$ Б > 10^6 Fusarium sp., Phoma sp., Alternaria sp.
2. Через 5 месяцев после водоструйной очистки, блок 1	Г – $2,0 \cdot 10^6$ Fusarium sp., Phoma sp., Cladosporium sp., Mycelia sterilia	Г – $2,0 \cdot 10^5$ Б > 10^6 Fusarium sp., Phoma sp., Mycelia sterilia
3. Без водорослевого налета, блок 2	Г присутствуют	Г – присутствуют Б – $1,9 \cdot 10^6$

*КОЕ – колонии образующие единицы

Показано, что через 5 месяцев после водоструйной очистки на участке, вновь колонизированном фотосинтетиками, численность микроскопических грибов восстанавливается, но она еще ниже численности грибов до расчистки. Количество гетеротрофных микроорганизмов в пробах из зон развития водорослей очень высокое. Без разведения пробы в 100мл стерильной воды подсчитать колонии грибов в чашках было невозможно (рис.7), разведение пробы, описанное в методике посевов, сделало подсчет возможным (рис.8). На поверхности камня, свободной от роста фотосинтезирующих организмов, количество микроскопических грибов намного ниже, чем в пробах с участков, на которых они развиваются (рис.8).



Рисунок 7. Верхний ряд до расчистки, нижний ряд 5 месяцев после расчистки, пробы посеяны без разведения

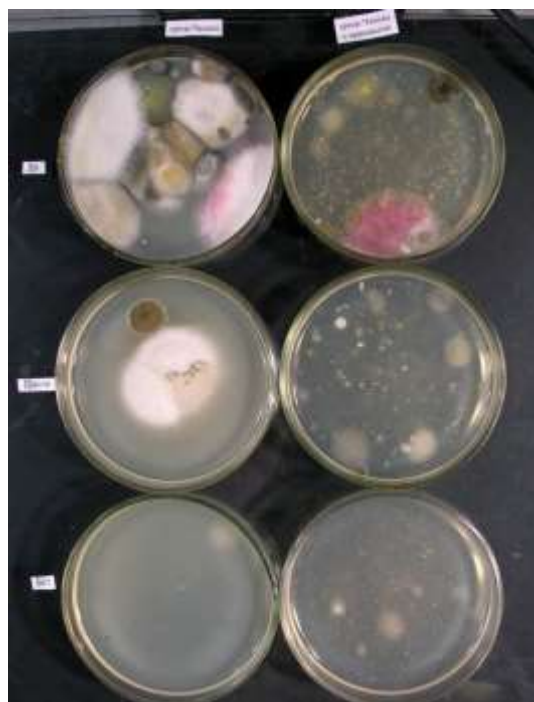


Рисунок 8. Верхний ряд до расчистки, средний ряд 5 месяцев после расчистки, нижний ряд вне зоны развития фотосинтетиков, пробы посеяны с разведением



Рисунок 9. Грибы, выделенные из состава биопленок на поверхности известнякового блока, до расчистки: а) мицелий *Fusarium* sp.; б) серповидные конидии *Fusarium* sp.; в) мицелий *Aureobasidium pullulans*

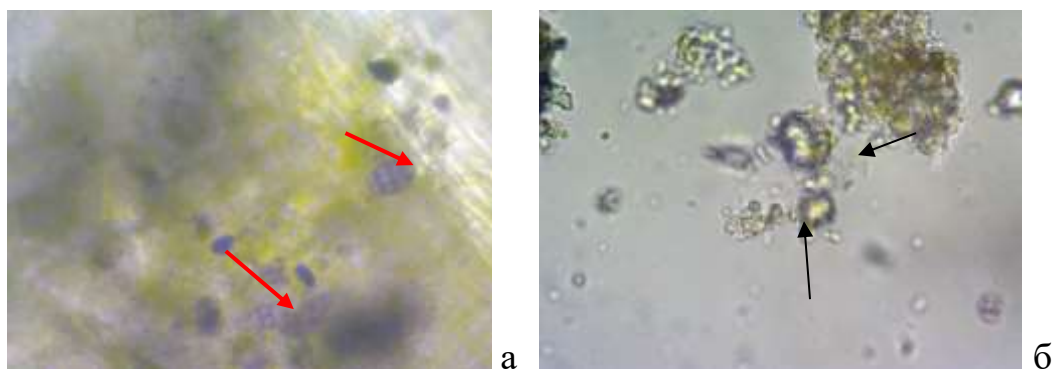


Рисунок 10. Конидии грибов в составе биопленки: а) многоклеточные; б) одноклеточные

В результате микроскопического исследования материала, собранного с поверхности камня до очистки, были обнаружены клетки зеленых одноклеточных *Chlorococcum* sp. и зеленой нитчатой водоросли *Ulothrix* (*Hormidium*) sp. (рис.11), являющиеся представителями экологической группировки наземных водорослей. Для них характерно образование слизистых чехлов, оберток, служащих защитой от высыхания, чрезмерной инсоляции, резких изменений условий окружающей среды. Будучи автотрофными организмами, они обеспечивают пищей гетеротрофных микроорганизмов, селящихся вместе с ними, благодаря образуемым слизистым веществам также защищая их от неблагоприятных условий. Поэтому так много гетеротрофных микроорганизмов в зоне развития сухопутных водорослей.



Рисунок 11. Зеленые водоросли, обнаруженные в составе биопленки: а) *Chlorococcum* sp.; б) *Ulothrix* sp. отдельная нить, вокруг множество клеток микроорганизмов; в) *Ulothrix* sp. множество нитей, фрагментирующийся грибной мицелий, показан стрелкой

2.5. Определение скорости реколонизации блоков и образцов известняка на начальных этапах

Скорость реколонизации на начальных этапах определяли по количеству АТФ (аденозинтрифосфат) в смывах с тестовых площадок, затем визуально путем длительного мониторинга и фотофиксации всех этапов реколонизации.

