

— Przegląd środków biobójczych używanych prewencyjnie i interwencyjnie wobec obiektów zabytkowych na przykładzie zbiorów zielnikowych

DOI: 10.36155/NK.21.00003

Magdalena Grenda-Kurmanow

<https://orcid.org/0000-0001-7919-5469>

notes 21_2019
konserwatorski

Summary: Magdalena Grenda-Kurmanow, *Review of biocides used as prevention and intervention measures for historic artefacts, with special regard to herbaria collections*

This paper is a review of biocides used in historical herbaria collections, but also applied to many other types of artefacts. Herbaria with desiccated plants, composed of organic material combined with other organics, such as glues, pastes, and other cellulose-based and proteinaceous materials, are particularly vulnerable to pest infestation. Several chemical compounds have been used either to prevent the infestation or to fight the occurring pest attack. Most of them are now phased out or restricted in use and production. Biocides pose numerous threats both to the artefacts and people working in the heritage sector, such as conservators. This review provides a comprehensive list of biocides used in herbaria with references, chemical identification, and material characterisation, in particular regard to deterioration processes induced in artefacts. The review is a part of the project “Heritage preservation and ethnobotany. Analysis of the influence of conservation treatment on genetic material comprised in historic herbaria” (project no. 2014/13/N/HS2/03118) funded by the National Science Centre in Poland.

— W niniejszym artykule zostały opisane środki biobójcze używane w ochronie m.in. zabytkowych zielników przed zniszczeniami biologicznymi, głównie spowodowanymi przez owady. Wiele z tych środków było i jest stosowanych również w przypadku innych obiektów zabytkowych, także w zbiorach archiwalnych i bibliotecznych. Do zwalczania szkodników często wykorzystywano popularne i łatwo dostępne substancje biobójcze. Niestety wiele z tych środków wykazało szkodliwy wpływ nie tylko na owady i mikroorganizmy, ale również na inne formy życia, w tym życie ludzkie, oraz na same zabytki. Historia użytkowania środków biobójczych w instytucjach i pracowniach konserwatorskich najczęściej nie jest dobrze udokumentowana, artykuł ma zatem na celu przybliżenie problematyki związanej z ich użyciem.

Zielniki z zasuszonymi roślinami są obiektami na podłożu papierowym, zawierającymi materiał biologiczny (rośliny), niejednokrotnie przyklejany za pomocą klejów pochodzenia naturalnego. Taka kombinacja elementów składowych sprawia, że zielniki są szczególnie narażone na zniszczenia spowodowane przez owady i gryzonie. Niestabilne warunki przechowywania, wahania klimatyczne bądź zdarzenia losowe związane z obecnością wody (takie jak zawilgocenie, zalanie) stwarzały również warunki do rozwoju pleśni. Zielniki, w których rośliny nie zostały przyklejone do podłoża, tylko kolekcjonowano je w formie luźno leżących między kartami okazów, także nie były wolne od zagrożenia działalnością owadów i mikroorganizmów. Przechowywane w towarzystwie innych zbiorów, w sąsiedztwie materiałów „atrakcyjnych” dla szkodników (głównie klejów pochodzenia naturalnego), ulegały zniszczeniu. Ponadto niektóre gatunki roślin zielnikowych są bardziej podatne na atak owadów niż inne. Do bardziej zagrożonych grup należą okazy roślin jednoliściennych o płatkach przypominających kwiaty (ang. *petaloids*), wielu gatunków rodzin dwuliściennych, zwłaszcza astrowatych, a także grzybów. Do bardziej odpornych na atak owadów należą mszaki i porosty¹.

¹ Hall 1988.

Problem zniszczeń spowodowanych działalnością owadów był znany od początku tworzenia zielników². Wzmianki na temat stosowania różnego rodzaju środków działających biobójczo lub jako repelenty pojawiają się już w pierwszej znanej publikacji opisującej technikę tworzenia zielników, *Isagoge in rem herbariam libri duo* Adriana van den Spieghela z 1606 roku³. Autor pisze w niej o goździkowym proszku i aloesie, który dodaje do kleju służącego do przyklejania okazów. W kolejnym historycznym źródle, autorstwa Josepha Pittona de Tourneforta, można znaleźć krytyczną wzmiankę o środkach biobójczych pochodzenia roślinnego, wśród których wymienia on również wywar z aloesu (*aloe hepatica*), ponadto wywar z bylicy piołunu („absyntu”, *Artemisia absinthium* L.) i cytwaru (*Artemisia cina* O. Berg.)⁴, które jednak odbarwiały okazy.

Innymi roślinami i substancjami pochodzenia roślinnego używanymi generalnie jako pestycydy i repelenty były: kamfora – składnik olejku cynamonowca kamforowego (*Cinnamomum camphora* (L.) J. Presl.); olejek kasjowy z cynamonowca chińskiego (*Cinnamomum cassia* (L.) J. Presl.); tymol i karwakrol – składniki olejku tymianku (*Thymus vulgaris*), macierzanki piaskowej (*Thymus serpyllum* L.) i chropawca wonnego (adżwan, *Trachyspermum ammi* L. lub *Carum copticum* L.); miodła indyjska (*Azadirachta indica* A. Juss.); pyretryna zawarta we wrotyczu dalmatyńskim (*Tanacetum cinerariifolium* (Trevir.) Sch. Bip, niegdyś nazywanym złocieniem dalmatyńskim, *Chrysanthemum cinerariifolium* (Trevir.) Sch. Bip); linalol, składnik olejku lawendy lekarskiej (*Lavandula angustifolia* Mill., niegdyś *Lavandula officinalis* Chaix); terpentyna z destylacji żywicy sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.); ulistnione pędy bagna zwyczajnego (*Rhododendron tormentosum* Harmaja, syn. *Ledum palustre* L.)⁵; tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.); imbir żółty (*Zingiber cassumunar* Roxb.); tytoń

2 Za najbardziej prawdopodobny początek historii powstawania zielników z zaszuszonymi roślinami uznaje się lata 1530–1540 (Bridson, Forman 1999, s. 4).

