

Adam Krajewski

Rozwój technologii dezynsekcji dóbr kultury przy użyciu fumigacji

Ochrona Zabytków 55/3/4, 360-373

2002

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

ROZWÓJ TECHNOLOGII DEZYNSEKЦИИ DÓBR KULTURY PRZY UŻYCIU FUMIGACJI

Impregnaty zwalczające owady muszą głęboko i stosunkowo szybko wnikać w drewno. Ksylofagiczne owady niszczące drewno są najczęściej dosyć trudne do zwalczania, ponieważ pozostają odgradzone od zewnętrznego środowiska warstwą uszkodzonego materiału, stanowiącego ich pożywienie i schronienie. Drewno, nawet trudno nasycalnych gatunków takich, jak świerk i jodła, jako materiał włóknisto-porowaty dobrze pochłania gazy. Dlatego też gazy cieszą się zainteresowaniem, stosowane zarówno jako samodzielne środki, jak też pośrednie, uwalniane przez ciekłe substancje, służące do nasycania drewna – impregnaty.

W 1964 r. G. Becker¹ pisał, że impregnaty przeznaczone do dezynsekcji drewna powinny wykazywać, oprócz działania pokarmowego i kontaktowego, również działanie oddechowe. Od lat 70. rosło krytyczne podejście do takich środków czynnych o działaniu oddechowym, jak kwaśne fluorki (stosowane w preparatach solnych) oraz chlorowane węglowodory (stosowane w preparatach olejowych i rozpuszczalnikowych). Doprowadziło to w rezultacie do zakazów prawnych produkcji i stosowania impregnatów zawierających te substancje, najpierw w państwach zachodnioeuropejskich, a potem także w Polsce. Mimo tego, że kwaśne fluorki szybko wycofano ze składu polskich preparatów (choć i dzisiaj jeszcze produkowane są u nas przynajmniej dwie mieszanki solne z niewielką ilością tych substancji czynnych), to metoksychlor, pomimo zakazu używania chlorowanych węglowodorów od 1986 r., przetrwał w Antoxie W. do początku lat 90. Obecnie środki przeznaczone do dezynsekcji drewna (zarówno produkowane w Polsce, jak i importowane) działają kontaktowo i żołądkowo, dzięki obecności w nich syntetycznych pyretroidów w benzynie. Działanie oddechowe zastąpione zostało dużą penetracją samego preparatu. W ochronie drewna trucizny oddechowe przetrwały wyłącznie jako samodzielne środki gazowe.

Zalety i wady gazów jako środków dezynsekcji

Gazowanie (nazywane też fumigacją) było i jest stosowane do uwalniania od owadów, gryzoni i mikroorganizmów obiektów mających wartość uzasadniającą ekonomicznie taki zabieg: dóbr kultury (dzieł architektury, sztuknictwa, snycerki, rzeźby, malarstwa i innych sztuk, księgozbiorów, przyrodniczych zbiorów muzealnych), mebli, dywanów, cenniejszej odzieży i futer, a nawet żywności. Również mieszkania, zakłady produkcyjne i magazyny gazowane były ze względu na szkodniki gospodarcze lub zagrożenie epidemiologiczne. Zwalczanie szkodników za pomocą gazowania jest starym pomysłem.

W ochronie dóbr kultury stosowano je od dawna w stosunku do szkodliwych owadów, a w mniejszym stopniu do innych zwierząt (np. roztoczy i gryzoni) oraz grzybów i bakterii. Od szkodliwych organizmów uwalniano za pomocą gazowania drewno zabytkowych obiektów oraz księgozbiory i rękopisy. Stosowaniu tej metody zawdzięczamy radykalne pozbycie się żywiaka chlebowca (*Stegobium paniceum* L.) ze zbiorów archiwalnych, zwłaszcza zbiorów akt metrykalnych², zawierających materiał sprzyjający jego rozwojowi i najczęściej już bardzo przezeń uszkodzony. Stosowanie gazowania do zwalczania pleśni w zbiorach bibliotecznych i archiwalnych jest o tyle skuteczne, iż zabija zarodniki, mogące szkodzić zdrowiu ludzi przebywających w pomieszczeniach, gdzie przechowywane są takie obiekty. Stosowanie gazowania do zwalczania pleśni i bakterii w zbiorach muzealnych i archiwalnych jest jednak bezcelowe, jeśli nie zapewni się właściwych warunków ich przechowywania: magazynowania i ekspozycji. Mikroorganizmy bowiem potrzebują do rozwoju, a tym samym niszcycielskiej działalności, podwyższonej wilgotności organicznego materiału w stosunku do wilgotności materiałów przechowywanych w zalecanej wilgotności powietrza 50-65%³.

1. G. Becker, *Die Wirksamkeit von Schutzmitteln gegen holzerstörende Käfer und ihre Beständigkeit*, „Anzeiger für Schädlingskunde”, t. 37, 1964, nr 12, s. 177-183.

2. A. Krajewski, *Owady niszczące zabytkowe książki. Chrzaszczce drążące starodruki i zabytkowe rękopisy*, „Ochrona Zabytków”, 2000, nr 2, s. 182-190.

3. Warunki przechowywania zbiorów muzealnych i klimatu, który należy utrzymywać w zabytkowych pomieszczeniach, omawiano

już kilkakrotnie m.in.: J. Bronikowski, *Niektóre problemy mikroklimatu pomieszczeń zabytkowych i muzealnych*, „Biuletyn Informacyjny PKZ”, 1966, nr 3, s. 21-25, C. Wolters, *O ochronie zabytków w muzeach i odpowiednich środkach zaradczych* (tłumaczenie z j. niemieckiego wykładu wygłoszonego 14 V 1973 r. na Międzynarodowym Sympozjum ICOM w Lindau), „Muzealnictwo”, 1974, nr 22, s. 81-87.

Z pomocą fumigacji, oprócz owadów niszczących zbiory archiwalne i biblioteczne, zwalczają się również owady niszczące powietrznosuche drewno. Dotyczy to zwłaszcza takich groźnych gatunków, jak kołatek domowy (*Anobium punctatum* De Geer) i spuszczel pospolity (*Hylotrupes bajulus* L.). W mniejszym stopniu akcje gazowania przeprowadzono w celu zwalczania tykotka pstrego (*Xestobium rufovillosum* De Geer), związanego z zawilgoconym i zagrybionym drewnem, choć i tu nie brak spektakularnych sukcesów, np. przy dezynsekcji HMS „Victory”⁴ w suchym doku w Portsmouth na początku lat 50. ub. w. Poprzez gazowanie zwalczać można zarówno owady odżywiające się drewnem, jak też niszczące ten materiał, ale nie będące ksylofagami, np. mrówki. Prawidłowo wykonane gazowanie jest skuteczne w stosunku do wszystkich gatunków szkodliwych owadów, także niszczących tkaniny i wszelkie inne materiały występujące w dobrach kultury, a przytaczane nazwy gatunkowe padają tu ze względu na uchwytność w publikacjach lub obserwowaną osobiście przez autora skuteczność fumigacji w konkretnych przypadkach. Owady są bowiem organizmami tlenowymi, oddychającymi za pomocą tchawek, rozgałęzionego systemu coraz cieńszych rurek przetrastających ich organizmy. Oddychanie to ma przede wszystkim charakter wymiany dyfuzyjnej, w mniejszym stopniu wentylacji.

Toksyczne gazy mają liczne zalety: działają na szkodniki szybko i skutecznie, dobrze wnikają nawet w trudno nasycalne drewno, w tym również pokryte różnego rodzaju powłokami. Gazowanie wymaga przy tym mniejszego nakładu pracy niż impregnacja. Po zabiegu gazy ulatniają się nie podnoszą palności drewna w odróżnieniu od impregnatów olejowych. Nie powodują też skurczu i pęcznienia drewna, jak impregnaty solne rozpuszczalne w wodzie. W odróżnieniu od wielu impregnatów, w mniejszym lub większym stopniu skażającym otoczenie na dłuższy czas, silnie toksyczne środki używane do gazowania obciążają środowisko jednorazowo. Stosowane współcześnie niereaktywne środki gazowe w ogóle nie obciążają środowiska.

Środki do gazowania mogą jednak również wykazywać wady, np. nie zabezpieczają profilaktycznie materiału poddawanego dezynsekcji lub dezynfekcji i należy się liczyć z koniecznością powtarzania zabiegu gazowania. Wiele z nich jest substancjami palnymi, a nawet eksplozywnymi, niektóre mogą reagować z materiałami towarzyszącymi drewnu.