Для определения АТФ были использованы микролюминометр (модель 3560) фирмы New Horizons Diagnostic Corporation и набор реактивов «Люмтек» для определения общей микробной обсемененности поверхности. Анализ проводился согласно инструкции по применению набора «Люмтек» для определения чистоты поверхностей с высоким уровнем контаминации.

Через неделю после обработки (28.06.2018) экспериментальных площадок на блоке №1 с них были взяты пробы для определения в них количества АТФ. В качестве контроля служили расчищенные две недели назад площадки, которые не обрабатывались. Визуально наблюдаемых признаков реколонизации водорослевыми биопленками как необработанных, так и тем более обработанных биоцидами и гидрофобизаторами площадок не было. Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Содержание АТФ в пробах с тестовых площадок на блоке №1

Участки отбора пробы	Количество АТФ (пикомоль)	Количество клеток на см ²
1	2	3
Расчищенная эродированная поверхность, 15 дней после расчистки (контр. 1)	179,98	8,1x10 ⁵
1. ВФА трехкратная	5,00	2,2x10 ⁴
2. Сараток двукратная	3,09	1,4x10 ⁴
3. Катамин АБ однократная	8,88	4,0x10 ⁴
4. Funcosil SNL однократная	10,26	4,6x10 ⁴
5. АКЕМИ двукратная	18,50	8,3x10 ⁴
6. МСН-7 двукратная	6,19	2,8x10 ⁴
7. ВФА+ Funcosil SNL	7,06	3,2x10 ⁴
8. ВФА+АКЕМИ	-	-

9. ВФА+ МСН-7	-	-
10. расчищенная менее эродированная поверхность, 15 дней после расчистки (контр. 2)	146,74	$6,6 \times 10^5$
11. Саратох+Funcosil SNL	1,46	$6,6 \times 10^3$
12. Саратох+АКЕМИ	3,45	$1,5 \times 10^4$
13. Саратох+МСН-7	3,72	$1,7 \times 10^4$
14. Катамин АБ+ Funcosil SNL	4,02	$1,8 \times 10^4$
15. Катамин АБ+АКЕМИ	2,03	$9,1 \times 10^3$
16. Катамин АБ + МСН-7	3,38	$1,5 \times 10^4$
17. Funcosil SNL двукратная	-	-
18. АКЕМИ однократная	12,3	$5,5 \times 10^4$
19. МСН-7 однократная	7,39	$3,3 \times 10^4$

Проведенное исследование показало, что с помощью измерения количества АТФ можно определить начало реколонизации тестовых площадок, когда еще нет признаков обрастания камня, которые можно заметить невооруженным глазом. В пробах с тестовых площадок, обработанных биоцидами и гидрофобизаторами, наиболее высокий уровень АТФ был обнаружен в пробах с площадок, обработанных АКЕМИ и Funcosil SNL в случае однократной обработки. Эти результаты согласуются с результатами длительного мониторинга, эти площадки стали зарастать одними из первых. Большая разница в количестве АТФ, а, следовательно, и количества клеток микроорганизмов на единицу поверхности между расчищенным и ничем незащищенным камнем и тестовыми площадками связана с тем, что на шероховатой негидрофобизированной поверхности камня задерживается больше поверхностных загрязнений и клеток микроорганизмов. В тоже время с площадок, обработанных только биоцидами, биоциды ещё не успели вымыться.

Рост обрастателей зависит от фактуры камня. Разница в количестве АТФ в пробах с ровной поверхности камня и в пробах с неровной поверхно-

сти с большим количеством углублений была очень большой. Количество пикомолей АТФ в пробах с неровной поверхности было на порядок больше, чем в пробах с гладкой поверхности камня. Это можно объяснить тем, что в углублениях клетки микроорганизмов лучше задерживаются, они хуже промываются дождевой водой, в них вместе с водой попадают клетки микроорганизмов с соседних более гладких участков. Разница в структуре поверхности камня, по-видимому, связана с различиями в плотности известняка на различных участках. Участки с меньшей плотностью камня выветриваются быстрее. Развитие водорослей, наблюдаемое невооруженным глазом, началось в первую очередь в неровностях и углублениях камня.

Через 137 дней после обработки образцов известняка из коллекции отдела реставрации монументальной скульптуры только гидрофобизаторами и теми же гидрофобизаторами, но с предварительной биоцидной обработкой, с них были взяты пробы для определения в них количества АТФ. В качестве контроля служили необработанные участки образцов.

Испытания были начаты в конце лета, 20 августа 2019 года. Через 27 дней пребывания образцов на открытом воздухе (большую часть этого периода погода была сухой) на участках, оставленных необработанными в качестве контрольных, появились признаки сорбции известняком поверхностных загрязнений. Цвет контрольных участков стал заметно отличаться от цвета обработанных участков. Он стал серым вследствие накопления поверхностных загрязнений. Осаждение загрязнений на образцы происходило равномерно, но на необработанных участках загрязнения задерживались лучше, чем на участках, обработанных гидрофобизаторами. Через 48 дней экспонирования стала заметна разница в сорбции поверхностных загрязнений между участками, обработанными Funcosil SNL и участками, обработанными биоцидами и Funcosil SNL. Загрязнений было меньше на участках, обработанных только гидрофобизатором.

Через 56 дней аккумуляция поверхностных загрязнений на необработанных участках стала хорошо заметна. При этом развитие водорослей на

контрольных участках визуально не наблюдалось. Рост водорослей на контрольных участках начался через 89 дней от начала эксперимента. На участках, обработанных гидрофобизаторами или биоцидами, а затем гидрофобизаторами рост водорослей отсутствовал и после 137 дней испытаний. Для оценки степени колонизации тестовых площадок в условиях, когда отсутствуют визуально наблюдаемые признаки развития биообрастателей, с них были взяты пробы для определения в них количества АТФ. Результаты измерений представлены в таблице 3.