3 Spieghel 1606, s. 81.

4 Tournefort 1694, s. 547 i nast.

5 Dziś bagno zwyczajne objęte jest ochroną gatunkową (Drobnik 2009, s. 165).

(z tytoniu szlachetnego, *Nicotiana tabacum* L.); strychnina, zawarta w kulczybie wronim oku (*Strychnos nux-vomica* L.); jawajski pieprz długi (*Piper retrofractum* Vahl); nasiona miłorzębu dwuklapowego (*Ginkgo biloba* L.); olejek z palczatki (*Cymbopogon nardus* (L.) Rendle lub *Cymbopogon winterianus* Jowitt); rotenon zawarty w korzeniach wielu roślin z rodziny bobowatych (*Fabaceae*)⁶ oraz mentol, olejek cedrowy czy olejek z gorzkich migdałów⁷. Wiele z nich zostało w pewnym momencie syntetyzowanych, co miało usprawnić produkcję danej substancji oraz ujedynolnić jej skład i działanie. Niektóre z nich nadal używane są w celach biobójczych, na przykład pyretryny, zarówno w formie naturalnej, jak i syntetycznej.

Z biegiem czasu użytkownicy i opiekunowie zbiorów zaczęli dostrzegać, że stosowanie biocydów jest szkodliwe nie tylko dla owadów i mikroorganizmów, ale też dla zdrowia i życia ludzkiego. Nasza cywilizacja nadal zmagą się z problemem użycia „cudownych” chemikaliów, używanych w celach biobójczych, które ułatwiają produkcję w wielu obszarach, zmniejszając jej koszty, ale jednocześnie powodują nieodwracalne zmiany w środowisku i codziennym życiu człowieka. Najczęściej przywoływanym w tej kwestii przykładem jest wycofany już z powszechnego użycia pestycyd o nazwie DDT. Środek ten zapewnił swojemu wynalazcy Paulowi Hermannowi Müllerowi Nagrodę Nobla w 1948 roku w dziedzinie medycyny, za wykazanie skuteczności DDT jako pestycydu i możliwości stosowania go w walce z malarią i żółtą febrą. DDT do tej pory jest stosowany do leczenia malarii. W czasach intensywnego jego stosowania w rolnictwie ten sam środek doprowadził niemal do eksterminacji całych populacji ptaków w USA⁸ i jest jednym z pestycydów najbardziej trwale zatrzuwających środowisko, wykrywanych obecnie w populacjach zwierząt zamieszkujących Arktykę⁹.

6 Drobnik 2009, s. 164 i nast.; Prance, Nesbitt 2005; Purewal 2012.

7 Hawks 2001.

8 Jagannath, Shore, Walker, Ferns, Gosler 2008.

9 Doyle 2008.

Takie przykłady przypominają, że potrzebna jest świadomość zagrożeń, by móc odpowiedzialnie i skutecznie dbać o ochronę zarówno środowiska, jak i własnego zdrowia, a także – o bezpieczeństwo obiektów zabytkowych. Taki jest też cel niniejszego artykułu¹⁰.

Klasyfikacja środków biobójczych

Środki biobójcze można podzielić na kilka grup ze względu na sposób działania. Wśród pestycydów można zatem wymienić: trucizny pokarmowe (które szkodniki powinny spożyć), środki działające przy bezpośrednim kontakcie, „zalegające” (ang. *residual*), desykanie (mające powodować dehydratację, a następnie śmierć owadów), regulatory wzrostu owadów oraz fumiganty. Biocydy mogą występować w różnych postaciach: w mieszankach z rozpuszczalnikami lub substancjami obojętnymi, jako koncentraty olejowe, emulsyjne, pudry do rozrabiania z wodą, drobno starte proszki, przynęty do spożycia przez szkodniki razem z jedzeniem, kapsułki emitujące toksyczną substancję oraz paski z tworzywa sztucznego nasycone pestycydem¹¹.

Najbardziej znanym i powszechnie stosowanym w zielnikach pestycydem był chlorek rtęci. Pierwszym odniesieniem do jego użycia jest opis Tourneforta, który używał go w postaci związku rtęci jednowartościowej (*mercure doux*) i dwuwartościowej (tzw. sublimat, fr. *sublimé corrosif*), jako dodatków do kleju

¹⁰ Stała edukacja i pogłębianie świadomości w zakresie użycia środków biobójczych są niezbędne. W dobie panującej w 2020 roku pandemii koronawirusa COVID-19 ponownie okazało się, jak łatwo jest doprowadzić do katastrofalnych pomyłek związanych ze stosowaniem środków biobójczych, które są szkodliwe jednocześnie dla wielu form życia (niekoniecznie w taki selektywny sposób, który zaspokajałby oczekiwania użytkownika). Przytaczam tu negatywnym przykładem jest zastosowanie w Hiszpanii podchlorynu sodu (środka wybielającego) do „dezynfekcji” plaży w Zahara de los Atunes. Pobudki ekonomiczne i związane z nimi przygotowania do ponownego otwarcia kurortu dla turystów były przyczynkiem do podjęcia decyzji skutkującej zrujnowaniem przyrody i zagrożeniem zdrowia osób, które będą korzystać z plaży (Sochaczewski 2020).

¹¹ Dawson, Strang 1992.

zwierzęcego, którym przyklejał okazy¹². Ale lista toksycznych substancji używanych w charakterze zabezpieczenia przez atakiem szkodników jest dużo dłuższa.

