

**РАСТИТЕЛЬНЫЕ БИОЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
БИБЛИОТЕЧНЫХ ФОНДОВ**

Л.В. Ревазова, А.О. Саакян, Г.А. Элиазян, Дж.Г. Абрамян

*/Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци,
Институт древних рукописей им. М. Маштоца (Матенадаран),
Ереванский государственный университет/
375025 Ереван, ул. Корюна, 2*

Ключевые слова: грибы-деструкторы, консерванты, эфирные масла, терпеноиды, отгонные воды

Грибная коррозия древних пергаментных рукописей, рукописных книг и документов наносит огромный ущерб сокровищам мировой культуры, хранящимся в библиотечных фондах, музеях, архивах всего мира, в частности в Институте древних рукописей им. М. Маштоца (Матенадаран), хранилищах рукописей и музеях Эчмиадзина, библиотечных архивах.

Микроскопические грибы-деструкторы загрязняют и разрушают текстуру пергамента и бумаги, вплоть до полной их утилизации. Кроме того, патогенные грибы представляют опасность для здоровья сотрудников библиотечных фондов, приводя к грибковым поражениям кожи рук, ногтевого ложа, а также верхних дыхательных путей [8].

В настоящее время весьма актуальным является вопрос разработки мер борьбы и профилактики биоповреждений такого рода, так как средства, применяемые на практике (формалин, тимол) из-за резкого, раздражающего слизистые оболочки глаз и носоглотки запаха, создают неудобства для работы. Формалин поражает также центральную нервную систему, вызывает воспаление кожи. Среди грибов-деструкторов обнаружены виды, обладающие высокой устойчивостью к антисептикам. С пораженных микромицетами документов хранилищ, расположенных в географических регионах с различными экологическими условиями, выделены изоляты грибов, относящихся к 118 видам из 29 родов [9].

С целью расширения ассортимента фунгицидных и консервирующих веществ, применяемых при обработке древних рукописей, документов и книг в процессе их лечения и для профилактики биоповреждений, нами совместно с отделом реставрации и гигиены Матенадарана и кафедрой ботаники ЕрГУ проведены исследования по изучению растительных препаратов из представителей флоры Армении для выявления их биоцидной активности и возможности применения на практике.

Материал и методы

Растительные биоциды получены из надземных частей (цветков, соцветий, облиственных стеблей, листьев) многолетних травянистых растений, что важно для сохранения запасов данных видов. Сбор их и даже заготовка для научных и практических целей не приносят ущерба столь легко ранимой флоре Армении.

После проверки фунгицидной активности из ряда растений флоры Армении выделены как наиболее перспективные: семейство Asteraceae-Tanacetum argyrophyllum (C. Koch) Tzvel., ромашник серебристолистный; Tanacetum vulgare L., пижма обыкновенная; Pyrethrum balsamita (L.) Willd., syn. Tanacetum balsamitoides Sch. Bip., пиретрум бальзамный; Pyrethrum coccineum (Will.) Worosch., пиретрум розовый; Achillea biebersteini C. Afan., тысячелистник Биберштейна; Achillea nobilis L., тысячелистник благородный; Achillea tenuifolia Lam., тысячелистник тонколистный; Artemisia fragrans Willd., syn. Artemisia erevanica Bess., полынь благоухающая, полынь ереванская; семейство Lamiaceae-Thymus kotschyanus Boiss. et Hohen, тимьян Кочи; Salvia sclarea L., шалфей мускатный; Teucrium polium L., дубровник беловойлочный; семейство Apiaceae-Heracleum sosnowskyi Manden., борщевик Сосновского; Prangos ferulaceae (L.) Lindl., прангос феруловидный; семейство Cupressaceae - Juniperus oblonga Bieb., можжевельник продолговатый.

Из вышеуказанных растений фармакопейным методом, перегонкой с водяным паром получены эфирные масла (Oleum Tanacetum, Oleum Pyrethri balsamita, Oleum Achilleae, Oleum Thymi, Oleum Juniperi) и отгонные воды (Aqua Tanacetum, Aqua Pyrethri, Aqua Achilleae, Aqua Thymi, Aqua Salviae, Aqua Heracleum, Aqua Juniperi).