Таблица 3 — Содержание АТФ в пробах с образцов из коллекции известняков отдела монументальной скульптуры

Участки отбора пробы	Количество АТФ (пикомоль/мл)	Количество клеток на см ²
Контрольная площадка, образец №1	246,1	1,1x10 ⁶
Контрольная площадка, образец №5	243,7	1,1x10 ⁶
Funcosil SNL , образец №4	42,7	1,9x10 ⁵
Саратокх + Funcosil SNL , образец №5	122,0	5,5x10 ⁵
МСН-7, образец №2	137,7	6,2x10 ⁵
Катамин АБ + МСН-7, образец №1	12,1	5,4x10 ⁴

Наибольшее количество клеток микроорганизмов было обнаружено в пробах с контрольных необработанных площадок. По данным измерения АТФ в пробах участок, обработанный биоцидом (Саратокх) и Funcosil SNL, колонизируется быстрее, чем участок, обработанный только Funcosil SNL. Участок, обработанный биоцидом (катамин АБ) и МСН-7 колонизируется медленнее, чем участок, обработанный только МСН-7. Проведенное исследование показало, что с помощью измерения количества АТФ можно определить начало колонизации тестовых площадок, когда еще нет признаков обрастания камня, которые можно заметить невооруженным глазом.

2.6. Результаты мониторинга тестовых площадок и образцов

2.6.1. Блок №1

Блок известняка, который практически полностью был колонизирован сообществами водорослей, цианобактерий, гетеротрофных микроорганизмов и мхов, был расчищен с помощью водоструйного аппарата (21.06.18). После расчистки блок был разделен на экспериментальные площадки. Экспериментальные площадки были обработаны 28.06.18 только биоцидами: ВFA, Saratoh, катамин АБ (все из группы ЧАС), только гидрофобизаторами: МСН-7, Funcosil SNL, АКЕМІ и биоцидами с последующим нанесением гидрофобизаторов. Учитывая разную концентрацию действующего вещества, обработка ВFA проводилась три раза, обработка Saratoh проводилась два раза, обработка 3% раствором катамина АБ один раз. Обработка только гидрофобизатором фирмы Bellinzoni IDEA HP, биоцидами Saratoh, катамин АБ с последующим нанесением гидрофобизатора была проведена 27.08.18.

Условия для роста биообрастателей на экспериментальном блоке известняка №1 благоприятны: низкий уровень наклона поверхности, высокая затененность, неровная, шероховатая поверхность, высокое значение водопоглощения (18,1%), что указывает на высокую пористость известняка.

Проведен длительный мониторинг тестовых площадок. Результаты мониторинга тестовых площадок представлены на рис.12 и в таблицах 4,5.

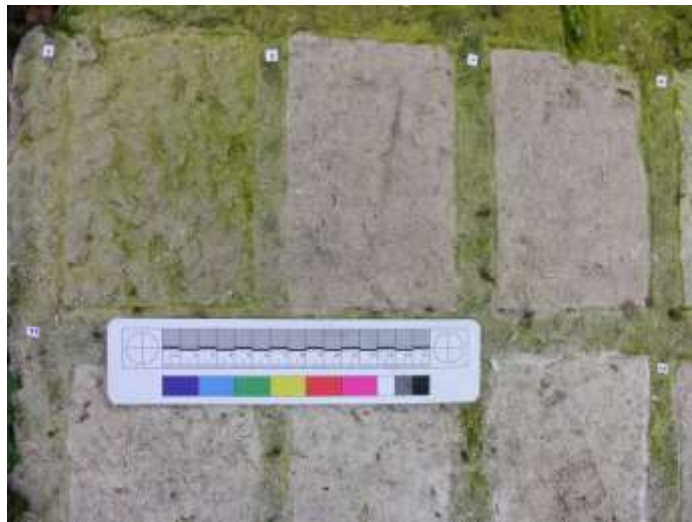




В



Г



Д



Е



Рисунок 12 - Расчищенный блок известняка, разделенный на экспериментальные площадки: а) отсутствие визуально наблюдаемых признаков повторной колонизации, 14 дней после расчистки; б) – реколонизация необработанных участков, 25 дней после расчистки; в) – начало повторной колонизации площадок №1, №7 и №8, 25 дней после обработки, 7 дней задержки роста в сравнении с необработанным камнем; г) – повторная колонизация на площадках №1, №7, №8 и №17, 49 дней после обработки; д) – площадки №1, №2, №3, под ними №11, №12, №13, 49 дней после обработки; е) – площадки, расчищенные и обработанные Bellinzoni, Bellinzoni с капатоксом и катамином АБ, верхний ряд, 20.08.18; ж) – повторная колонизация площадки, обработанной Bellinzoni, 38 дней после обработки.

Таблица 4 — Время, необходимое для возобновления роста водорослей на тестовых площадках, обработанных биоцидами, гидрофобизаторами, гидрофобизаторами в сочетании с биоцидами

Тестовые площадки	дни								
	11	14	22	25	27	36	49	113	143
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. ВФА трехкратная	-	-	-	+-	+				
2. Сараток двукратная	-	-	-	-	-	-	-	+	
3. Катамин АБ однократная	-	-	-	-	-	-	+-	+	
4. FuncosilSNL однократная	-	-	-	+-	+				
5. АКЕМІ двукратная	-	-	-	+-	+				
6. МСН-7 двукратная	-	-	-	-	-	-	-	-	+-
7. ВФА + FuncosilSNL	-	-	-	+-	+				

8. BFA + АКЕМИ	-	-	-	+-	+				
9. BFA+ MCH-7	-	-	-	-	-	-	-	+-	+
11. Саратох+Funcosil SNL	-	-	-	-	-	-	-	+-	+
12. Саратох+АКЕМИ	-	-	-	-	-	-	-	+-	+
13. Саратох +MCH-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14. Катамин АБ+Funcosil SNL	-	-	-	-	-	-	-	+	
15. КатаминАБ +АКЕМИ	-	-	-	-	-	-	-	+	
16. КатаминАБ +MCH-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17. Funcosil SNL двукратная	-	-	-	+-	+-	+-	+-	+	
18. АКЕМИ одно-кратная	-	-	+-	+					
19. MCH-7 одно-кратная	-	-	-	-	-	-	-	-	+-