Stosowane w zielnikach biocydy zsyntetyzowane przez człowieka, również te, które są syntetyczną wersją substancji naturalnych, zostały zestawione w tabeli 1. Tabela zawiera odniesienia do publikacji, w których znajdują się informacje na temat poszczególnych substancji używanych w kolekcjach zgromadzonych w zielnikach. Literatura na temat samych biocydów jest znacznie bogatsza i oprócz opracowań ogólnych, w których użycie pestycydów jest omówione w odniesieniu do ogółu obiektów muzealnych¹³, obejmuje takie obszary dziedziny, jak obiekty etnograficzne, taksydermiczne, „zbiory mokre” (ang. „*fluid collections*”; czyli preparaty przechowywane w odpowiednich roztworach), entomologiczne czy kolekcje botaniki ekonomicznej. W tych grupach można odnaleźć właściwie wszystkie biocydy wymienione w poniższej tabeli, jak również inne substancje, takie jak boraks, metoksychlor czy glifosat¹⁴, które najprawdopodobniej nie były używane w przypadku zielników. Najprawdopodobniej, ponieważ rozwój i dostępność czułych technik analitycznych, głównie chromatograficznych, dostarcza wciąż nowych odkryć. Niejednokrotnie resztki pestycydów, w formie osadów lub produktów degradacji poszczególnych związków chemicznych, są mniej ewidentne na obiektach zielnikowych niż na obiektach zoologicznych¹⁵. Najbardziej obszerna literatura dotyczy wspomnianego już chłorku rtęci, który był jednym z najwcześniej używanych środków biobójczych, a jednocześnie jednym z tych pestycydów, które trwale zanieczyszczają i uszkadzają okazy oraz są niebezpieczne dla zdrowia człowieka, także po wielu latach od zastosowania¹⁶.

¹² Tournefort 1694, s. 547 i nast.

¹³ Przykładowe opracowania: Dawson, Strang 1992; Hawks 2001; Sirois 2001; Odegaard, Sandongi 2005; Odegaard, Zimmt 2008; Pfister 2008.

¹⁴ Glastrup 1987; Hawks 2001; Odegaard, Zimmt 2008.

¹⁵ Purewal 2001.

¹⁶ Charakterystyka chłorku rtęci podana jest w dalszej części tekstu wraz z opisem innych pestycydów używanych w zielnikach.

W tabeli pod nazwą każdego pestycydu znajduje się również numer identyfikacyjny CAS (rejestr w Chemical Abstract Service)¹⁷. W przypadku gdy wymieniona jest cała grupa związków (np. pyretryny lub karbaminiany), podano numer CAS dla reprezentatywnych substancji. Nie oznacza to jednak, że w danej grupie nie występują inne substancje, o innych numerach rejestrowych. W trzeciej kolumnie tabeli umieszczona została informacja, czy dany środek ma negatywny wpływ na materiał genetyczny obiektów występujących w zbiorach muzealnych. Ze względu na ograniczoną liczbę badań w tym zakresie, informacja na temat wpływu na materiał genetyczny została uogólniona i dotyczy szerszej grupy zbiorów przyrodniczych, nie tylko zielników¹⁸. W pewnych przypadkach wyniki badań w tym zakresie nie są jednoznaczne lub spójne. W takich sytuacjach w tabeli podano wynik mniej „optymistyczny”, zakładając, że jeśli w jednym badaniu dany specyfik wykazał działanie niszczące, oznacza to, iż jest potencjalnym zagrożeniem dla obiektów zabytkowych.

Dodatkowo, w ostatniej kolumnie zamieszczono informację na temat genotoksycznego (muta- i kancerogennego) działania wymienionych pestycydów, w oparciu o bazę EPA (United States Environmental Protection Agency) i IARC (International Agency for Research on Cancer)¹⁹. Wszystkie z wymienionych pestycydów są toksynami powodującymi różne zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Niektóre z nich mają potwierdzony status muta- bądź kancerogenów, a dla części z nich działanie genotoksyczne zostało określone jako „niewykluczone” lub „bardzo prawdopodobne”, zgodnie z klasyfikacją zastosowaną w wyżej wymienio-

¹⁷ <https://www.cas.org/about/cas-content>.

¹⁸ Informacje w tej kolumnie zostały zaczerpnięte z publikacji dotyczących wpływu pestycydów i środków konserwujących na materiał genetyczny różnych obiektów biologicznych należących do zbiorów muzealnych. Badania i zestawienia w tym zakresie były wykonywane m.in. przez: Browna (Brown 1999), Whittena (Whitten, Williams, Glover 1999), Kigawę i Stranga (Kigawa, Nochide, Kimura, Miura 2003; Kigawa, Strang, Hayakawa, Yoshida, Kimura, Young 2011; Kigawa, Strang 2011; Strang 1999), Cartera (Carter 2003), Eklund (Eklund 2006), Espeland (Espeland, Irestedt, Johanson, Akerlund, Bergh, llersj 2010) oraz Purewal (Purewal 2012).

¹⁹ EPA: www.epa.gov; IARC: www.iarc.fr.

nych źródłach. W niektórych przypadkach, choć wiadomo, że dana substancja jest neurotoksyną i zaburza identyfikację materiału genetycznego w obiektach muzealnych (jak w przypadku chlorku rtęci), brakuje wystarczających danych, aby zaklasyfikować ją jako kancerogen bądź mutagen. Niejednokrotnie brakuje również badań dotyczących środków chemicznych obecnie wycofanych z obiegu (przynajmniej w niektórych regionach świata i w większości uprzednich zastosowań), takich jak DDT. W opisach poszczególnych pestycydów podano informację, czy zostały one umieszczone na liście Konwencji Sztokholmskiej, regulującej użycie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO, ang. POP, *persistent organic pollutant*)²⁰. W Konwencji Sztokholmskiej ustalono podział toksycznych substancji na trzy grupy: grupa A – środki toksyczne produkowane intencjonalnie, które powinny zostać wyeliminowane, ze szczególnym wyłączeniem niektórych zastosowań; grupa B – środki toksyczne, których intencjonalna produkcja powinna być ściśle ograniczona i zawężona do szczególnych celów (np. DDT w leczeniu malarii); grupa C – środki toksyczne będące produktami rozkładu innych substancji (np. efekty uboczne procesów produkcyjnych), których obecność powinna zostać ograniczona do minimum.