Dotyczy to szczególnie powłok (np. werniksów, złoceń, srebrzeń i niektórych pigmentów) oraz skóry i materiałów zdobniczych – metali (zwłaszcza stopów miedzi), kości słoniowej i szylkretu. Ze względu na dużą toksyczność wymagają specjalnych środków ostrożności i stosowania wyłącznie przez profesjonalne ekipy ze specjalistycznych firm, posiadających uprawnienia do prowadzenia takiej działalności. Dlatego trzeba zaznaczyć na wstępie, że nie ma gazu idealnego i uniwersalnego do dezynsekcji, zarówno drewna, jak i obiektów wykonanych z innych materiałów.

Nie wszystkie gazy stosowane do zwalczania owadów są *sensu stricto* gazami toksycznymi. Achim Unger i Wibke Unger⁵ podzielili gazy używane do zwalczania owadów w materialnych dobrach kultury na środki reaktywne, toksyczne lub bardzo toksyczne oraz środki niereaktywne, obojętne pod względem działania toksycznego. Stosowane powszechnie cyjanowodór, fosforowodór, bromek metylenu i tlenek etylenu to gazy reaktywne, bardzo silnie toksyczne, których stosowanie podlega regulacji prawnej.

Zjawiska i czynniki wpływające na skuteczność i inne efekty gazowania

Trucizna oddechowa działa tym silniej na określone stadium rozwoju danego gatunku owada, im większe jest jej stężenie w powietrzu i im dłuższy czas działania. Istnieje reguła⁶, że w takich samych warunkach technologicznych toksyczny gaz ma jednakową wartość czynną w stosunku do danego gatunku, wynikającą z jego stężenia i czasu działania, zgodnie ze wzorem:

toksyczna czynność gazu = stężenie [g gazu/m³ powietrza] x czas działania [godz.] = constans

W polskim przekładzie podręcznika E.J. Bonda⁷ reguła ta określona została jako „współczynnik stężenie x czas”. Heinrich Kemper⁸ przytacza niemieckie nazwy, które można tłumaczyć jako „wartość czynna” lub „jednostka działania”. Reguła obowiązuje w pewnych granicach⁹, wynikających z uwarunkowań mechanizmów biologicznych i zachowania się gazu.

- Zgodnie z inną regułą, znaną w toksykologii, każda trucizna działa śmiertelnie dopiero powyżej pewnego, właściwego sobie progu. Zatem małe stężenie toksycznego gazu w ogóle nie uśmierca szkodników.
- Przy krótkim czasie działania trucizny oddechowej, nawet silnej i w dużym stężeniu, nie uzyskuje się skutecznego zwalczania owadów ze względu na

4. R.C. Fisher, *Current problem in woodworm control. A survey recent developments*, „Annals of applied Biology”, t. 46, 1958, nr 1, s. 111-117.

5. A. Unger, W. Unger, *Die Bekämpfung tierischer und pilzlicher Holzschädlinge*, [w:] Beiträge einer Fortbildungsveranstaltung des Bayerisches Landesamtes für Denkmalpflege am 4. Mai 1992 in München „Holzschutz, Holzfestigung, Holzergänzung”. Materiały

poseminaryjne, Monachium 1992, nr 1, s. 42-59.

6. H. Kemper, *Die Haus- und Gesundheitsschädlinge und ihre Bekämpfung*, Berlin 1943.

7. E.J. Bond, *Zwalczanie owadów metodą gazowania* [Instytut Ochrony Roślin], Poznań 1989.

8. H. Kemper, 1943, op. cit.

9. Ibidem.

spowolnione oddychanie niektórych stadiów rozwojowych lub wręcz możliwość wstrzymania przez owady pobierania powietrza do oddychania. Dlatego skracanie czasu działania gazu poniżej 2 godz. nie ma praktycznie sensu.

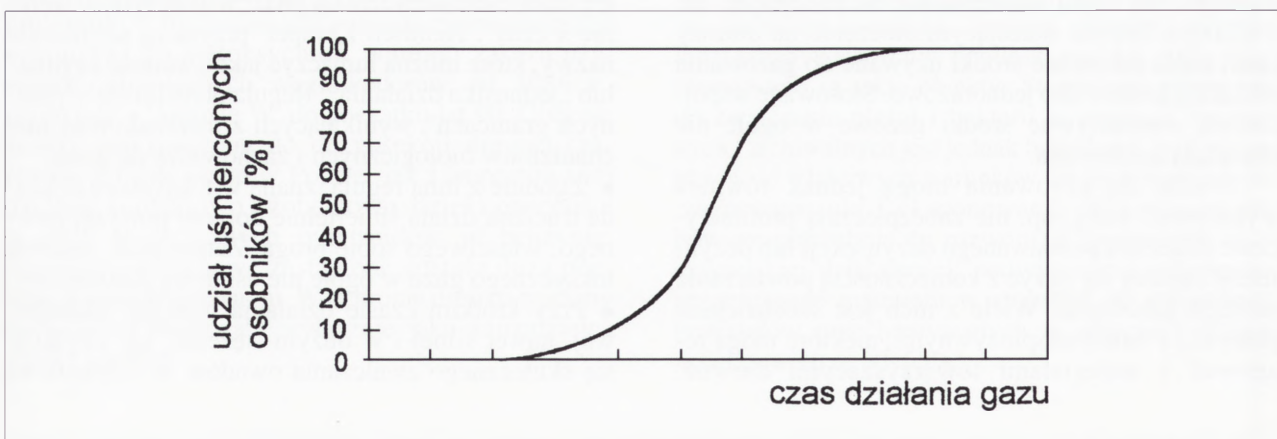
- W pierwszym okresie emisji gaz może także nie rozprzestrzeniać się równomiernie, co dotyczy głównie budynków gazowanych *in situ* i nie wnika do wszystkich kryjówek owadów, zwłaszcza żerowisk w drewnie. Jeśli nie zapewni się odpowiednio długiego czasu gazowania, nie dojdzie w ogóle do kontaktu gazu z owadami.

- Jeśli z kolei użyta zostanie mała dawka fumigantu, mająca działać przez wiele dni (zwłaszcza w budynku), to zabieg dezynsekcji może skończyć się niepowodzeniem ze względu na zbyt niski próg skuteczności z powodu pochłaniania oraz strat powstających w wyniku niedostatecznego uszczelnienia obiektu. Szczególnie w takim przypadku uwidacznia się istota wpływu ilości materiałów pochłaniających gaz i nieszczelności.

Kolejnym czynnikiem decydującym o skuteczności gazowania, oprócz stężenia i czasu działania trucizny oddechowej, jest temperatura. W praktyce przyjmuje się, że podniesienie temperatury o każde 10°C dwukrotnie zwiększa toksyczne czynniki gazu¹⁰. Zatem taki sam skutek da określone stężenie gazu przy +25°C już po 6 godz., jak przy +15°C po 12 godz. Jednak i tu istnieją ograniczenia. Poniżej +8°C toksyczna czynność gazów nie ulega zwiększeniu w stosunku do zmiennocieplnych organizmów, jakimi są owady, ze względu na ich przechodzenie w stan odrętwienia termicznego. Obniżenie procesów życiowych zmniejsza wymianę gazową i tym samym toksyczne działanie fumigantów.

Na skuteczność gazowania wpływa również inne zjawisko biologiczne. Odporność poszczególnych osobników tego samego gatunku w tym samym stadium rozwojowym nie jest jednakowa. Zdecydowana większość osobników wykazuje przeciętną wrażliwość na daną truciznę oddechową, mieszczącą się w pewnych granicach. Są jednak nieliczne osobniki zarówno o większej, jak i mniejszej wrażliwości w stosunku do przeciętnej. W przypadku osobników o zwiększonej odporności założony czas działania gazu może okazać się niewystarczający (il. 1.). Także poszczególne stadia rozwojowe danego gatunku nie są w jednakowym stopniu wrażliwe na trucizny oddechowe ze względu na różną intensywność przebiegu procesów życiowych i związaną z nimi wymianę gazową. Z tego powodu należy się więc liczyć z tym, że skuteczność zabiegu może być niższa niż 100 proc. Za stadium najbardziej wrażliwe na działanie kilku fumigantów, w świetle przytoczonych przez E.J. Bonda¹¹ wyników innych badaczy, uchodzą młode larwy. Najbardziej odporne są zazwyczaj poczwarki i postacie doskonałe.

Nie bez znaczenia przy zabiegach gazowania jest również wilgotność powietrza. O ile nie ma ona dużego wpływu na skuteczność fumigacji, to w przypadku niektórych gazów zwiększa ryzyko uszkodzenia materiałów towarzyszących drewnu. Przy podwyższonej wilgotności powietrza sygnalizowano zmiany barwne obiektów z samego drewna po działaniu dwutlenku siarki, zmiany barwne powłok farb po działaniu dwutlenku siarki, dwusiarczku węgla i czterochloru węgla oraz korozyjne działanie na stopy miedzi w „masywnych” elementach (brąz i mosiądz), złączeniach i srebrzeniach po działaniu cyjanowodoru i fosforowodoru¹².