Таблица 5— Время, необходимое для возобновления роста водорослей на площадках, обработанных гидрофобизатором Bellinzoni и гидрофобизатором Bellinzoni в сочетании с биоцидами

Тестовые площадки	дни				
	7	38	43	113	143
21. Саратох +Bellinzoni	-	-	-	+	
22. Катамин АБ +Bellinzoni	-	-	-	+	
23. Bellinzoni	-	+-	+		

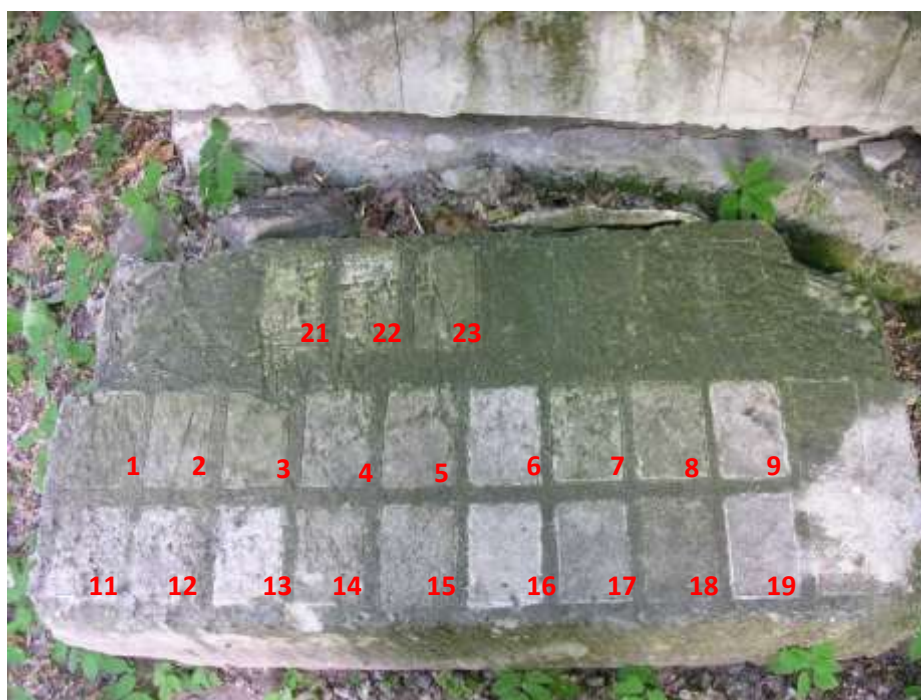
В первую очередь возобновление водорослевой биопленки произошло на площадках, обработанных BFA, однократно Funcosil SNL, однократно и двукратно АКЕМИ, BFA+Funcosil SNL, BFA+АКЕМИ. Саратох и Катамин АБ задерживали процесс реколонизации на более длительный срок, чем BFA, который только на 7 дней задержал визуальное наблюдаемое появление биопленки в сравнении с расчищенной и необработанной поверхностью блока.

Длительность защитного действия продуктов для консервации камня была связана со степенью их гидрофобности. Проверка гидрофобности через сутки после обработки показала, время впитывания капли воды на площадке, обработанной МСН-7, составило 300 секунд, на площадке, обработанной Funcosil SNL – 130-180 секунд. На площадке, обработанной АКЕМИ - 20-30 секунд. Площадки, обработанные АКЕМИ, в том числе и с биоцидами заросли первыми. Спустя два месяца МСН-7 и FuncosilSNL сохраняли гидрофобный эффект. Противоречат этим данным результаты, полученные для гидрофобизатора Bellinzoni IDEA HP. Первоначальный гидрофобный эффект его был высоким, но площадка, обработанная им без биоцидов, заросла практически с той же скоростью, что площадка, однократно обработанная Funcosil SNL без биоцидов.

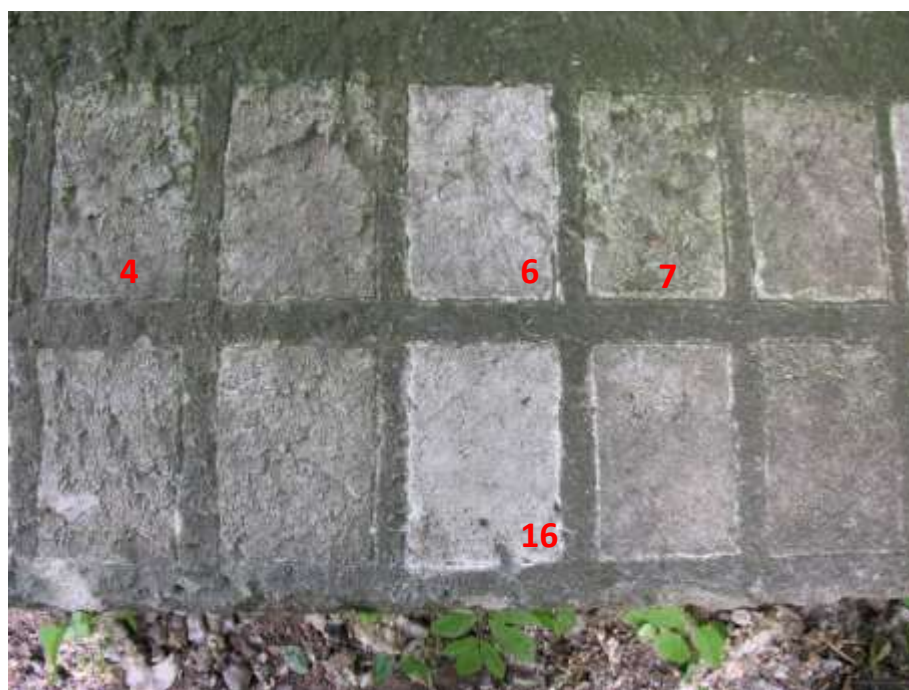
В результате более чем 4,5 месячного испытания было показано, что использование биоцидов на основе ЧАС не оказывает влияния на защитные свойства гидрофобизатора МСН-7. Лишь применение ВФА немного снижало защитное действие МСН-7, но эта площадка отличалась особенно выщербленной поверхностью. Обработка катамином АБ и Caratoh перед нанесением гидрофобизатора АКЕМИ («каменная пропитка») и Bellinzoni увеличивала срок защитного действия. Обработка катамином АБ и Caratoh перед нанесением гидрофобизатора Funcosil SNL не оказывала влияния на срок защитного действия. Использование ВФА снижало срок защитного действия гидрофобизатора Funcosil SNL. Наблюдения были возобновлены весной следующего года.