Pod tabelą umieszczono krótką charakterystykę środków biobójczych, zwracając szczególną uwagę na niszczący wpływ tych substancji na różne elementy obiektów zabytkowych oraz toksyczność dla użytkowników obiektów, w tym – dla konserwatorów.

²⁰ Stockholm Convention: <http://www.pops.int/>. Konwencja Sztokholmska została uchwalona na konferencji 22 maja 2001 roku i weszła w życie 17 maja 2004 roku. Polska jest jednym z sygnatariuszy Konwencji, ratyfikacja nastąpiła w 2008 roku, a przepisy zawarte w traktacie nabrały mocy w 2009 roku.

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Związki nieorganiczne				
Chlorek rtęci (II), CAS: 7487-94-7; chlorek rtęci (I), CAS: 10112-91-1	Bridson, Forman 1999; Briggs, Sell, Block, I'ons 1983; Clarck 1986; Cro-at 1978; Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Fellowes i in. 2011; Fallon, Peters, Hunt, Koehler 2016; Grenda-Kurmanow 2016; Grenda-Kurmanow 2017; Hall 1988; Havermans, Dekker, Sportel 2015; Hawks, Bell 1999; Hawks 2001; Hawks, Makos, Bell, Wambach, Burrows 2004; Kataeva, Panichew, van Wyk 2008; Merill 1948; Oyarzun, Higuera, Esbrí, Pizarro 2007; Pfister 2008; Popławska 2018; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal, Colston, Röhrs 2008; Purewal 2012; Rader, Ison 1999; Robinson 1903; Sirois 2001; Tournefort 1694; Townsend 1999; Webber, Ernest, Vangapandu 2011	Krystaliczna, proszek / używany w roztworach, dodawany do kleju	Tak	Brak wystarczających danych

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Arszenik (trójtlenek diarsenu), CAS: 1327-53-3, arsenian ołowiu, CAS: 7784-40-9 i inne związki arsenu	Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Grenda-Kurmanow 2017; Merill 1948; Pfister 2008; Popławska 2018 Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012; Purewal, Colston, Röhrs 2008; Robinson 1903; Sirois 2001; Townsend 1999	Biały proszek / posypywanie, dodawanie do kleju	Tak	Tak
Cyjanowodór, CAS: 74-90-8	Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Merill 1948; Purewal 2001; Purewal 2012	Gaz / fumigacja	-	Brak wystarczających danych
Fosforowodór, CAS: 7803-51-2	Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Hall 1988; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012	Stała, krystaliczna, barwa od żółtej do szarej / fumigacja	-	Prawdopodobnie nie
Fluorokrzemian sodu, CAS: 16893-85-9	Bridson, Forman 1999; Purewal 2012	Bezbarwny, dodawany do kleju, którym smarowano drewniane meble	Niewykluczony	Brak danych

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Fluorokrzemian baru, CAS: 17125-80-3	Bridson, Forman 1999; Grenda-Kurmanow 2016; Hall 1988; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012; Purewal, Colston, Röhrs 2008	Bezbarwny, dodawany do kleju, którym smarowano drewniane meble	-	Brak danych
Fluorek siarczyny, CAS: 2699-79-8	Whitten, Williams, Glover 1999; Purewal 2012	Gaz / fumigacja	Niewykluczony	Brak danych
Chlorek siarczyny, CAS: 7791-25-5	Drobnik 2009	Bezbarwna ciecz / fumigacja	-	Brak danych
Żel krzemionkowy (silica gel) CAS: 112926-00-8	Dawson, Strang 1992; Hall 1988; Bridson, Forman 1999, s. 21; Hall 1988; Schofield, Crisafulli 1980	Proszek, aerozol	-	Brak danych
Związki organiczne				
Węglowodory aromatyczne				
Naftalina CAS: 91-20-3	Bridson, Forman 1999; Croat 1978; Dauwalder 2012; Dawson, Strang 1992; Drobnik 2009; Fenn 1999; Grenda-Kurmanow 2016; Hall 1988; Merrill 1948; Purewal 1999; Pfister 2008; Purewal 2001; Purewal 2012; Purewal, Colston, Röhrs 2008; Strang 1999; Robinson 1903	Stała, kolor biały / fumigacja pasywna	Nie	Niewykluczony

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Związki chloroorganiczne				
DDT (dichlorodifenylo-trichloroetan) CAS: 50-29-3	Bridson, Forman 1999; Dauwalder 2012; Grenda-Kurmanow 2016; Merrill 1948; Pfister 2008; Popławska 2018; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012	Biały proszek / posypywanie, spray	-	Niewykluczony
Lindan (gamma-heksachlorocykloheksan), CAS: 58-89-9	Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Hall 1988; Lellinger 1972; Pfister 2008; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012	Krystaliczna / fumigacja, posypywanie	Niewykluczony	Bardzo prawdopodobny
LPCP / PCPL – pentachlorofenolan laurylu, CAS: 3772-94-9	Bridson, Forman 1999; Clarck 1986; Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Hall 1988; Purewal 2001; Purewal 2012; Whitmore, Fosberg 1965	Ciecz / płyn do smarowania i namaczania okazów, spray, fumigacja	-	Niewykluczony
Pentachlorofenol (PCP), CAS: 87-86-5	Coradin, Giannasi 1980; Dauwalder 2012; Purewal 2012	Stała, bezbarwne kryształy / posypywanie, namaczanie, spray	Niewykluczony	Niewykluczony
Pentachlorofenolan sodu, CAS: 131-52-2	Bridson, Forman 1999		Niewykluczony	Niewykluczony