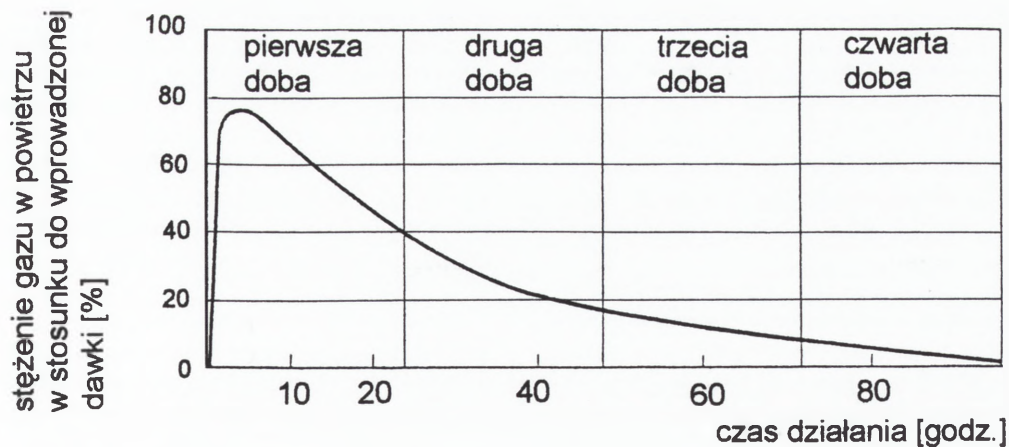


1. Teoretyczny przebieg wymierania grupy owadów w jednolitym stadium rozwojowym w gazowanym obiekcie (wg H. Kempera 1943)
1. Theoretical course of the extinction of a group of insects in a gassed object (according to H. Kemper, 1943)

10. Ibidem.

11. E.J. Bond, 1989, op. cit.

12. A. Unger, W. Unger, *Begasungsmittel zur Insektenbekämpfung in hölzernem Kulturgut*, „Holztechnologie”, t. 27, 1986, nr 5, s. 232-236.

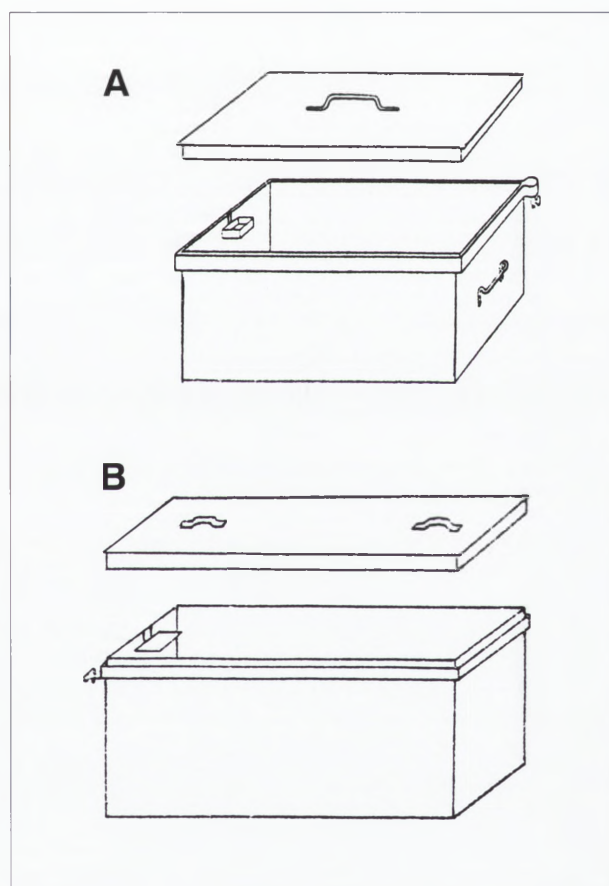


2. Stężenie toksycznego gazu (w stosunku do wprowadzonej dawki) w pomieszczeniu budynku poddanego fumigacji *in situ* (wg H. Kempera, 1943)
 2. Concentration of toxic gas (in relation to the introduced dosage) in a building subjected to fumigation *in situ* (according to H. Kemper, 1943)

Urządzenia do gazowania

Gazowanie, jako zabieg zwalczający szkodniki, może być stosowane *in situ* w budynku lub w specjalnie przeznaczonych do tego celu miejscach lub urządzeniach. Wykonując zabieg *in situ* w pomieszczeniach budynku, po wprowadzeniu określonej ilości gazu uzyskujemy zmieniające się z czasem stężenie, które można przedstawić za pomocą krzywej¹³, opracowanej na podstawie pomiarów w czasie fumigacji (il. 2). Z jej przebiegu wynika, że czynna ilość gazu zmniejsza się podczas trwania zabiegu w stosunku do ilości wprowadzonej. Gaz w zależności od warunków w danym pomieszczeniu dociera z reguły po 1-2 godz. do kryjówek owadów. Po osiągnięciu szczytowego punktu w pierwszym dniu zabiegu, stężenie spada w tempie zależnym od warunków w pomieszczeniu. Już w czasie drugiej doby gaz jest znacznie mniej efektywny, a w trzecim i czwartym dniu praktycznie już nie działa, jak podawano w piśmiennictwie z lat 40.¹⁴ Obecnie spadkowi stężenia gazu próbuje się zapobiegać poprzez okrywanie gazowanych budynków foliami z tworzyw sztucznych¹⁵.

W obiektach gazowanych *in situ* znalazły zastosowanie przede wszystkim cyjanowodór i fosforowodór (ze względu na łatwość aplikacji), a w mniejszym stopniu także bromek metylu, mieszaniny tlenu etylenu z dwutlenkiem węgla, a w minionym czasie również dwutlenek siarki, trichloroacetonitryl i akrylonitryl. Obecnie kilka profesjonalnych firm działających w Polsce oferuje gazowanie budynków wyłącznie za pomocą fosforowodoru, bromku metylu i mieszaniny dwutlenku węgla z tlenkiem etylenu.



3. Typowe skrzynie do gazowania niewielkich obiektów: A – wg H. Kempera 1943, B – wg J. Dominika i J.R. Starzyka, 1989
 3. Typical chests for gassing small objects: A – according to H. Kemper, 1943, B – according to J. Dominik and J.R. Starzyk, 1989

13. H. Kemper, 1943, op. cit.
 14. Ibidem.

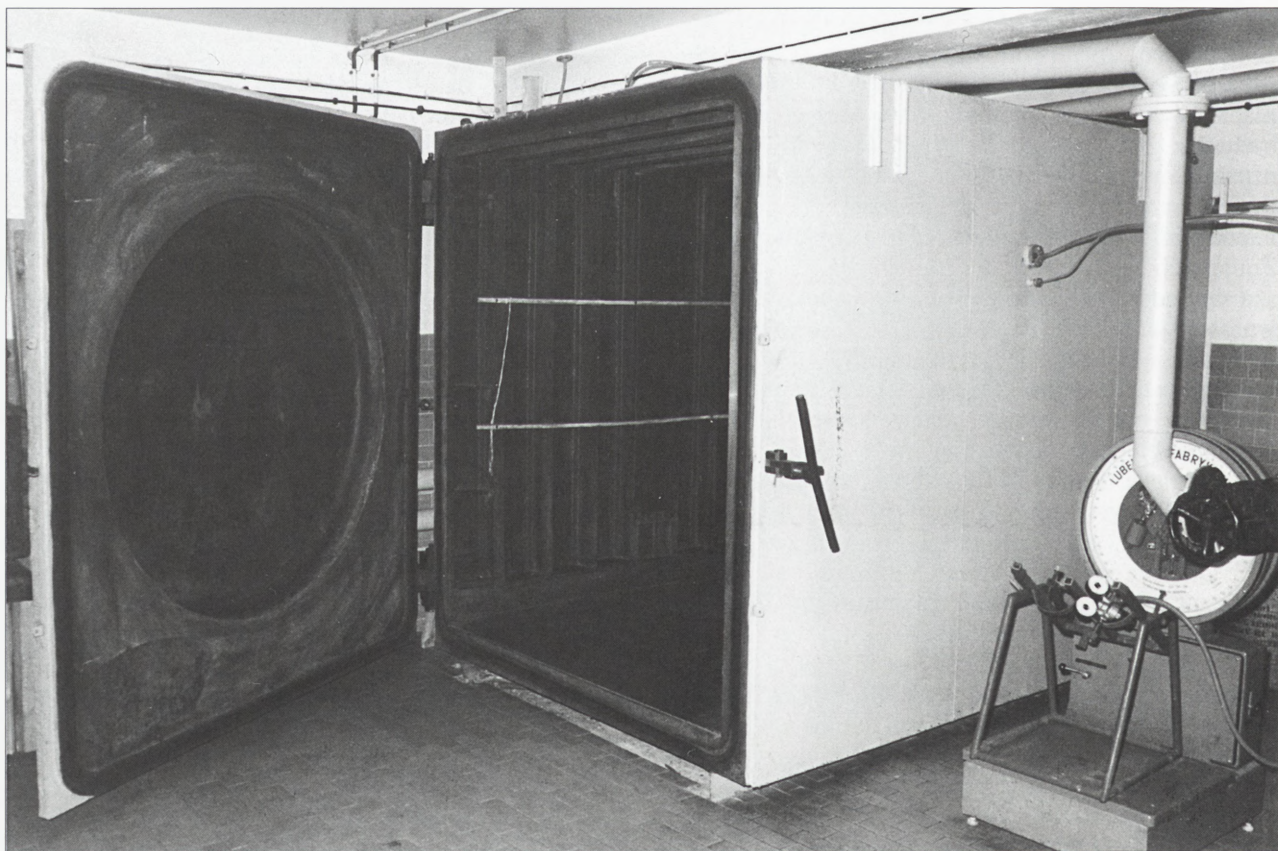
15. A. Unger, *Holzkonserrierung. Schutz und Festigung von Kulturgut aus Holz*, Leipzig 1988.