Семейство астровых

Ромашник серебристолистный — наиболее широко распространенный на территории Армении и наиболее полно изученный в химическом отношении вид. Он образует большие заросли в нижнем и предгорном поясах в марзах Арагацотн (Бюракан), Арарат (окрестности Веди, Хосровский заповедник, Чанахчи, Кярки, ущелье р. Касах, Карны-Ярых), Котайк (Арзни, Бжни), Вайоц Дзор (Вайк), в районе озера Севан (Шоржа, пестрые скалы), в окрестностях Еревана.

Ромашник серебристолистный в эмпирической медицине применяется при заболеваниях почек и мочевого пузыря, в гинекологической практике, как глистогонное и желчегонное, оказывает гипозотемическое действие [11]. Растение не повреждается вредителями, обладает выраженными инсектицидными свойствами.

Из надземной части растения нами выделены ранее не изученные сесквитерпеновые лактоны тамирин и танамирин. Для моноциклического сесквитерпенового оксикетолактона тамираина методами ИК-, ЯМР -спектроскопии и масс-спектрометрии в сочетании с химическими методами определена полная структура, для танамирина предложены четыре наиболее вероятные гваянолидные структуры [5].

По данным ТСХ, ГЖХ и ИК спектров надземная часть растения в фазах бутонизации и цветения содержит сходные сесквитерпеновые лактоны. Наиболее богатой сесквитерпеновыми лактонами частью растения являются листья, особенно в фазу цветения, затем плоды, цветки и бутоны.

Из ромашника серебристолистного нами выделена сумма флавоноидов. Изучение состава флавоноидной фракции ведется в лаборатории растительного сырья ИТОХ. В растении обнаружены также сапонины, дубильные вещества.

Эфирное масло из цветочных корзинок ромашника серебристолистного (Oleum Tanacetum aetherium) светло-желтого цвета, душистое, по предварительным данным, полученным методом газо-жидкостной хроматографии, содержит

камфору, борнеол, гвайазулен, возможно туйон и изотуйон, другие терпены. Выход масла довольно высок, около 2,5%.

Пижма обыкновенная (ромашник обыкновенный, дикая рябинка) — вид широко распространенный в лесной зоне Армении, довольно обычен в Котайкском, Апаранском, Разданском, Степанаванском, Гукасянском районах, в бассейне озера Севан. Вид издавна применяется в официальной и эмпирической медицине как антигельминтное, противохлорадочное, антисептическое средство, при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, мочевыводительных путей и почек различной этиологии, при нервных расстройствах, подагре и малярии. Экстракты пижмы рекомендуются как эффективное желчегонное. Ценное эфиромасличное растение. Из растения выделены сесквитерпеновые лактоны тан-апетин, рейнозин, гидроксирарбускулин.

В эфирном масле пижмы обыкновенной преобладают туйон, изотуйон, сабинен, борнеол, камфора. При общем фитохимическом анализе в растении обнаружены флавоноиды (апигенин, лютеолин, кверцетин, акацетин, изорамнетин и их гликозиды), сапонины, дубильные вещества.

Пиретрум бальзамный — широко распространенный на территории Армении вид, встречается куртинами, особенно в южных районах республики в марзах Котайк (Анкаван, Мисхана), Арагацотн, (Кошабулаг), Сюник (Личк), в кустарниках по долинам рек, до верхнего горного пояса, до 2500 м над уровнем моря, доходя до снежников (в верхнем течении реки Мегри-гет). В эмпирической медицине Армении применяется как дезинфицирующее средство при женских заболеваниях, а также как возбуждающее, диуретическое, желчегонное.

Нами из растения выделены сесквитерпеновые лактоны тамирин и танамирин, идентифицированные методами ГЖХ и ТСХ. Фракции сесквитерпеновых лактонов выделялись из растений, собранных в марзах Котайк (Анкаван, правый берег р. Маралик) и Арагацотн (Кошабулаг). В растении нами обнаружены также сапонины, дубильные вещества, флавоноиды. Из надземной части растения получено эфирное масло (*Oleum Pyrethri aethereum*) в составе которого методом ГЖХ обнаружены камфора и борнеол. Выход масла — 0,15%.