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Czterochlorek węgla, CAS: 56-23-5	Croat 1978; Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012	Bezbarwna ciecz / fumigacja, spray	Niewykluczony	Niewykluczony
Paradichlorobenzen (1,4-dichlorobenzen), CAS: 106-46-7	Bridson, Forman 1999; Croat 1978; Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Fenn 1999; Grenda-Kurmanow 2016; Hall 1988; Merill 1948; Pfister 2008; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012; Purewal, Colston, Röhrs 2008; Schofield, Crisafulli 1980	Białe kryształy / fumigacja pasywna	Niewykluczony	Niewykluczony
Para-chloro-meta-krezol (4-chloro-3-metylofenol, PCMC), CAS: 59-50-7	Grenda-Kurmanow 2016	Fumigacja	-	Niewykluczone
Dwuchlorek etylenu (EDC, 1,2 dichloroetan) w mieszaninie 3:1 z czterochlorkiem węgla, CAS: 107-06-2	Croat 1978; Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Purewal 2012	Gaz / fumigacja, fumigacja pasywna	Niewykluczony	Bardzo prawdopodobny

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Aldrin (aldryna), CAS: 309-00-2	Dauwalder 2012	Stała, w kolorze białym / posypywanie	-	Niewykluczony
Dieldrin (dieldryna), CAS: 60-57-1	Dauwalder 2012	Stała, w kolorze białym / posypywanie, spray	-	Niewykluczony
Endrin (endryna), CAS: 72-20-8	Dauwalder 2012	Białe kryształy / posypywanie, spray	-	Brak wystarczających danych
Chlordan, CAS: 57-74-9	Croat 1978	Proszek / fumigacja pasywna	-	Niewykluczony
Związki fosforoorganiczne				
Dichlorvos (DDVP, 2,2-dichlorowinylo-dimetylofosforan), CAS: 62-73-7	Bridson, Forman 1999; Croat 1978; Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Fenn 1999; Grenda-Kurmanow 2016; Hal 1988; Lellinger 1972; Pfister 2008; Purewal 1999; Purewal 2001; Schofield, Crisafulli 1980	Ciecz / posypywanie, spray, fumigacja pasywna	Tak	Niewykluczony
Malation, CAS: 121-75-5	Croat 1978	Spray	-	Prawdopodobny

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Chlorpyrifos, CAS: 2921-88-2	Hall 1988	Proszek, koncentrat w sprayu lub emulsji / spray	-	
Fenole				
Fenol, CAS: 108-95-2	Clarck 1986; Dauwalder 2012; Grenda-Kurmanow 2016; Hawks, Bell 1999; Pfister 2008; Purewal 2001; Purewal 2012	Fumigacja	-	Brak wystarczających danych
Tymol (2-izopropyl-5-metylfenol), CAS: 89-83-8	Bridson, Forman 1999; Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Fenn 1999; Grenda-Kurmanow 2016; Grenda-Kurmanow 2017; Hall 1988; Pfister 2008; Purewal 1999; Purewal 2012	Fumigacja	-	Nie
Kreozot, CAS: 8021-39-4	Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Pfister 2008	Fumigacja	-	Bardzo prawdopodobny
Pyretryny i pyretroidy				
Pyretryny i pyretroidy, przykładowe numery CAS: CAS: 121-21-1 (pyretryna I), CAS: 121-29-9 (pyretryna II), CAS: 52645-53-1 (permetryna)	Bridson, Forman 1999; Croat 1978; Dauwalder 2012; Hall 1988; Pfister 2008; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012; Schofield, Crisafulli 1980	Płyn, proszek / Spray, granulki, posypywanie	-	Niewykluczony w przypadku niektórych pyretroidów

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Inne				
Dwusiarczek węgla, CAS: 75-15-0	Croat 1978; Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Pfister 2008; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012; Robinson 1903	Ciecz, od bezbarwnej do żółtej / fumigacja	-	Brak wystarczających danych
Tlenek etylenu, CAS: 75-21-8	Croat 1978; Drobnik 2009; Hall 1988; Popławska 2018; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012	Fumigacja	Tak	Tak
Tlenek propylenu, CAS: 75-56-9	Drobnik 2009	Fumigacja	Tak	Niewykluczony
Bromek metylu – organobromina, CAS: 74-83-9	Coradin, Giannasi 1980; Croat 1978; Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Grenda-Kurmanow 2017; Hall 1988; Purewal 1999; Purewal 2001; Purewal 2012	Fumigacja	Tak	Brak wystarczających danych
Jodek metylu, CAS: 74-88-4	Drobnik 2009; Kosuge, Akiyama, Tauguchi 2005	Fumigacja	Tak	Niewykluczony

Tab. 1. Lista pestycydów używanych w zbiorach zielnikowych (cd.)