Mniejsze, przenośne obiekty gazowano niegdyś w specjalnych skrzyniach z ocynkowanej blachy stalowej (il. 3). Pokrywy zamykające miały brzegi wchodzące w rowki kryzy, znajdującej się na szczytowych częściach ścian skrzyni. Stosowano w nich głównie czterochlorek węgla i dwusiarczek węgla, a w Niemczech również trichloroetylen i trichloroacetonitryl. Dwa pierwsze środki wprowadzano do skrzyń w szalbach w postaci cieczy, dwa dalsze w postaci nasyconych krążków papieru¹⁶.

W celu zmniejszenia możliwości pochłaniania toksycznych gazów przez materiały nie będące obiektem gazowania w Niemczech w okresie międzywojennym zaczęto stosować komory gazowe. Były to pomieszczenia o gładkiej wyprawie ścian i sufitu, z kauczukową lub asfaltową powłoką oraz o odpowiednich, kamiennych podłogach¹⁷. Specjalnie zamykane drzwi załadownicze zapewniały również gazoszczelność. Budowano je przy zakładach produkcyjnych lub dużych magazynach, gdzie stale występował problem szkodliwych owadów, dotyczący dużej liczby lub

dużych ilości produktów. Do gazowania w takich komorach używano zarówno środków przeznaczonych do stosowania w skrzyniach, jak i cyjanowodoru oraz innych toksycznych gazów, stosowanych obecnie w komorach próżniowych. W przypadku np. środków spożywczych wykorzystywano również beczki i komory gazowe (także przewoźne) o lżejszej budowie, metalowe, z urządzeniami do ogrzewania i wymuszania obiegu gazów¹⁸. Brak jednak wzmianek w piśmiennictwie o zastosowaniu ich do fumigacji zabytków i muzealiów.

Próżniowe, podciśnieniowe komory do gazowania stosowano już w latach 30. ub. w. W Niemczech używano ich na szerszą skalę do gazowania produktów fabrycznych i niektórych środków żywności. W Polsce pierwsza próżniowa komora gazowa znalazła zastosowanie do fumigacji dóbr kultury dopiero w latach 60.¹⁹ Obecnie w Warszawie funkcjonują trzy takie urządzenia, o różnym stopniu zaawansowania technicznego (il. 4). We wszystkich stosowane są mieszaniny gazowe tlenku etylenu i dwutlenku węgla.



4. Ciśnieniowa komora do gazowania zbiorów muzealnych w Muzeum Narodowym, Oddział Wilanów (fot. A. Krajewski)

4. Pressure chamber for gassing museum exhibits at the National Museum, Department in Wilanów (photo: A. Krajewski)

16. H. Kemper, 1943, op. cit.

17. Ibidem.

18. E.J. Bond, 1989, op. cit.

19. K. Tiunin, *Kocioł próżniowy do dezynsekcji w Państwowym Muzeum Etnograficznym w Warszawie*, „Ochrona Zabytków”, 1966, nr 1, s. 77-79.

Dawne środki stosowane do gazowania

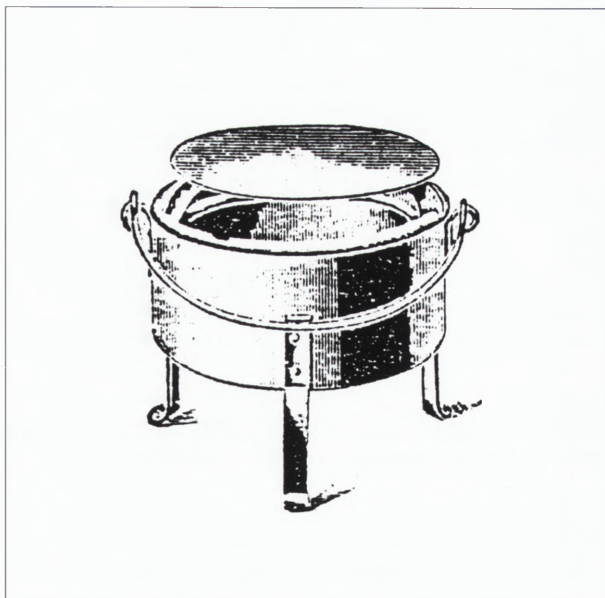
Stosowanie gazów do dezynsekcji drewna ma długą historię. Jak wynika z opisu w „Odysei”, dwutlenek siarki używany był w celach dezynfekcyjnych już w czasach Homera. Palenie siarki w bibliotekach stosowano do około 1900 r. Jeszcze w 1963 r. Werner zalecał stosowanie tego zabiegu²⁰.

Dwutlenek siarki w temperaturze +20°C i przy normalnym ciśnieniu ma formę gazową. Pomimo niepalności stwarza zagrożenie płowienia obiektów, ze względu na możliwość powstawania kwasu siarkowego. Mimo licznych zastrzeżeń technologicznych stosowano go rekordowo długo, nawet na bardzo cennych obiektach. Spalanie siarki, zgodnie ze wzorem $S + O_2 = SO_2$ w żaroodpornym naczyniu to najstarszy sposób otrzymywania dwutlenku siarki²¹. Jednak zawsze sposób ten był niezadawalający ze względów technologicznych.

W latach międzywojennych w Niemczech pojawił się szereg specjalnych preparatów do spalania, zaopatrzonych w utleniacze²² takich, jak: Acantex Fest, Antikorin, Delicia-Wanzenkerze Efdeli, Diamentan, Ebso, Epidal-Gas, Fanal-Bombe, Hanelyn-Gas, Mogil-Stick Gas, Vulkan-Gas, Ungeziefern-Kerze Atlas. Nazwy niektórych preparatów zdradzają ich przeznaczenie do zwalczania nie tyle ksylofagicznych owadów, co różnego rodzaju pasożytów i szkodników produktów spożywczych. Preparaty te spalano w gazowanych pomieszczeniach w firmowych urządzeniach takich, jak np. Hya czy Sulfator. Stosowano również aparat Clayton, w którym siarka spalana była w strumieniu świeżego powietrza, a dwutlenek siarki wdmuchiwany do gazowanych pomieszczeń. Urządzenie to stosowano jedynie w przypadkach działań na dużą skalę. Jeszcze w okresie II wojny światowej Niemcy zwalczali w ten sposób karaczany na statkach.

Aby spalanie miało szybki przebieg, stosowano spalanie dwusiarczku węgla²³, zgodnie ze wzorem: $CS_2 + 3O_2 = 2SO_2 + CO_2$. Zaletą tego sposobu było szybkie otrzymywanie dużej ilości dwutlenku siarki. Następowo przy tym lekkie podwyższenie temperatury pomieszczenia (o ok. 10 proc.) i wytworzenie niewielkiego nadciśnienia, co sprzyjało wnikaniu i skutecznemu działaniu gazu. Do spalania dwusiarczku węgla produkowano w latach międzywojennych w Niemczech dwunaczyniowe aparaty o nazwach: Amix, Salforkose (il. 5) i Verminal. Ich użytkownicy popełniali błąd – używali wody, wlewanej do większego naczynia, jako materiału termoizolacyjnego, podczas gdy lepszy był np. piasek.