Пиретрум розовый (ромашка кавказская) в Армении в большом количестве произрастает в марзах Гегаркуник (Акбулаг, субальпийские луга), Ширак, Вайоц Дзор, Лори, поднимаясь до высоты 2200-2300 м над уровнем моря. Растение является эффективным инсектицидным средством для борьбы с насекомыми быта, вредителями сельского хозяйства и паразитами домашних животных.

Действующие вещества — пиретрины, цинеринины и ясмолины являются контактными ядами для насекомых и совершенно безвредны для человека и домашних животных.

Полынь душистая (полынь ереванская) — повсеместно встречающийся в Армении вид, произрастающий на сухих каменистых холмах и пологих склонах, в степной и полупустынной зонах в окрестностях Еревана (атропатено-хоросанский ареал). Из полыни ереванской выделен сесквитерпеновый лактон с эвдесмановым углеродным скелетом — ериванин [3].

Эфирное масло полыни ереванской светлозеленого цвета, с сильным запахом камфоры. Рекомендовано как возможный сырьевой источник природной праворащивающей камфоры. Выход масла — 0,9%.

Тысячелистник Биберштейна встречается в степной и полупустынной зонах в полынной формации и в сорных местах в окрестностях Еревана (Арзни, Эчмиадзин, Паракер, Канакер, Дзорахпур), между Гарни и Гохтом, в Арташате,

Веди, Ерасхе, по берегам рек, в предгорьях, на горных склонах. Эфирное масло из надземной части растения темно-желтого цвета, с запахом камфоры. Методом ГЖХ и ИК — спектроскопии в нем идентифицированы камфора, цимол, линалол, туйен, пинен, камфора, борнеол.

Тысячелистник благородный широко распространен на территории Армении, растет на солончаках, меловых, каменистых обнажениях, в ковыльной и типчаковых степях, у дорог, на полянах. Обычен в окрестностях Еревана, в марзах Арарат, Армавир, Котайк.

Нами при общем фитохимическом анализе в тысячелистнике благородном обнаружены флавоноиды, дубильные вещества, а методом ИК-спектроскопии в фазах цветения и плодоношения — сесквитерпеновые лактоны (спектры поглощения в области 1765, 1715, 1745, 1770, 1710, 1620, 1640, 1670). По нашим данным химический состав тысячелистника благородного из флоры Армении близок к химическому составу тысячелистника обыкновенного и может служить его заменителем [2]. Эфирное масло тысячелистника благородного в основном содержит хамазулен, образующийся из прохамазулена (ахиллина) при перегонке с водяным паром. Масло содержит также бициклические терпены и их кислородные производные: камфору, борнеол, туйон. Из сесквитерпенов содержатся ахиллин, миллефолид, кариофиллен, из моноциклических терпенов — цинеол до 10%.

Горький вкус травы тысячелистника благородного обусловлен сесквитерпеновым лактоном — ахиллином, который переходит в водные и спиртовые препараты тысячелистника. Горьким вкусом обладает также содержащийся в траве метилбетаин.

Тысячелистник тонколиственный широко распространен по районам Армении от нижней до верхней зоны, встречается в окрестностях Еревана, в марзах Котайк (Гарни, Гохт), Арарат, Вайоц Дзор, Сюник, Гегаркуник. При общем фитохимическом анализе в растении обнаружены флавоноиды, дубильные вещества, а методом ИК-спектроскопии выявлены сесквитерпеновые лактоны, предположительно ряда гваяна (область поглощения 1745, 1770-1720, 1690) [2].

Эфирное масло из надземной части тысячелистника тонколистного (*Oleum Achilleae aethereum*) зеленовато-желтого цвета, мягкого запаха, по предварительным данным содержит линалоол, цимол, мирцен, лимонен и цинеол. Выход масла — 0,5%.

Семейство яснотковых

Тимьян Кочи широко распространен по районам Армении от нижней до верхней зоны. В химическом отношении близок к тимьяну ползучему и может служить его заменителем. В растении обнаружены флавоноиды, дубильные вещества, кумарины, смолы, каротин, аскорбиновая кислота.

Из надземной части тимьяна Кочи (до цветения) получено желтое прозрачное эфирное масло (*Oleum Thymi aethereum*) сложного запаха. В качестве основных компонентов эфирное масло содержит тимол и карвакрол, а также камфен, пинен, лимонен, фелландрен, цинеол, цимол, пулегон. Выход масла — 0,5%.