Nazwa pestycydu, numer CAS	Literatura – zastosowanie pestycydów w zielnikach	Postać / sposób użycia	Negatywny wpływ na DNA obiektów ze zbiorów historii naturalnej	Działanie genotoksyczne: mutagenne, kancerogenne (dane EPA i IARC)
Formaldehyd, formalina, CAS: 50-00-0, paraformaldehyd, CAS: 30525-89-4	Coradin, Giannasi 1980; Dauwalder 2012; Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016; Pfister 2008; Robinson 1903	Bezbarwny gaz (formaldehyd) proszek, kryształy (paraformaldehyd) / fumigacja	Tak	Tak
Karbaminiany i tiokarbaminiany CAS: 63-25-2 (karbaryl), CAS: 34681-10-2 (Butocarboxim)	Dauwalder 2012; Pfister 2008; Grenda-Kurmanow 2017 (Butocarboxim)	Krystaliczna, płynna / natryskiwanie	-	Niewykluczone
Alkohol CAS: 64-17-5 (alkohol etylowy)	Bedford 1999; Bridson, Forman 1999; Coradin, Giannasi 1980; Purewal 2001	Ciecz / namaczanie	Niejednoznaczne wyniki	
Benzyna CAS: 8006-61-9	Hall 1988	Ciecz / namaczanie	Niewykluczony	
Pirydyna CAS: 110-86-1	Drobnik 2009; Grenda-Kurmanow 2016	Fumigacja	-	Niewykluczone
Czwartorzędowe kationy amoniowe, CAS: 7281-04-1	Dauwalder 2012; Pfister 2008	Ciecz / natryskiwanie	-	
Tiosemikarbazyd CAS: 79-19-6	Grenda-Kurmanow 2017	Biały lub żółty proszek	Niewykluczony	Niewykluczony
Karatan / Dinocap (pochodna dinitrofenolu) CAS: 39300-45-3	Grenda-Kurmanow 2017	Ciecz / natryskiwanie	-	Niewykluczony

Charakterystyka wybranych biocydów stosowanych w zielnikach

Poniższy przegląd oparty został na kilku opracowaniach przekrojowych dotyczących pestycydów²¹ oraz na wybranych innych publikacjach, które opisują od jednego do kilku środków biobójczych²². Podstawowym nazwom środków biobójczych towarzyszą wzory sumaryczne, a także odmiany nazw chemicznych i nazwy handlowe, w celu ułatwienia rozpoznawania związków przez osoby korzystające z niniejszego zestawienia²³. Toksyczność środków biobójczych została zasygnalizowana w sposób ogólny²⁴.

Związki nieorganiczne

Chlorek rtęci, (I) Hg_2Cl_2 oraz (II) HgCl_2 (sublimat)

Nieorganiczny związek chemiczny występujący w postaci kalomelu, gdzie rtęć jest na I stopniu utlenienia (Hg_2Cl_2), oraz bardziej powszechnego tzw. sublimatu, w którym rtęć występuje na II stopniu utlenienia (HgCl_2). Pierwsze dowody na użycie obydwu postaci chlorku rtęci można znaleźć już w 1794 roku²⁵. Kalomel pod wpływem promieniowania UV może rozłożyć się na czystą rtęć i chlorek rtęci (II), czyli sublimat. Sublimat jest lotny w temperaturze pokojowej. Był używany w roztworach w spirytusie, w różnych proporcjach, niekiedy z dodatkiem fenolu, bądź mieszany z arsenikiem lub pentachlorofenolanem

²¹ Purewal 2012; Dawson, Strang 1992; Hall 1988; Drobnik 2009; Sadongei, Odegaard 2005 i Pfister 2008 – te publikacje nie będą każdorazowo cytowane przy opisie poszczególnych substancji. Informacje na temat szkodliwości związków, tak jak w tabeli, zaczerpnięte zostały z baz EPA i IARC (patrz przypis 19), które również nie są każdorazowo cytowane.

²² Te publikacje są podawane w przypisach.

²³ Z podawania wzorów zrezygnowano w przypadku opisywania całych grup związków (np. pyretryn i pyretroidów), w celu zachowania czytelności.

²⁴ Substancje biobójcze wykazują bardzo zróżnicowaną toksyczność dla zdrowia ludzkiego. Omówienie działań niepożądanych dla każdego z wymienionych biocydów wymagałoby osobnego opracowania.

²⁵ Tournefort 1694, s. 547 i nast.

laurylu (LPCP)²⁶. W roztworze zanurzano całe okazy botaniczne bądź nakładano na nie miksturę pędzlem. Po wyjęciu z roztworu okazy bywały kruche. Chlorek rtęci może pozostawić białe nawarstwienia w postaci włosowatych kryształów, które mogą być mylone z cechami taksonomicznymi okazu. W celu uniknięcia rekrytalizacji do alkoholowego roztworu sublimatu dodawano nafty.

Chlorek rtęci na II stopniu utlenienia wolno sublimuje z obszaru, na który został nałożony, w związku z tym zazwyczaj zabieg ten był wielokrotnie powtarzany. Działo się tak również dlatego, iż długo uważano, że po pewnym czasie chlorek rtęci traci właściwości biobójcze. Jest jednak zupełnie odwrotnie, ponieważ chlorek rtęci osadza się w strukturze obiektów w sposób trwały.

Rtęć obecna w chlorku rtęci reaguje z siarką, występującą zarówno jako zanieczyszczenie powietrza, składnik papierowego podłoża, jak i klejów zwierzęcych. Tworzy wtedy czarny siarczek rtęci (metacynober, HgS) i pozostawia ślad na papierze w postaci skupionych bądź rozlanych plam o czarnych krawędziach. Z biegiem lat redukuje się do czystej rtęci, co ma związek z tendencją do dysproporcjonowania, czyli samoutleniania i samoredukcji. Redukcja rtęci przyspiesza hydrolizę kwasową celulozy²⁷. Chlorek rtęci działa zatem niszcząco nie tylko na tkanki roślinne, ale i na papierowe podłoże, powodując jego kruchość i zmiany strukturalne²⁸. W okazach może spowodować rozpad kutykuli (nabłonka wysyconego substancjami lipidowymi, chroniący roślinę przed utratą wody)²⁹. Z uwagi na fakt, iż był najczęściej używany w roztworach alkoholowych, wielokrotne nakładanie roztworu na okazy i arkusze powodowało dodatkowo wypłukiwanie chlorofilu. Chlorek rtęci działa również korozyjnie na aluminium. W instytucjach o długiej tradycji używania chlorku rtęci można

²⁶ Briggs, Sell, Block, l'ons 1983. Purewal cytuje starsze, historyczne receptury, w których sublimat jest także mieszany z alkoholem i fenolem lub jego pochodną – krezolem (Purewal 2012, s. 20).