Dwusiarczek węgla używany był również jako samodzielny środek do gazowania, jednak ciecz ta



5. Aparat Salforkose do spalania dwusiarczku węgla w celu uzyskania dwutlenku siarki (wg H. Kempera 1943)

5. The Salforkose apparatus used for burning carbon disulfide in order to obtain sulphur dioxide (according to H. Kemper, 1943)

uwalnia powoli toksyczne pary. Spalanie dwusiarczku węgla wymagało 1-2 m strefy bezpieczeństwa wokół aparatu, a powyżej niego sięgającej nawet 3 m. Ze względu na możliwość eksplozji konieczna była też ostrożność przy zapalaniu ciekłego dwusiarczku węgla. W niektórych preparatach dodawano substancje zmniejszające eksplozywność (np. Asulin i Salforkose), a konsystencja tłustej cieczy innych miała zmniejszyć ryzyko rozlania przy potrąceniu aparatu (np. Venoxiol).

Poważną wadą dwutlenku siarki jest jego duża zdolność do rozpuszczania się w wodzie, co stwarzało problemy przy gazowaniu obiektów przy zwiększonej wilgotności powietrza. Wykazywał też słabe wnikanie i był absorbowany przez różne substancje, wolne od zwalczanych owadów²⁴. Miał ponadto niszczące działanie na materiały skórzane, gumowe i tekstylne, zwłaszcza jedwab i sztuczny jedwab, co powodowało zmniejszanie odporności na rozrywanie. Również polerowane płyty marmurowe pod jego wpływem stawały się matowe, a na lśniących powierzchniach poślizgowych pojawiał się nalot²⁵.

W drugiej połowie ubiegłego stulecia zgłoszono patenty na zwalczanie owadów ozonem i dwutlenkiem węgla, ale brak jest w piśmiennictwie informacji o ich praktycznym zastosowaniu. Pomysł stosowania dwutlenku węgla jako gazu nietoksycznego odżył w ostatnich latach, ale nie został wykorzystany w praktyce.

20. A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

21. H. Kemper, 1943, op. cit.

22. Ibidem.

23. Ibidem.

24. Ibidem.

25. Ibidem.

Na początku XX w. rozpoczęto gazowanie różnych przedmiotów, w tym zbiorów muzealnych, zawierających obiekty z drewna, w specjalnych skrzyniach (il. 3) przy użyciu dwusiarczku węgla i czterochlorku węgla. W temperaturze +20°C i przy normalnym ciśnieniu obie te substancje występują w postaci cieczy. Dwusiarek węgla jest związkem palnym, a czterochlorek węgla niepalnym. Oba mogą rozmiękczać niektóre powłoki na drewnie (tab. 1). Stosowane były do gazowania niewielkich obiektów w skrzyniach. Na 1 m³ objętości skrzyni zalecane było użycie 200 g dwusiarczku węgla lub 350 g czterochlorku węgla²⁶. Czas działania takiej ilości dwusiarczku węgla określa się na 4 doby, przy temperaturze nie mniejszej niż +15°C.

Związki te zastosowano w 1912 i 1916 r. do gazowania ołtarza w jednym z austriackich kościołów²⁷. Odtąd wymieniano je w różnych opracowaniach. Pomimo licznych wad dwusiarczku węgla został użyty do gazowania w skrzyni predelli ołtarza Wita Stwosza z kościoła NMP w Krakowie po odzyskaniu go w 1946 r.²⁸

Chociaż w 1963 r. Straub zgłosił zastrzeżenia do stosowania dwusiarczku węgla, gazy te wymieniano jako środki dezynsekcyjne w różnych opracowaniach do końca lat 80. Zastrzeżenia w odniesieniu do dwusiarczku węgla dotyczyły m.in. rozpuszczania żywic i olejów oraz rozmięczania farb i werniksów, co przy dłuższym gazowaniu groziło spłynięciem malowideł. Zgłaszał je też Bohdan Marconi²⁹. Choć brakuje potwierdzeń w piśmiennictwie, gazy te stosowano do dezynsekcji zbiorów muzealnych w Polsce jeszcze w latach 70. ub. w.

Takie środki, jak mrówczan metylu (C₂H₄O₂), o temperaturze wrzenia +32°C³⁰ i formaldehyd, znajdowały zastosowanie przy gazowaniu niewielkich obiektów w skrzyniach lub ich namiastkach. W okresie III Rzeszy w Niemczech produkowany i używany był preparat zawierający mrówczan metylu o nazwie Areginal. W latach powojennych, zwłaszcza formaldehyd, znalazł zastosowanie w Polsce do gazowania zabytkowych dzieł sztuki. Marconi³¹ gazował przy pomocy par formaldehydu rzeźbę Św. Trójcy z XV w. z kościoła w Sierpcu, w celu uwolnienia jej od kołatka domowego. M. Fiedorowicz³² przy użyciu tego środka zwalczał „kornika” w pomorskiej szafie z XVII w.

Trudno powiedzieć na ile te zabiegi były skuteczne ze względu na brak klocków kontrolnych z larwami i odróżniania żerowisk opuszczonych od czynnych.

H. Kemper³³, jako stosowane w Niemczech środki do gazowania wymienia również: trichloronitrometan, znany powszechnie jako chloropikryna (tab. 1), trichloroetylen (tab. 1) i trichloroacetonitryl (C₂NCl₃, o temperaturze wrzenia +85°C). Chloropikryna w ilości 2% dodawana jest do bromku metylu Niemczech i Austrii (preparat Helm Dow-Fume MC-2)³⁴. Heinrich Kemper³⁵ wspomina także czterochloroetan, chlorek etylenu i dwuchlorek propylenu. W celu zwiększenia ich skuteczności proponował stosowanie mieszanin takich, jak: 75% chlorku etylenu i 25% czterochlorku węgla lub 90% chlorku propylenu i 10% czterochlorku węgla. O stosowaniu tych środków na konkretnych obiektach brak jest jednak informacji, podobnie jak o niepożądanych skutkach technologicznych.

Współczesne toksyczne środki do gazowania

Nie ochrona zabytków ani remonty budynków są wiodącą dziedziną, w której wykorzystuje się silnie reaktywne gazy używane do dezynsekcji i dezynfekcji. Gospodarka żywnościowa z jej zakładami produkcyjnymi i magazynami jest głównym odbiorcą usług z zakresu fumigacji³⁶. Co roku ukazują się odpowiednie rozporządzenia Ministra Rolnictwa i „Wykazy środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania”. Figurujące w nich reaktywne gazy wykorzystywane są również do ochrony materialnych dóbr kultury. Współczesne gazy toksyczne, wykorzystywane do gazowania dóbr kultury, dopuszczone są w Polsce zgodnie z ustawą o ochronie roślin uprawnych z 1976 r., nowelizowaną w 2001 r.

Wysoko toksyczne gazy, stosowane są wyłącznie przez wyspecjalizowane ekipy z posiadających odpowiednie uprawnienia firm. W swojej działalności opierają się one na wspomnianych aktach prawnych oraz na przepisach technicznych Państwowego Przedsiębiorstwa „Agropest”, które rozpadło się w latach 90. na kilka mniejszych firm.

26. J. Dominik, J. R. Starzyk, *Ochrona drewna. Owady niszczące drewno*, Warszawa 1989.

27. A. Unger, 1988, op. cit.

28. J. Z. Robel, *Zwalczanie czerwotoku w Ołtarzu Mariackim*, „Ochrona Zabytków”, 1948, nr 1, s. 7-14.

29. B. Marconi, *Zwalczanie owadów – szkodników drewna za pomocą promieni Roentgena, ultrakrótkich fal radiowych i ultradźwięków*, „Ochrona Zabytków”, 1953, nr 4, s. 218-223.

30. H. Kemper, 1943, op. cit.

31. B. Marconi, *O sztuce konserwacji*, Warszawa 1982, s. 41.

32. M. Fiedorowicz, *Konserwacja zabytków stolarszczyzny*, „Ochrona Zabytków”, 1953, nr 2-3, s. 174-178.

33. H. Kemper, 1943, op. cit.

34. A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

35. H. Kemper 1943, op. cit.

36. Autor pragnie wyrazić podziękowania inż. C. Zacharskiemu, prezesowi zarządu Zakładu Zwalczania Szkodników Żywności AGROPEST-FUM w Radomiu, za wprowadzenie w przepisy prawne regulujące dopuszczania i stosowania fumigantów w Polsce.