Мониторинг белокаменного блока №1 через год после обработки подтвердил результаты 4,5 месячного наблюдения. В сравнении с другими гидрофобизаторами камень от повторного обрастания лучше защищает МСН-7 (рис.13). При этом даже однократная обработка обеспечивает высокий уровень защиты. Обработка камня проводилась 3% раствором МСН-7 в толуоле. Известно, что наибольший показатель водонепроницаемости имеют поверхности, обработанные органорастворимыми гидрофобизаторами. Через год

гидрофобный эффект поверхности площадок, обработанных МСН-7, сохранился в пределах 300 секунд, фоновые значения гидрофобности для камня, покрытого пленкой биообрастателей, были в пределах 120-150 секунд.



а



б

Рисунок 13. Площадки через год после обработки: а) площадка 4 - Funcosil SNL, один раз; площадка 5 – Akemi, два раза; площадка 6 – МСМ-7, 2 раза; площадка 7 – BFA + Funcosil SNL; площадка 8 – BFA + Akemi; площадка 9 – BFA + МСН-7; площадка 11 - Saratoh + Funcosil SNL; площадка 12 - Saratoh + Akemi; площадка 13 – Saratoh + МСН-7; площадка 14 – катамин АБ + Funcosil SNL; площадка 15 – катамин АБ + Akemi; площадка 16 – катамин АБ + МСН-7; площадка 17 – Funcosil SNL, 2 раза; площадка 18 – Akemi, 1 раз; площадка 19 – МСМ-7, 1 раз; площадка 21 - Saratoh + Bellinzoni; площадка 22 - Катамин АБ + Bellinzoni; площадка 23 – Bellinzoni; б) площадки 6 и 16 более детально, площадка 7 заросла сильнее, чем площадка 4.

Через год из 23 тестовых площадок визуально наблюдаемого развития водорослевых биопленок не было на площадках, которые были обработаны только МСН-7, и которые перед нанесением МСН-7 были обработаны биоцидами. На площадках, обработанных Fungosil SNL и АКЕМИ однократно, наблюдалось развитие биопленок, площадки, обработанные этими гидрофобизаторами дважды, были почти свободными от развития биопленок, например, площадка 4 (Fungosil SNL, один раз) и площадка 17 (Fungosil SNL, два раза).

Через 2 года и 2 месяца после обработки отличались от контрольных, ничем не обработанных участков камня следующие тестовые площадки: площадка 6 – МСН-7, два раза, площадка 9 – ВФА + МСН-7, площадка 19 – МСН-7, один раз (рис.14). В меньшей степени отличались от контрольных участков площадка 5 – АКЕМИ, два раза, площадка 13 – Саратокс + МСН-7, площадка 16 катамин АБ + МСН-7 и площадка 17 –Fungosil SNL, два раза (рис.14). Остальные площадки либо не отличались от незащищенного камня (площадки, обработанные только биоцидами), либо отличались незначительно.



Рисунок 14. Блок №1. Площадки через 2 года и 2 месяца после обработки: площадка 5 - Акемі, два раза; площадка 6 – МСМ-7, 2 раза; площадка 9 – ВФА + МСН-7; 13 – Саратокс + МСН-7; площадка 16 – катамин АБ + МСН-7; 19 – МСМ-7, 1 раз

Хотя часть тестовых площадок через два года натуральных испытаний отличалась от окружающего их зеленого фона, цвет их за время испытаний изменился, они значительно потемнели. Смачивание каплей воды потемневшей поверхности тестовой площадки (рис.15) показало, что развитие биопленок на этих тестовых участках началось. Эти тестовые площадки частично сохранили гидрофобность, поэтому условия для формирования биопленок на них отличаются от необработанного камня.



Рисунок 15. Площадка 17 (Funcosil SNL, 2 раза). Выделен участок, смоченный водой. Граница площадки показана стрелкой.

2.6.2. Блок №2

Блок №2 - был частично покрыт биопленкой и мхами. Расчистка блока №2 от биообразателей и поверхностных загрязнений была выполнена раствором синтанола с применением щетинных щеток. После расчистки на блоке №2 были сделаны тестовые площадки,

Условия для роста биообрастателей на экспериментальном блоке известняка №2 благоприятны: низкий уровень наклона поверхности, высокая затененность, но они менее благоприятны, чем на блоке №1, менее выветренная поверхность, меньше значение водопоглощения (14,7%) камня.

Для обработки камня использовали гидрофобизаторы и биоциды, которые показали лучшие результаты в ходе ранее проведенных натуральных испытаний. Гидрофобизаторы: МСН-7 и Funcosil SNL, биоцидные препараты: Саратокх (1,5%) и катамин АБ (3%). Поверхность камня защищали гидрофобизаторами без предварительной биоцидной обработки и после её проведения. При использовании биоцидного препарата Саратокх и гидрофобизаторов обработка была двукратной (рис.16). За тестовыми площадками велось наблюдение. Через 38 дней визуально наблюдаемая биопленка появилась на расчищенном и ничем незащищенном камне. Рост водорослей сначала наблюдался только в углублениях и трещинах, спустя 70 дней вся поверхность камня вокруг тестовых площадок была покрыта водорослевым налетом (рис.17). Через 70 дней признаки реколонизации водорослевой биопленкой появились на площадке 2 (Funcosil SNL, 2 раза) (рис.17).