²⁷ Collins i in. 2014. Autorzy podają, że redukcja rtęci może być katalizowana obecnością par naftaliny, niegdyś bardzo popularnego pestycydu i repelentu.

²⁸ Clarck 1986.

²⁹ Collins i in. 2014.

spodziewać się oparów rtęci w powietrzu, zwłaszcza w szafkach magazynowych i ich najbliższym otoczeniu, ponieważ czysta rtęć jest bardzo lotna. Jeszcze w latach 80. XX wieku chlorek rtęci był używany w Holandii oraz w Royal Botanic Gardens w Kew (według przepisu zwanego *Kew mixture*). W roku 1988 chlorek rtęci nadal był używany w zielnikach afrykańskich, do końca XX wieku również we Francji. Jest silną trucizną, neurotoksyną.

Arszenik (tritylenek diarsenu), As_2O_3 , As_4O_6 ; arsenian ołowiu, $PbHAsO_4$
i inne związki arsenu

Arszenik znany jest od czasów starożytnych, w zbiorach muzealnych używany jest od początku XVIII wieku. Substancje na bazie arsenu były w przeszłości często stosowane zarówno jako insektycydy, herbicydy, jak i środki przeciw grzyzoniom. W kolekcjach przyrodniczych były używane głównie w przypadku obiektów taksydermicznych, w postaci arseniku i arsenianu sodu. Zbiory zielnikowe były posypywane arsenikiem, arsenianem ołowiu ($PbHAsO_4$)³⁰ bądź arsenianem potasu (*sel de Macquer*, KH_2AsO_4)³¹. Arszenik był także stosowany w roztworze z chlorkiem rtęci i fenolami. Arsen osadza się w strukturze obiektów w sposób trwały i niekiedy jest widoczny jako biały osad. Jest silnie toksyczny nie tylko jako substancja spożyta, ale też wdychana czy zaabsorbowana przez skórę. Jest również kancerogenem. Wycofywany od lat 60. XX wieku, używany był w niektórych instytucjach do lat 90.

Cyjanowodór, HCN

Inne nazwy: kwas pruski, Zyklon B

Cyjanowodór był używany jako środek biobójczy od XIX wieku. Wchodził w skład Zyklonu B zgodnie z patentem obowiązującym od 1922. Później stosowali

³⁰ Purewal podaje, że ołów obecny w zielnikach może również pochodzić z innego pestycydu – octanu ołowiu [$Pb(CH_3COO)_2$], ale sugeruje, że bardziej powszechnym w użyciu i popularnym środkiem w zielnikach był arsenian ołowiu (Purewal 2012, s. 20).

³¹ Péquignot 2006.

go naziści w obozach zagłady podczas drugiej wojny światowej. W czasach powojennych używano go w komorach dezynfekcyjnych oraz do fumigacji całych pomieszczeń. Cyjanowodor jest dobrze absorbowany przez struktury porowate (takie jak papier) i jest długo desorbowany, stwarzając ciągle zagrożenie dla zdrowia człowieka. W reakcji z cząsteczkami wody tworzy kwas mrówkowy i amoniak, dlatego jest szkodliwy szczególnie w warunkach podwyższonej wilgotności, powodując zniszczenia niektórych pigmentów (pigmenty miedziowe) i barwników roślinnych, żółknięcie papieru, kruszenie klejów zwierzęcych oraz korozję metali nieszlachetnych³².

Fosforowodor, PH_3

Inne nazwy: Phostoxin; Celphos; Delicia Gastoxin

Fosforowodor jest pestycydem przeznaczonym do użytku w rolnictwie, jednak bywał używany także w kolekcjach zielnikowych. Jeszcze kilka lat temu stosowany w Polsce jako środek dezynfekcyjny w zbiorach zielników³³. Jest efektywny w zwalczaniu jaj owadów³⁴. Występuje w postaci związków fosforu glinu i fosforu magnezu, w formie proszku. Z wilgocią występującą w powietrzu substancje te uwalniają gaz fosforowodorowy. Jest silnym reduktorem. Jako produkt występuje także w połączeniu z karbaminianem amonu, który rozkłada się do amoniaku i dwutlenku węgla. Jest niezwykle łatwopalny i silnie toksyczny. Sam fosforowodor w obecności wody utlenia się, tworząc kwasy fosforowe.

W warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności może spowodować korozję miedzi i jej stopów, srebra, złota, aluminium, niklu, a także związków siarki. Działa w związku z tym niszcząco na pigmenty takie jak ultramaryna czy zielenie miedziowe, natomiast złączenia w reakcji z fosforowodem blakną.

³² Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 279 i nast., 315; Hahn 1999.

³³ Informacja z niepublikowanej ogólnopolskiej kwerendy dotyczącej metod ochrony zbiorów zielnikowych, przeprowadzonej przez autorkę w 2013 roku.

³⁴ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 280.

Ekspozycja na działanie fosforowodoru powoduje wiele skutków ubocznych dla zdrowia, ale nie stwierdzono działania kancerogennego.

Fluorokrzemian baru, BaSiF_6 , fluorokrzemian sodu, Na_2SiF_6

Fluorokrzemian baru został opatentowany jako pestycyd w 1827 roku. Fluorokrzemiany baru i sodu były stosowane zamiennie, głównie jako środek przeciwko rybnikom cukrowym. Fluorokrzemian baru był bardziej skuteczny. Oba były używane w formie przynęty, w paście będącej mieszaniną z cukrem, mąką i gumą arabską w wodzie. Pastą smarowano drewniane meble magazynowe. Sól sodowa może uszkodzić nasiona okazów zielnikowych³⁵.