Do współcześnie wykorzystywanych gazów należą: cyjanowodor, fosforowodor, bromek metylu i tlenek etylenu. Pierwszy z wymienionych związków nie jest dopuszczony do stosowania w Polsce, a w krajach zachodniej Europy jego użycie uległo znacznemu ograniczeniu w stosunku do lat 20. i 30. Zestawienie warunków zalecanych w piśmiennictwie do gazowania drewna w celu zwalczania ksylofagicznych owadów podano w tab. 4. Wynika z niej, że stosowanie tych gazów odbywa się w dużej mierze „na wycucie”. Zwłaszcza czas gazowania dla poszczególnych środków jest w różny sposób określany przez poszczególne pozycje piśmiennictwa, w dodatku często w rażący sposób odbiegający od ustaleń podanych w starszych publikacjach³⁷.

Cyjanowodor

To silnie i szybko działający związek³⁸ (tab. 3). Jest substancją palną. Zastosowano ją skutecznie po raz pierwszy w 1915 r. przeciw kołatkom niszczącym drewno. W tzw. metodzie kadzi³⁹, gdzie uzyskiwano cyjanowodor w wyniku reakcji rozcieńczonego kwasu siarkowego z cyjankiem sodu: $2 \text{NaCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{HCN} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Metoda ta sporadycznie stosowana była jeszcze na początku lat 40. Od schyłku lat 20. produkowano w Niemczech fabryczny preparat Zyklon B⁴⁰. Był masowo wykorzystywany do gazowania magazynów żywności, młynów i zakładów przetwórstwa spożywczego, drewnianego wystroju zabytkowych obiektów architektury sakralnej, wagonów kolejowych i wielu obiektów innego typu. Z czasem zyskał złą sławę jako środek użyty przez hitlerowców w obozach koncentracyjnych w czasie II wojny światowej. Zyklon B zawiera materiał nośny (rodzaj grysu), nasączony kwasem pruskim. Jest preparatem produkowanym do dziś, wysypywanym z puszek bezpośrednio przed użyciem. Obecnie stosowanymi materiałami w preparatach do gazowania cyjanowodorem są papierowe ścinki lub tekturowe krążki nasączane kwasem pruskim.

Cyjanowodorem, mimo jego agresywnego działania na złocenia, gazowano szereg zabytków, m.in. zamek królewski w Kalmarze w Szwecji, ołtarz z kościoła w Kefermarkt oraz wiele innych, przede wszystkim w Niemczech i Austrii⁴¹. Zastosowanie tego gazu do zwalczania kołatka domowego

w figurach głównej sceny ołtarza Wita Stwosza z kościoła NMP w Krakowie zaplanowano w 1932 r. Odstąpiono jednak od tego zamiaru właśnie ze względu na niszczące działanie na złocenia⁴². Nie znalazłem jakichkolwiek wzmianek o stosowaniu cyjanowodoru w Polsce do fumigacji dóbr kultury, być może w związku z utrzymującą się od dawna krytyczną opinią konserwatorów⁴³.

Fosforowodor

Od opracowania w 1936 r. metody „Delicia”⁴⁴ rozpoczęto na szeroka skalę wykorzystywanie fosforowodoru w celu zwalczania szkodników artykułów spożywczych, innych materiałów (w tym drewna) i całych budynków. Środek ten (tab. 3) stosowany jest do dzisiaj i wchodzi w skład ofert wielu firm w Polsce, zajmujących się zwalczaniem szkodników. Reaguje z miedzią, powodując czernienie warstw pozłotniczych, które zawierają domieszkę tego metalu. Jest on również związkiem palnym, co wymaga ostrożności przy jego stosowaniu. Aplikowany jest w postaci fosforu glinowego wykładanego w aluminiowych szalkach, który w zetknięciu z parą wodną z powietrza uwalnia toksyczny gaz.

Bromek metylu

Bromek metylu (tab. 3), którego owadobójcze działanie odkryto w 1932 r., zastosowany został na szerszą skalę około 1950 r. w Anglii, Danii, USA, Australii i Nowej Zelandii⁴⁵. Jest to gaz wypuszczany ze stalowych butli ciśnieniowych. Użyto go m.in. na początku lat 50. do zwalczania tykotka pstrego w dębowym drewnie okrętu HMS „Victory”, stojącego w suchym doku w Portsmouth⁴⁶ oraz do dezynsekcji drewna świętości narodowych w Japonii⁴⁷. Stosowany jest do dzisiaj, wchodzi w skład ofert polskich firm dezynsekcyjnych.

W przypadku tego gazu, używanego od lat do fumigacji m.in. materialnych dóbr kultury, szykują się duże zmiany. Produkcja fumigantów i ich stosowanie do dezynsekcji i dezynfekcji zabytków, jak już wspomniano, uwarunkowana jest decyzjami prawnymi. W kwietniu 2002 r. Międzynarodowa Komisja Ochrony Roślin FAO określiła międzynarodowe normy o mocy prawnej dla opakowań z drewna, które będą w najbliższych latach obowiązywały także kraje

37. H. Kemper, 1943, op. cit.

38. H. W. Frickhinger, *20 Jahre Blausäuredurchgasung in Deutschland*, „Anzeiger für Schädlingskunde”, t. 13, 1937, nr 10; A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.; E. J. Bond 1989, op. cit.

39. H. Kemper, 1943, op. cit.

40. Ibidem; A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.; A. Unger, 1988, op. cit.; A. Unger, W. Unger, 1992, op. cit.

41. A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

42. J. Z. Robel, 1948, op. cit.

43. Ibidem; B. Marconi, 1953, op. cit.

44. F. Flury, *Über Phosphorwasserstoff*, „Anzeiger für Schädlingskunde”, t. 13, 1937, nr 3, s. 26-28, A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

45. A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

46. R. C. Fisher, 1958, op. cit.

47. A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

UE. Przewidują one odpowiednie znakowanie drewna, gazowanie lub traktowanie wysoką temperaturą i zaopatrzenie w świadectwo „zdrowia”. Znaczną rolę odegrała tu Chińska Republika Ludowa, doprowadzając do wymogu gazowania drewnianych opakowań bromkiem metylu. Ten silnie toksyczny związek, uznany za kancerogeny, będzie w użyciu w UE tylko do 2005 r., a w Niemczech nie jest stosowany od października 2002 r.⁴⁸ Bromek metylu ma zastąpić fluorek sulfurylu.

Tlenek etylenu

Tlenek etylenu (tab. 3) jest w użyciu od lat 60. To środek najdłużej stosowany w Polsce przez specjalistyczne firmy. W celu zmniejszenia silnej eksplozywności stosowany jest w mieszkankach z innymi gazami: dwutlenkiem węgla, mrówczanem metylu (HCOOCH_3) lub dwufluorodwuchlorometanem (CF_2Cl_2)⁴⁹. Zestawienie tych mieszanin podano w tab. 2.

W Polsce mieszaniny gazowe, zawierające 10% tlenu etylenu i 90% dwutlenku węgla, znane są jako Rotanox, produkt Nadodrzańskich Zakładów „Rokita” w Brzegu i Gaz S⁵⁰, produkt firmy „Steryl Gaz” w Płocku. Rotanox doczekał się już przed wieloma laty opracowania technologii stosowania w komorach próżniowych⁵¹, z powodzeniem używanej u nas do dziś. Służył też do gazowania magazynów i obiektów przetwórstwa żywności do czasu odkrycia niekorzystnych reakcji tlenu etylenu z substancjami spożywczymi, mającymi skutki kancerogenne.

Fluorek sulfurylu

Środkami o mniejszym znaczeniu w praktyce dezynfekcyjnej pozostają fluorek sulfurylu (tab. 3) i akrylonitryl. W Polsce dotychczas nie były stosowane i nie są zgłaszane w ofertach profesjonalnych firm. Fluorek sulfurylu został przebadany pod względem właściwości owadobójczych w USA w latach 50. i użyty m.in. do zwalczania termitów. W Europie i Japonii wykazywano do niedawna małe zainteresowanie tym związkiem jako środkiem owadobójczym. Fumigant ten, odznaczający się znakomitą dyspersją, bardzo toksyczny dla wszystkich stadiów postembryonalnych owadów⁵², przewidziany jest do zastąpienia bromku metylu w krajach UE. Znajduje się on w trakcie procedury dopuszczenia do użytku⁵³.

Akrylonitryl

Akrylonitryl (tab. 1) stosowany był w Niemczech od około 1955 r.⁵⁴ jako firmowy preparat o nazwie Ventox, m.in. do dezynsekcji ładowni statków. W 1981 r. jego wykorzystywanie zostało zabronione.