Рисунок 16. Тестовые площадки, обработка сделана 27.08.19; 1 – МСН 7; 2 – Funcosil SNL; 3 – кат. АБ+ МСН 7; 4 - Саратокх+ МСН 7; 5 – кат. АБ+ Funcosil SNL; 6 - Саратокх+ Funcosil SNL



Рисунок 17. Тестовые площадки через 70 дней экспонирования на открытом воздухе в тени дерева. Рост водорослей возобновился на необработанном камне вокруг тестовых площадок. Площадка 2, обработанная Funcosil SNL отличается по цвету от остальных площадок 4.11.19

Зимой клетки водорослей, цианобактерий и гетеротрофных микроорганизмов в составе водорослевых биопленок находятся в состоянии анабиоза, при этом окраска их становится более тусклой (рис.18). Затем при положительных температурах они вновь становятся метаболически активными, развитие биопленок возобновляется. Вначале июня (11.06.20) помимо площадки 2 были реколонизированы площадки 5 и 6, предварительно обработанные



Рисунок 18. Тестовые площадки через 176 дней натуральных испытаний, 19.02.20



Рисунок 19. Тестовые площадки через 318 дня натуральных испытаний, 10.07.20



Рисунок 20. Тестовые площадки через 381 день натуральных испытаний, 11.09.20, немного больше года

катамином АБ или Сараток затем Funcosil SNL. Слабые признаки реколонизации появились на площадке 4, обработанной Сараток затем МСН-7. В конце июня (22.06.20) слабые признаки реколонизации появились и на площадке 3, обработанной катамином АБ затем МСН-7. Через 10 месяцев испытаний и через год визуально наблюдаемых признаков реколонизации не было на площадке 1 (МСН-7, 2 раза) (рис.19,20). В меньшей степени чем остальные, была колонизирована площадка 3 (кат. АБ+ МСН 7) (рис.20). На этом блоке известняка, также как и на блоке №1 МСН-7 обеспечивал более длительную защиту, чем Funcosil SNL. Предварительная обработка поверхности биоцидами катамин АБ и Сараток снижала длительность защитного действия МСН-7. Через 10 месяцев испытаний площадки, предварительно обработанные биоцидами, не отличались от площадки, обработанной только Funcosil SNL.

2.6.3. Образцы

Образцы известняка из коллекции отдела реставрации монументальной скульптуры, значение водопоглощения 9,2%, в два раза меньше чем водопоглощение блока №1. Они имели форму вытянутых параллелепипедов. Верхняя поверхность образцов была поделена на три части. Средняя часть ничем

не обрабатывалась, контрольный участок. Верхняя часть обрабатывалась гидрофобизатором (дважды), нижняя часть - биоцидным составом (дважды), а потом после полного высыхания гидрофобизатором (дважды). Подготовлено было 6 образцов:

№1 – верхняя часть МСН, нижняя часть катамин АБ + МСН-7,

№2 - верхняя часть МСН, нижняя часть Сараток + МСН-7,

№4 - верхняя часть Funcosil SNL, нижняя часть катамин АБ + Funcosil SNL,

№5 - верхняя часть Funcosil SNL, нижняя часть Сараток + Funcosil SNL,

№7 – верхняя часть АКЕМИ, нижняя часть катамин АБ + АКЕМИ,

№8 верхняя часть АКЕМИ, нижняя часть Сараток + АКЕМИ.

В отличие от блоков известняка №1 и №2 обработка 3% раствором катамина АБ проводилась дважды. После обработки они были размещены на блоке №1 (рис.21). Через 27 дней пребывания образцов на открытом воздухе (большую часть этого периода погода была сухой) на участках, оставленных необработанными в качестве контрольных, появились признаки сорбции известняком поверхностных загрязнений (рис.22). Цвет контрольных участков стал заметно отличаться от цвета обработанных участков. Он стал серым вследствие накопления поверхностных загрязнений. Осаждение загрязнений на образцы происходило равномерно, но на необработанных участках загрязнения задерживались лучше, чем на участках, обработанных гидрофобизаторами. Через 48 дней экспонирования стала заметна разница в сорбции поверхностных загрязнений между участками, обработанными Funcosil SNL и участками, обработанными биоцидами и Funcosil SNL (рис.23). Через 56 дней аккумуляция поверхностных загрязнений на необработанных участках стала хорошо заметна. При этом развитие водорослей на контрольных участках визуально не наблюдалось. На боковых поверхностях параллелепипедов рост водорослей начался раньше, чем на контрольных участках через 82 дня

(рис.24). Через 89 дней на контрольных участках появились водорослевые налеты (рис.25).

На участках, обработанных гидрофобизаторами или биоцидами, а затем гидрофобизаторами рост водорослей отсутствовал и после 137 дней испытаний. Для оценки степени колонизации тестовых площадок в условиях, когда отсутствуют визуально наблюдаемые признаки развития биообрастателей, с них были взяты пробы для определения в них количества АТФ. Результаты представлены в таблице 6.

Наибольшее количество клеток микроорганизмов было обнаружено в пробах с контрольных необработанных площадок. По данным измерения АТФ в пробах участок, обработанный биоцидом (Caratox) и Funcosil SNL, колонизируется быстрее, чем участок, обработанный только Funcosil SNL. Участок, обработанный биоцидом (катамин АБ) и МСН-7 колонизируется медленнее, чем участок, обработанный только МСН-7.