Шалфей мускатный растет на каменистых склонах (Урцский хребет), как сорняк в садах (Зовашен, Гарни). При общем фитохимическом анализе обнаружены сапонины, флавоноиды, дубильные вещества, смолы. Эфирное масло из соцветий и листьев обладает очень приятным запахом, в его состав входят лина-

лилацетат, свободный линалоол, цинеол, другие соединения. Выход масла — 0,3%. Для получения эфирного масла шалфея мускатного предпочтительнее перерабатывать свежесобранное сырье, так как при сушке и хранении содержание эфирного масла резко уменьшается.

Дубровник беловойлочный встречается по всей территории Армении на сухих каменистых склонах, растет куртинами в марзах Котайк, Тавуш, Сюник. Эфирное масло из надземных частей дубровника беловойлочного бледно-зеленого цвета, прозрачное, приятного, чуть горьковатого запаха. По данным ГЖХ содержит неролидол, линалоол, камфору, кариофиллен, гермакрон, борнилацетат. Выход масла — 0,3%.

Семейство сельдерейных

Борщевик Сосновского обычен в среднем и верхнем лесных поясах, встречается на лесных опушках, полянах, по ущельям рек, на каменистых склонах, поднимаюсь до высоты 1800-2000м над уровнем моря, в марзах Лори, Ширак, Сюник, Гегаркуник, Тавуш. Из борщевика Сосновского выделены фурукумарин — умбеллиферон, сфондин, пимпинеллин, изопимпинеллин, бергаптен, ангелицин [6]. Из плодов получено светло-желтое эфирное масло, содержащее октиловый спирт. Выход масла — 1,5%.

Прангос феруловидный произрастает от предгорной до высокогорной степной зоны, встречается обычно обширными зарослями на травянистых склонах в марзах Арагацотн, Гегаркуник (на Гюнее), Вайоц Дзор.

Из корней прангоса, которые достигают весом нескольких килограммов, были выделены оксипеucedанин, остхол, в плодах найден аллоимператорин, возможно наличие императорина и изоимператорина. Из корней выделено также до 4,4% светло-зеленого эфирного масла с характерным бальзамическим, слегка мускусным запахом и около 3% желтой, темнеющей на воздухе, смолы с приятным запахом, напоминающим аромат мирры. Смолистые выделения корней прангоса в эмпирической медицине Закавказья используются при женских заболеваниях.

Из плодов прангоса получено эфирное масло, в составе которого определены пинен, лимонен, цимол. Выход масла — 0,7% [4].

Можжевельник продолговатый произрастает на сухих каменистых склонах главным образом южной экспозиции, образуя ксерофильные редколесья в марзах Тавуш, Вайоц Дзор, Гегаркуник, реже в марзах Сюник, Лори, Котайк (Гехард). Представляет кавказскую разновидность *Juniperus communis* L.

Светлые редкостойные можжевельниковые горные леса играют огромную почвозащитную и водоохранную роль и являются источником ценной древесины в малолесных районах. Воздух в них практически стерилен.

По химическому составу можжевельник продолговатый мало отличается от можжевельника обыкновенного. В шишкоягодах содержится до 25% сахаров, из которых около 30% фруктозы, до 2% эфирного масла, содержащего бициклические монотерпены — камфен, кадинен, терпинеол, сабинен и их кислородные производные — борнеол и изоборнеол. В эфирном масле лапки (облиственные веточки) главной составной частью является пинен, затем цедрол. Применяется в ветеринарии при паразитарных заболеваниях, для отпугивания гнуса. Выход масла — 1,5%.

Отгонные воды, остающиеся после получения эфирного масла, бесцветны, нейтральной реакции, обладают запахом присущим эфирному маслу соответ-

вующего растения. При продолжительном хранении (до 10 месяцев и более при комнатной температуре) отгонные воды не портятся, не загнивают, не меняют запаха и вкуса.