Środki sublimujące i środki do zadymiania

Oprócz typowych środków i metod fumigacji mamy do czynienia również z substancjami działającymi jako trucizny oddechowe, ale aplikowanymi w sposób nie określany mianem gazowania. Należą do nich substancje sublimujące, powszechnie stosowane m.in. jako środki przeciwmolowe i środki ochrony muzealnych zbiorów zoologicznych. Od bardzo dawna używane (i krytykowane) są np. naftalina i paradwuchlorobenzen. Pozostają dostępne w handlu detalicznym i aplikowane są przez indywidualnych odbiorców bez prawnych ograniczeń. Preparaty zawierające paradwuchlorobenzen produkowane są co najmniej od lat 30. XX w. do dziś (np. niemieckie środki Globol, Delicia – Mottengas czy Motki). Znalazły one zastosowanie w zwalczaniu szkodników tekstyliów i futer, np. moli i mrzyków, a także do ochrony zbiorów zoologicznych. Jako środek przeciwmolowy używany był też sześciocloroetan. Zastosowano go ponad pół wieku temu, m.in. w przeciwmolowym preparacie niemieckim Mottenhexe.

Zarzuconym pomysłem, zbliżonym do gazowania ze względu na obecność trucizn oddechowych i ogarnianie obiektu w wyniku dyfuzji, było zadymianie, do którego ze względu na specyfikę technologii można zaliczyć również opisanie wcześniej palenie siarki czy dwusiarczku węgla w celu uzyskiwania dwutlenku siarki. Zadymianie, o ile można się zorientować na podstawie literatury, dawało efekt lekkiego okopcenia obiektów.

W XIX w. stosowano palenie tlenu arsenu w celu uwalniania księgozbiórów od szkodliwych owadów. W latach 70. XX w. próbowano w Wielkiej Brytanii uzyskać ochronę drewna budowlanego (także w zabytkach) poprzez zadymianie spalaniem preparatami, zawierającymi lindan i dieldrin⁵⁵, substancji czynnych powszechnie używanych w ówczesnych impregnatach olejowych i zawierających rozpuszczalniki organiczne. Zabieg miał być podejmowany przez

48. H. Krehan, *Eine globale Bedrohung. Schadorganismen in Verpackungsholz*, „Holz – Zentralblatt”, 2002, nr 101.

49. A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

50. Nie należy go mylić z fumigantem określanym jako S-GAS, pod którą to nazwą kryje się bromek metylu.

51. K. Tiunin, 1966, op. cit.; J. Dominik, P. Rudniewski, J. Ważny, *Badania nad zastosowaniem tlenu etylenu do dezynsekcji drewna zabytkowego*, „Zeszyty Naukowe SGGW”, „Leśnictwo”, 1970, nr 14, s. 165-170.

52. E.J. Bond, 1989, op. cit.

53. H. Krehan, 2002, op. cit.

54. A. Unger, W. Unger, 1986, op. cit.

55. G.R. Coleman, *Insecticidal smokes for the conservation of structural timbers*, (w:) Preprints of the Contributions to the Oxford Congress 17-23 September 1978, „Conservation of Wood in Painting and the Decorative Art”, [The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 6 Buckingham Street], London 1978.

kilka tygodni w okresie rójki tytotka pstrego (marzec/kwiecień) przez kilka kolejnych lat, co miało zapewniać zarówno zwalczanie tego gatunku, jak i długoletnią ochronę profilaktyczną. Sposób ten nie przyjął się w praktyce, prawdopodobnie ze względu na znaczną pracochłonność.

Nowe pomysły – nietoksyczne gazy duszące

Znacznie bezpieczniejsze w użyciu gazy obojętne mogą również skutecznie uśmiercać ksylofagiczne owady. Gdy ich ilość zakłóca normalne stosunki gazowe panujące w środowisku, dochodzi do niedotlenienia owadów i w konsekwencji uduszenia. Muszą jednak oddziaływać przez stosunkowo długi czas, aby ograniczony zapas tlenu został wyczerpany przez owady.

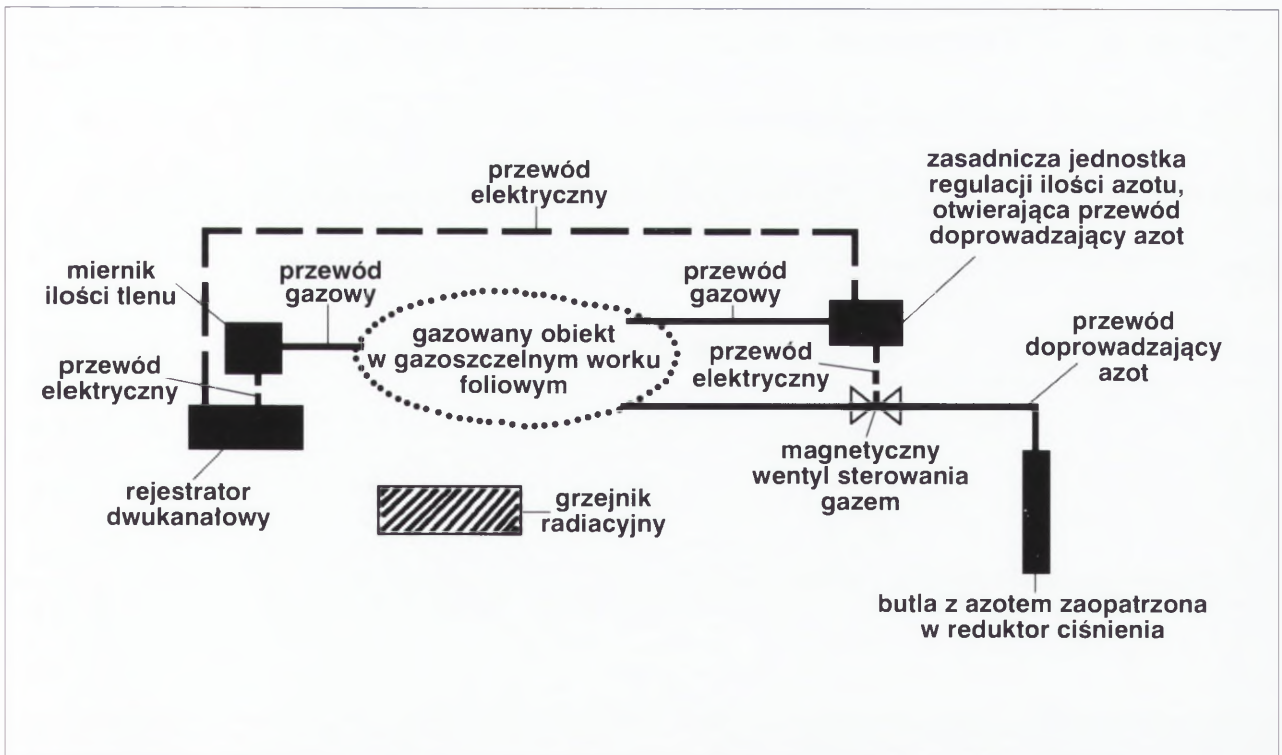
Gazami takimi są dwutlenek węgla (CO_2), azot (N_2) i gazy szlachetne takie, jak argon i hel. Azot i gazy szlachetne występują w powietrzu jako składniki stałe. Udział azotu jest przy tym stosunkowo duży – wynosi on aż 78,08%. Dwutlenek węgla należy do zmiennych składników powietrza atmosferycznego. Tlen stanowi zaś jego stały składnik (20,95%).

Eliminując w gazowanym obiekcie do minimum udział tlenu na korzyść jednego z wymienionych gazów można spowodować uduszenie owadów, które są organizmami tlenowymi.

Azot wydaje się być bardziej właściwy do tego celu niż dwutlenek węgla, który stosowany w warunkach dużej wilgotności powietrza może powodować powstawanie kwasu węglowego, co np. stwarza niebezpieczeństwo chemicznych zmian pigmentów, a także może powodować, że związek ten stanie się pośrednio reaktywnym. Jako cięższy od powietrza wypiera je i działa dusząco, co wymaga większych zabezpieczeń przy wykonywaniu zabiegu gazowania. Poza tym działanie dwutlenku węgla na poszczególne stadia ksylofagicznych owadów nie zostało wystarczająco przebadane.

Azot

Gaz ten został zastosowany przez konserwatorów z Berlina i Drezna oraz *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*⁵⁶ do gazowania polichromowanego ołtarza ze sceną koronacji NMP, Piety i obrazu Łukasza Cranacha Młodszego, umieszczonych w rodzaju worka z folii polietylenowej (il. 6).