Рисунок 21. Образцы известняка после обработки размещены на экспериментальном блоке, который находится в затененных условиях. 20.08.19



Рисунок 22. Образцы известняка через 27 дней экспонирования на открытом воздухе. Сорбция поверхностных загрязнений заметна на необработанных участках камня (центральные). 17.09.19



Рисунок 23. Образцы известняка через 48 дней экспонирования на открытом воздухе. Сорбция поверхностных загрязнений на необработанных участках стала заметнее. На нижней части образца 4 (катамин АБ + Funcosil SNL) и образца 5 (Сараток + Funcosil SNL) загрязнений больше, чем на верхних частях, обработанных только Funcosil SNL. 8.10.19



Рисунок 24. Образцы известняка через 82 дня экспонирования на открытом воздухе. На боковой поверхности, увлажняемой за счет отражения падающих дождевых струй, начался рост визуально наблюдаемых водорослевых биопленок. 10.11.19



Рисунок 25. Образцы известняка через 89 дня экспонирования на открытом воздухе. На необработанных участках начался рост визуально наблюдаемых водорослевых биопленок. 19.11.19

В процессе мониторинга образцов, испытания которых в условиях натурального эксперимента были начаты 20 августа 2019 года, было установлено, что поверхностные загрязнения аккумулируются в некоторых случаях сильнее на участках, обработанных биоцидами и гидрофобизатором, чем на участках, обработанных только гидрофобизатором. Возникло предположение, что это связано с изменением гидрофобности покрытий, возможно, вследствие использования сочетания биоцида и гидрофобизатора, возможно

вследствие процессов разрушения покрытия в результате атмосферных воздействий. Через 147 дней гидрофобность покрытий оценивали, сравнивая время впитывания капли. На всех контрольных необработанных участках к моменту проведения испытаний развивались водоросли, на всех обработанных участках развитие водорослей не наблюдалось. Среднее значение время впитывания трех капель представлено в таблице №6.

Таблица №6 - Гидрофобность покрытий, 147 дней пребывания образцов на открытом воздухе

Тестируемые участки	Время впитывания капли
Контроль, необработанный камень	35 сек.
МСН-7, образец №1	142 мин.
МСН-7, образец №2	177 мин.
Кат. АБ + МСН-7, образец №1	140 мин.
Сараток + МСН-7, образец №2	155 мин.
Funcosil SNL , образец №4	280 мин.
Funcosil SNL , образец №5	300 мин.
Катамин АБ + Funcosil SNL , образец №4	1 мин. 18 сек.
Сараток + Funcosil SNL , образец №5	1 мин. 17 сек.
АКЕМИ, образец №7	131 мин.
АКЕМИ, образец №8	146 мин.
Катамин АБ + АКЕМИ, образец №7	20 мин.
Сараток + АКЕМИ, образец №8	41 мин.

Наиболее высокую степень гидрофобности показал Funcosil SNL , затем МСН-7, гидрофобность АКЕМИ была ниже. Использование биоцидов перед нанесением Funcosil SNL привело к значительному снижению водоотталкивающих свойств Funcosil SNL, почти до полной их потери. Значения гидрофобности на этих участках незначительно отличаются от контрольных, что также подтверждается данными мониторинга по накоплению поверхностных

загрязнений и определению количества АТФ в пробах. Отмечается также снижение водоотталкивающих свойств препарата АКЕМИ при использовании биоцидов класса ЧАС перед его нанесением. В тоже время использование биоцидов не влияло на гидрофобность МСН-7. Возможно, это связано с разными растворителями, используемыми для этих препаратов: толуол для МСН-7, уайт-спирит для Funcosil SNL (органорастворимые гидрофобизаторы). АКЕМИ «каменная пропитка» - видоизмененный олигомер алкилалкоксилосана, разбавляется водой. ЧАС растворяются в воде и некоторые ЧАС в уайт-спирите, например, алкилтриметиламмоний хлорид. В результате в процессе нанесения возможно взаимодействие ПАВ с гидрофобизатором, приводящее к снижению гидрофобного эффекта, как в случае катамина АБ или Caratoh и Funcosil SNL. Поскольку АКЕМИ является дисперсией, в отличие от других использованных гидрофобизаторов, наличие ЧАС на поверхности камня оказало влияние на процесс его полимеризации, но не такое значительное, как в случае ЧАС и Funcosil SNL.

Продолжившиеся натурные испытания подтвердили результаты, полученные в начальной стадии испытаний с помощью биOLUMИнесцентного анализа и результаты определения гидрофобности покрытий. Выявлена несовместимость использования ЧАС (катамина АБ, Caratoh) и гидрофобизатора Funcosil SNL, поскольку их использование приводит к очень значительному снижению его гидрофобных свойств. Это было установлено не только по времени впитывания капель воды, но и по и быстрому накоплению поверхностных загрязнений на этих участках. Участки, обработанные биоцидами и Funcosil SNL, через 9 месяцев почти не отличались от контрольных. На участках, обработанных только Funcosil SNL, визуально наблюдаемого развития водорослевых биопленок не было (рис.26). Использование ЧАС не влияло на гидрофобные свойства МСН-7. Защита участков, обработанных только МСН-7, была на уровне участков, предварительно обработанных биоцидами. Показано, что водоотталкивающие препараты, пока сохраняются их гидрофобные свойства, обеспечивают защиту от развития водорослевых

био пленок. ЧАС повлияли на водоотталкивающие свойства гидрофобизатора АКЕМИ, но не столь существенно, как в случае с Funcosil SNL. На участках образцов, обработанных предварительно биоцидами, а затем АКЕМИ только началось развитие визуально наблюдаемых водорослевых био пленок.



Рисунок 26. Образцы известняка через 9 месяцев и 21 день экспонирования на открытом воздухе. Водорослевая био пленка мало отличающаяся от контрольных участках на нижней половине образца 4, катамин АБ + Funcosil SNL и образца 5, Сараток + Funcosil SNL. Начало колонизации нижней части образца 7, катамин АБ+АКЕМИ и образца 8, Сараток+АКЕМИ.
11.06.20

3. Заключение

1. Проведен длительный мониторинг защитного действия трех органорастворимых и одного водоразбавляемого гидрофобизатора на известняках с разной степенью водопоглощения. Гидрофобизаторами обрабатывали выветренный известняк и образцы не выветренного известняка. Испытания проводились в условиях, благоприятных для развития водорослевых био пленок. Эффективность защитного действия оценивалась на разных этапах колонизации тестовых площадок и образцов.

2. Скорость колонизации тестовых площадок зависела от фактуры камня. На первых этапах колонизации разница в количестве АТФ в пробах с относительно ровной поверхности и в пробах с поверхности с углублениями

была большой. Позднее это нашло подтверждение в ходе мониторинга тестовых площадок, развитие водорослей, наблюдаемое невооруженным глазом, начиналось в первую очередь в неровностях и углублениях камня. Это связано с тем, что в углублениях клетки микроорганизмов лучше задерживаются, они хуже промываются дождевой водой, в них вместе с водой попадают клетки микроорганизмов с соседних более гладких участков.