Результаты и обсуждение

При пропитывании бумаги и других материалов отгонными водами или их смесью и очистке при помощи тампона листов, пораженных грибами-деструкторами, наблюдается полное прекращение роста грибов, тормозится прорастание спор следующих штаммов грибов: *Fusarium* sp., *Aspergillus* sp., *Cladosporium* sp., *Penicillium* sp.. Определение фунгистатической активности растительных биоцидных препаратов проводилось сотрудниками кафедры ботаники ЕрГУ и в отделе реставрации и гигиены Института древних рукописей им. М. Маштоца. Образцы бумаг обрабатывались также смесями экстрактов вышеуказанных растений. Эксперименты проводились как с отдельными видами микродеструкторов, так и водно-споровой смесью различных культур, при этом наблюдалось полное подавление роста грибов не только на обработанных образцах бумаг, но и на агаре [1].

На смесь экстрактов, полученных из тимьяна Кочи, ромашника серебристолистного и тысячелистника тонколистного выдан соответствующий патент [10]. Кроме того, нами рекомендована обработка рукописей и документов парами эфирных масел в закрытых шкафах в течение 48 часов, исходя из того, что бактериостатическое действие эфирных масел проявляется при концентрации 10 мг/л воздуха [7]. Нами использовались 10-20% спиртовые растворы эфирных масел.

Эфирные масла и отгонные воды растений из флоры Армении — ромашника серебристолистного, пижмы обыкновенной, пиретрума бальзамного, пиретрума розового, пиретрума мясо-красного, тысячелистника Биберштейна, тысячелистника благородного, тысячелистника тонколистного, полыни ереванской, тимьяна Кочи, шалфея мускатного, борщевика Сосновского, прангоса феруловидного, можжевельника продолговатого обладают выраженными фунгистатическими и фунгицидными свойствами в отношении грибов-деструкторов, вызывающих порчу и приводящих к разрушению старинных манускриптов, документов и книг.

Физико-химические и реологические свойства растительных фунгицидов в основном отвечают требованиям, предъявляемым к биоцидам: тормозят прорастание спор и образование первичных метаболитов организмов; положительно влияют на долговечность и механическую прочность бумаги; обладают минимальной токсичностью для реставраторов; имеют рН, близкий к нейтральному; совмещаются с бумагой и равномерно в ней распределяются; хорошо растворяются в воде; бесцветны. Эти качества позволяют использовать их для профилактики, лечения и консервации манускриптов, книг и документов, хранящихся в музеях и архивах.

Предлагаемые растительные препараты, обладающие антибиотическими и консервирующими свойствами за счет содержания в них биологически активных веществ, даже при широком их использовании, не оказывают негативного воздействия на окружающую среду и безопасны для здоровья человека.

Растительные биоциды получены из надземных частей (цветков, соцветий, облиственных стеблей, листьев) многолетних травянистых растений, что важно для сохранения запасов данных видов.

Растительные фунгицидные препараты экономически выгодны, а их промышленное производство может быть организовано на базе института тонкой органической химии им. А. Л. Миндзояна (ИТОХ). Для экспериментальных целей их получение налажено на базе экспериментальной лаборатории при институте древних рукописей им. М. Маштоца при участии сотрудников курса фармакогнозии ЕРГМУ.

На базе института тонкой органической химии проводится фитохимическое исследование биоцидных растительных препаратов с целью выявления активных действующих веществ, обладающих фунгицидной и фунгистатической активностью. Выделены фракции, содержащие терпеноиды (эфирные масла) и фракции, содержащие в основном сумму флавоноидов. Фитохимическое исследование преследует цель разработки методов анализа (определение подлинности, чистоты и доброкачественности), а также стандартизации растительного сырья и препаратов. Растения исследуются в различные фазы развития (бутонизация, цветение, плодоношение) и по отдельным органам (цветки, соцветия, листья, надземная часть в целом) с целью выявления оптимальных сроков сбора и методов заготовки, для создания соответствующих нормативно-технических документов (НТД). Одновременно проводятся ресурсоисследовательские исследования с целью определения запасов сырья и возможных ежегодных заготовок.

Изучение растительных антигрибковых препаратов для борьбы с грибной коррозией манускриптов, книг и документов представляется нам перспективным и исследования продолжаются.