6. Szkic zasady działania urządzenia SSB do gazowania azotem (wg A. Unger i W. Unger, 1992)

6. Sketch showing the principle of the SSB equipment for gassing with hydrogen (according to A. Unger and W. Unger, 1992)

56. A. Unger, W. Unger, 1992, op. cit.

W celu kontroli skuteczności zabiegu w worku umieszczono również klocki z bielu sosny o wymiarach 1,5 x 2,5 x 5 cm oraz 7 x 10 x 25 cm z jajami, larwami, poczwarkami i chrząszczami kołatka domowego i spuszczela pospolitego. Taki sposób kontroli skuteczności zabiegu w przypadku gazów reaktywnych zalecają również Jan Dominik i Jerzy R. Starzyk⁵⁷. Zabezpieczeniu względnej wilgotności powietrza (55-62%) służy umieszczenie nasyconego wodnego roztworu glukozy w szalce. W celu sprawdzenia wilgotności do przedziału 55-58% umieszczono również nasycone roztwory wodne azotanu wapnia i magnezu. Foliowy worek zaopatrzony był

w szczelne wloty do wpuszczania azotu i pomiaru jego ciśnienia oraz do wypierania tlenu. Azot wpuszczano powoli przez dłuższy czas aż do wyparcia tlenu. Potem szczelnie zamknięto worek. Aby zapobiec dyfundowaniu tlenu przez nieszczelności folii zastosowano samoczynne utrzymywanie nadciśnienia 5 Pa. Uzyskano w ten sposób w foliowym worku zawartość tlenu poniżej 1,5% objętości.

Najpóźniej po 4 tygodniach takiego działania w pokojowej temperaturze uzyskano pełną śmiertelność umieszczonych grup wszystkich stadiów rozwojowych obu gatunków ksylofagicznych owadów.

THE DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF THE DISINSECTIZATION OF CULTURAL PROPERTY BY MEANS OF FUMIGATION

A survey of fumigation methods and measures used in the past century.

The author analysed assorted aspects of applying toxic gases, i. a. sulphur dioxide, carbon disulfide, carbon tetrachloride, hydrogen cyanide, phosphine,

methyl bromide, acrylonitrile and sulfuryl fluoride, and concisely described the first practical application of non-toxic hydrogen for combating insects in museum exhibits made of wood.

57. J. Dominik, J.R. Starzyk, 1989, op. cit.

Tabela 1. Ważniejsze gazy używane dawniej do zwalczania owadów w drewnie

Nazwa gazu	Wzór chemiczny	Nazwa handlowa (kraj)	Gęstość gazu (gęstość powietrza = 1) i wybrane właściwości fizyczne przy 20°C	Materiały towarzyszące drewnu, przy obecności których gaz nie powinien być stosowany i inne wady
akrylonitryl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ 77,6°C	Ventox (RFN)	1,83 (gaz), bezbarwna, palna ciecz	brak danych, płynna postać koroduje metale
czterochlorek węgla	CCl_4 76,7°C	—	5,50 (gaz), bezbarwna, niepalna ciecz	rozmiękczenie laku i wosku, możliwość korozji metali, przy długiej obecności możliwość tworzenia fosgeny pod wpływem światła słonecznego
dwusiarczek węgla	CS_2 46,3°C	—	2,64 (gaz), bezbarwna, palna ciecz o trwałym zapachu	lekkie schłodzony ma małą toksyczność w stosunku do owadów, może rozmiękczać pokost i farby olejne
dwutlenek siarki	SO_2 -10°C	—	2,26 bezbarwny, niepalny gaz	możliwość powstawania kwasu siarkowego i płowienia obiektów

Tabela 2. Stosunek tlenu etylenu do innych gazów w różnych preparatach do zwalczania owadów w drewnie

Nazwa handlowa preparatu	Kraj (i okres)	Udział tlenu etylenu [%]	Udział dwutlenku węgla [%]	Udział innych gazów [%]
ETOX	Niemcy (RFN)	90	10	—
ETOXIAT	Niemcy (RFN)	45	10	mrówczan metylu 45
GAS-S	Polska	10	90	—
LEUTOX	Niemcy (NRD)	10	90	—
PENNGAS	USA	12	—	dwufluoro-dwuchlorometan 88
ROTANOX	Polska	10	90	—
T-GAS	Niemcy (III Rzesza)	90*	10	—

* Informację tą podał H. Kemper, 1943, op. cit.. Być może jednak zamienił udziały obu substancji w mieszaninie.

**Tabela 3. Gazy używane obecnie do zwalczania owadów w drewnie
(nazwy stosowanych w Polsce gazów zaznaczono pogrubionym drukiem)**

Nazwa gazu	Wzór chemiczny	Nazwa handlowa gazu lub mieszanin, w których występuje lub występował (kraj)	Gęstość gazu (gęstość powietrza = 1) i wybrane właściwości fizyczne przy 20°C	Materiały towarzyszące drewnu, przy obecności których gaz nie powinien być stosowany i inne wady
cyjanowodór	HCN 25,6°C	Cyanogas (USA) Evercyn (NRD) Zyclon (RFN)	0,94 (gaz), bezbarwna, palna ciecz o zapachu migdałów	nie zalecany w przypadku obecności pokostu i wosku (np. w warstwach farb), przy zwiększonej wilgotności powietrza reaguje ze złotem, srebrem i miedzią
fosforowodór	PH ₃ -87,7°C	Delicia - Gastoxin (NRD) Phostoxin (RFN)	1,18 bezbarwny, palny gaz o zapachu karbidu	powoduje czernienie miedzi i jej stopów (mosiądzu, brązu), złota i srebra o niskich próbach
bromek metylu	CH ₃ Br 4,5°C	Rabasan (RFN) Haltox (RFN) S-Gas (Szwajc.)	3,27 bezbarwny, niepalny gaz	przebarwia pigmenty zawierające ołów, nieprzyjemny zapach przy długim oddziaływaniu na skórę
tlenek etylenu	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C} \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ 10,7°C	w mieszaninach z innymi gazami: Cartox (USA) Etox (RFN) Etoxiat (RFN) Gaz-S (Polska) Leutox (NRD) Oxyfume (USA) Rotanox (Polska) T-Gas (III Rzesza)	1,52 bezbarwny, palny gaz używany w mieszaninie z dwutlenkiem węgla (najczęściej 1:9) w celu obniżenia eksplozywności	mieszanki od 2,6 % zawartości tego gazu są wybuchowe
fluorek sulfurylu	SO ₂ F ₂ -55,4°C	Vikane (USA)	3,25 bezbarwny, bezwonny, niepalny gaz	nie do końca wykluczone oddziaływanie na barwniki

Tabela 4. Warunki skutecznego użycia toksycznych gazów przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym w celu zwalczania ksylofagicznych owadów wg różnych publikacji

kryterium	cyjanowodór	fosforowodór	bromek metylu	tlenek etylenu i dwutlenek węgla (1 : 9)
zakres działania	insektycyd (fungicyd)	insektycyd	insektycyd, fungicyd	insektycyd, fungicyd
toksyczne stężenie (g/m ³) w stosunku do owadów/czas działania [godz.] (wg A. Ungera i W. Unger 1992)	20 – 30 / 72	2 – 4 / 120 – 240	20 – 60 / 24 – 72	500 – 1000 / 4
toksyczne stężenie (g/m ³) w stosunku do owadów i czas działania [godz.] (wg J. Dominika i J.R. Starzyka 1989)	30 / 120	2 / 120	50 / 120	—*
toksyczne stężenie (g/m ³) w stosunku do owadów i czas działania [godz.] (wg A. Ungera i W. Unger 1986)	20 – 30 / 72	2 – 4 / 120 – 240	40 – 60 / co najmniej 24	—**
minimalna temperatura, przy której można prowadzić gazowanie (wg A. Ungera i W. Unger 1986, 1992)	5	15	0	10
wilgotność powietrza	sprzyjająca jest mała wilgotność powietrza	korzystna jest średnia wilgotność powietrza	korzystna jest wilgotność powietrza średnia do wysokiej	sprzyjająca jest duża wilgotność powietrza
sposób uwolnienia gazu	nasycone ścinki papieru lub tektury	tabletki fosforu glinu	ciecz w odpowiednich zbiornikach	stalowe butle
desorpcja z drewna	powolna	szybka	szybka	przewlekła

* W publikacji J. Dominika, P. Rudniewskiego, J. Ważnego (1970) podano warunki skutecznego zwalczania ksylofagicznych owadów przy użyciu mieszanki tlenu etylenu i dwutlenku węgla (w stosunku 1:9) w podciśnieniu od 10,7 do 66,7 hPa przez czas od 5 do 24 godz.

** W publikacji A. Ungera i W. Unger (1986) warunki zwalczania owadów podano dla czystego tlenu etylenu: 30 – 45 g/m³ przez czas od 5 do 24 godz.