3. Длительность защитного действия гидрофобизатора зависела от степени водопоглощения обрабатываемого известняка. Funcosil SNL длительнее защищал известняк с небольшим водопоглощением, чем известняк с большим водопоглощением. На блоках выветренного известняка МСН-7 превосходил все другие испытанные гидрофобизаторы. Он был эффективен даже при однократной обработке. Образцы известняка с низким водопоглощением МСН-7 защищал на уровне Funcosil SNL.

4. Исследована совместимость биоцидов и гидрофобизаторов, используемых для защиты камня. Использование биоцидов из класса ЧАС либо не оказывало влияние на защитные свойства гидрофобизаторов, либо снижало срок защитного действия. Снижение срока защитного действия было определено не только по скорости реколонизации тестовых площадок и образцов водорослевыми биопленками, но и путем измерения время впитывания воды, и по скорости сорбции поверхностных загрязнений. На участках, обработанных каминном АБ, Sapatox и Funcosil SNL она была выше, чем на участках, обработанных только Funcosil SNL, она была близка к контрольным участкам. Обработка ПАВ снижала гидрофобный эффект Funcosil SNL.

5. Степень воздействия, которое оказывала биоцидная обработка перед нанесением гидрофобизатора, зависела от растворителя в случае органорастворимых гидрофобизаторов и от степени выветренности известняка. Растворителем для Funcosil SNL служит уайт-спирит, для МСН-7 - толуол. Если при нанесении гидрофобизатора происходит растворение предварительно нанесенного биоцида, обладающего поверхностно-активными свойствами, это препятствует процессу его полимеризации. Некоторые ЧАС растворяют-

ся в алифатических углеводородах, к которым относится уайт-спирит, в толуоле они не растворимы, поэтому обработка ЧАС не влияла на длительность защитного действия МСН-7. На сильно выветренном блоке известняка обработка катамином АБ, Caratox или ВФА немного снижала защитные свойства Funcosil SNL, на образцах не выветренного известняка наблюдалась полная несовместимость катамина АБ или Caratox с этим гидрофобизатором. Возможно, это связано с более глубоким проникновением биоцидов в выветренный известняк и их распределением в нем, вследствие этого при растворении их в растворителе гидрофобизатора не достигается концентрация, препятствующая процессу полимеризации.

6. При использовании принятой в настоящее время методики реставрации мраморной скульптуры, находящейся на открытом воздухе, возобновление роста биообрастателей происходит меньше, чем через год экспонирования на открытом воздухе в тени деревьев, если отсутствует текущий уход. Для его предупреждения необходим регулярный уход за памятниками из камня на открытом воздухе и за деревьями и кустарниками рядом с ними. Необходимо промывать поверхность от загрязнений нейтральным ПАВ. По результатам осмотра возобновлять консервационное покрытие.

7. Не следует совмещать распространенную биоцидную обработку биоцидами из класса ЧАС и гидрофобизацию известняка, так как усиления защитного действия не наблюдается, а в некоторых случаях происходит снижение защитных свойств гидрофобизатора. На выветренном пористом известняке надо возобновлять защитное покрытие быстрее, чем на плотном не выветренном известняке, особенно, если для защиты используется Funcosil SNL.

Список использованных источников

1. Nugari, M. P., Salvadori, O. Biocides and Treatment of Stone: Limitations and Future Prospects // In Proceedings of Art, Biology and Conservation: Biodegradation of Works of Art –New-York, USA – 2003. –P.519–535.

2. Moreau, C., Verges-Belmin, V., Leroux, L., Oriol, G., Fronteau, G., Barbin, V. Water-Repellent and Biocide Treatments: Assessment of the Potential Combinations // *J. Cult. Heritage* – 2008. – 9(4), – P.394–400.

3. Malagodi, M., Nugari, M. P., Altieri, A., Lonati, G. Effects of Combined Application of Biocides and Protectives on Marble // *In 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, –Venice –2000 – P.225–233.*

4. De Muynck, W., Maury Ramirez, A., de Belie, N., Verstraete, W. Evaluation of Strategies to Prevent Algal Fouling on White Architectural and Cellular Concrete // *Int. Biodeteriorat. Biodegradat.* – 2009. – 63, – P.679–689.

5. Majumdar, P., Lee, E., Gubbins, N., Christianson, D. A., Stafslie, S. J., Daniels, J., VanderWal, L., J., B., Chisholm, B. J. Combinatorial Materials Research Applied to the Development of New Surface Coatings XIII: An Investigation of Polysiloxane Antimicrobial Coatings Containing Tethered Quaternary Ammonium Salt Groups // *J. Comb. Chem.* – 2009. – 11(6), – P.1115–1127.

6. Cuzman, O. A., Camaiti, M., Sacchi, B., Tiano, P. Natural Antibiofouling Agents as New Control Method for Phototrophic Biofilms Dwelling on Monumental Stone Surfaces // *Int. J. Conserv. Sci.* –2011. – 2 (1),–P. 3–16.

7. Cuzman, O. A., Tiano, P., Ventura, S. New Control Methods against Biofilms' Formation on the Monumental Stones // *In 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone; ed. by Lukaszewicz, J. W., Niemcewicz, P. / Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika: Torun, Poland, – 2008 – P. 837–846.*

8. Rebricova N.L., Ageeva E.N. An evaluation of biocide treatments on the rock art of Baical // *Methods of Evaluation Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments. ICCROM International Colloquium. Rome, – 1995. – P. 69-74.*

9. Агеева Э.Н., Ребрикова Н.Л., Кочанович А.В. Опыт консервации памятников наскального искусства Сибири // *Памятники наскального искусства Центральной Азии. Общественное участие, менеджмент, консервация, документация.*– Алматы.– 2004– С.116-122.