Поступила 20.05.99

ՔՆՆՄԱՆ ԲՈՒՑԻԴԱՅԻՆ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒԿՆԵՐ ԳՐԱԳՐԱՐԱՆՅԻՆ ՖՈՆԴԵՐԻ ՊԱՀՊԱՆՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Լ. Վ. Ռևասովա, Ա. Օ. Սահակյան, Գ. Ա. Էլիազյան, Ջ. Հ. Աբրահամյան

Ճին ձեռագրերի, փաստաթղթերի և գրքերի վերամշակման ժամանակ ֆունգիցիդային և կոնսերվացնող, բուժման և կենսական վնասվածքների կանխարգելման ընթացքում կիրառվող նյութերի փնտհանին լայնացնելու նպատակով անցկացվել է Հայաստանի ֆլորայի մի շարք ներկայացուցիչներից անջարված բուսական պարրաստրուկների ուսումնասիրություն՝ նրանց բիոցիդային ակտիվության և գործնական կիրառման հնարավորության բացահայտման նպատակով:

Փորձարկությունները ցույց տվեցին, որ բուսական պարրաստրուկները արգելակում են սպորների ծլունակությունը և առաջնային մերարոլիտների առաջացումը, դրական ազդեցություն են ցուցաբերում թղթի հարարության և մեխանիկական ամրության վրա, համարելելի են թղթի հետ և համաչափ բաշխվում են նրանում, լավ լուծվում են ջրում, անգույն են, ունեն նվազագույն փոքսիկություն:

Փորձարկումները իրականացվել են ինչպես միկոդեստրուկտորների առանձին փորաքննանքների, այնպես էլ փարբեր կուլտուրաների ջրասպորային խառնուրդի հետ:

PLANT BIOCIDE PREPARATIONS FOR PRESERVATION OF LIBRARY FUNDS

L.V. Revasova., A.O. Sahakian, G.A. Eliazian., J.H. Abraamian

To enlarge the assortment of fungicide and conservative preparations for treatment of ancient manuscripts, documents and books and for prophylactic activities against biodamages caused by fungi-destructors, investigations were conducted to study some plant preparations from the representatives of Armenian flora for their possible use in practice.

The studies have shown that the obtained plant preparations stop spore growth and the appearance of the first metabolites, positively act on the paper longevity and mechanical strength, dispose with the paper and equally locate on it, finely dissolve in water, are colorless and non-toxic.

During the treatment of the paper and other materials damaged by fungi destructors the development and growth of some fungi completely stop.

The experiments were performed with separate types of microdestructors, as well as with water-spore mixtures of different cultures.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамян Дж. Г., Саакян А. О., Элиазян Г. и др.* ЕрГУ, Ученые записки, 1998, 2, с. 118.
2. *Барикян М. Л., Ревазова Л. В., Киноян Ф. С.* Биол. ж. Армении, 1978, XXXI, 10, с. 104.
3. *Евстратова Р. И., Шейченко В. И., Баньковский А. И., Рыбалко К. С.* Химия природных соединений, 1969, 4, с. 239.
4. *Золотницкая С. Я.* Лекарственные ресурсы флоры Армении. т. 2, Ереван, 1965.
5. *Мнацаканян В. А., Ревазова Л. В.* Арм. хим. ж. АН РА, 1973, 11, с. 914.
6. *Мурадян А. А.* Виды зонтичных Армении, как продуценты кумариновых соединений. Тр. Бот. ин-та АН Арм. ССР, 1970, вып. 20, с. 305.
7. *Николаевский В. В., Еременко А. Е., Иванов И. К.* Биологическая активность эфирных масел. М., 1987.
8. *Нюкша Ю. П.* Биологическое повреждение бумаг и книг. СПб., изд. отдел Библ. РАН, 1994.
9. *Покровская Ю. И.* Микология и фитопатология, 1996, 30, 11, с. 26.
10. Հայաստանի հանրապետության Արտոնագրային վարչություն, արտոնագիր N 98032, «Գրքարանային ֆոնդերն ախրահանող և կոնսերվացնող բաղադրանյութ»:
11. *Revasova L. V., Voroyan R. G.* Pharmacological Activity of *Tanacetum argyrophyllum* (C. Koch.) Tzvel. from Armenian flora. Medicines of Plant origin in Modern Therapy with special reference to Kampo Medicine. Prague, Jul.-Aug., 1989.