Fluorek sulfurylu, SO_2F_2 , chlorek sulfurylu, SO_2Cl_2

Inne nazwy fluorku sulfurylu: Vikane; sulphuric oxyfluoride

Używany jako alternatywa dla fumigacji bromkiem metylu i fosforowodorem. Fumigacja fluorkiem sulfurylu powodowała żółknięcie i zakwaszenie papierów, zwłaszcza zawierających ligninę³⁶. Według Whittena fluorek sulfurylu nie niszczy materiału genetycznego w materiale zielnikowym³⁷, jednak Kigawa – badając próbki typowo białkowe (z mięśni kurczaka) – zidentyfikowała zmiany w budowie białek³⁸.

Jeśli chodzi o niszczące działanie na inne obiekty zabytkowe, przy kondensacji gazu podczas fumigacji zaobserwowano zniszczenia tapet i kłamek z brązu. Zniszczeniu ulegały też niezawerniksowane azuryt i malachit, kobalt i błękit pruski w spoiwie z oleju lnianego i spoiwa białkowe. Zaobserwowano też zmiany w barwnikach tkanin, warstwach polioctanu winylu i żywicach epoksydowych³⁹.

³⁵ Hall 1988.

³⁶ Burgess, Binnie 1990a i 1990b.

³⁷ Whitten, Williams, Glover 1999.

³⁸ Kigawa, Strang 2011.

³⁹ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 316.

Dwuchlorek siarki wykazuje działanie podobne do fluorku siarki i był stosowany w podobny sposób.

Żel krzemionkowy (silica gel), SiO_2

Najbardziej popularny desykant, stosowany powszechnie w środowisku muzealnym. Występuje w formie drobno zmielonego proszku i jest niejednokrotnie mieszany z pyretrynami i pyretroidami, działającymi jako repelenty. Jako taka mieszanina jest też sprzedawany w postaci aerozolu⁴⁰. Użycie środka w formie aerozolu zapewnia ochronę w miejscach trudniej dostępnych (łączenia półek, tylne ściany regałów) i zmniejsza ilość nawarstwień z żelu krzemionkowego. Kontakt z drobno zmielonym żel krzemionkowy może prowadzić do przesuszeń i podrażnień skóry oraz podrażnienia układu oddechowego. Chociaż natryskiwanie nie jest przeprowadzane bezpośrednio na okazach, to nadmiar pozostałości proszku krzemionkowego może dostać się do wnętrza obiektu i powodować mikrouszkodzenia, działając jak warstwa ścierna. Środek jest stosowany przeciwko wielu gatunkom owadów, między innymi: mrzyk dziewannowiec (*Anthrenus verbasci* L.), rybnik cukrowy (*Lepisma saccharina* L.) czy gryzki (psotniki zakamarniki, wszy książkowe, należące do rzędu *Psocoptera*). Działanie proszku krzemionkowego polega na niszczeniu zewnętrznej warstwy oskórka owadów, prowadząc do ich śmiertelnego odwodnienia.

Związki organiczne

Węglowodory aromatyczne

Naftalina, C_{10}H_8

Po raz pierwszy syntetyzowana w 1821 roku, w zbiorach używana od 1887 roku. Jest policyklicznym węglowodorem aromatycznym. Występuje w postaci białego

⁴⁰ Tzw. aerożel z pyretrynami i pyretroidami w stężeniu 1%, silica gel występuje w stężeniu około 40%; nazwy handlowe: Drione, Driaone, Dri-die and Silikil (Dawson, Strang 1992; Hall 1988 Bridson, Forman 1999, s. 21; Hall 1988; Schofield, Crisafulli 1980), obecnie również m.in. Evergreen Pyretrum Dust, CimeXa, Tri-Die Silica & Pyrethrum Dust.

proszku lub kulek, była wykorzystywana w szafach magazynowych i wsypywana do opakowań jako pasywny fumigant. Można ją pomylić z paradichlorobenzenem, występującym w podobnej formie i używanym w podobny sposób. W warunkach magazynowych z preparatu naftalinowego powoli uwalnia się zapach odstrasający owady. Potrafi zrekrystalizować się na powierzchni okazów, może być mylona z cechami taksonomicznymi. Głęboko wnika w strukturę papieru, dlatego jest trudno usuwalna z obiektów. Kontakt z naftaliną może być przyczyną wielu niekorzystnych dla zdrowia ludzkiego skutków ubocznych. Mimo podejrzeń, właściwości kancerogenne ani mutagenne nie zostały potwierdzone. W 2008 roku używanie naftaliny zostało zakazane w Unii Europejskiej.

Związki fosforoorganiczne

Dichlorvos, dwuchlorowinylo-dwumetylo-fosforan, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$

Inne nazwy: DDVP, Dichlorfos, Vapona.

Dichlorvos występuje w postaci emulsji, aerozoli, pasków nasyconych pestycydem, koncentratu olejowego. Rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych, także chlorowanych, oraz w alkoholach. Wprowadzony na rynek jako insektycyd w latach 60. XX wieku. Używany do posypywania, natryskiwania lub jako pasywny fumigant. Jako środek stosowany w zbiorach może zostawiać film na powierzchniach obiektów i powodować zmiany kolorystyczne barwników, zwłaszcza czerwonych, i samego papieru. W warunkach podwyższonej wilgotności ma odczyn kwaśny i powoduje korozję srebra, cyny, ołowiu i miękkiej stali. Jest substancją bardzo toksyczną. Praca w sąsiedztwie źródła dichlorvosu (np. dyspensera uwalniającego toksynę) powoduje liczne niekorzystne dla zdrowia efekty uboczne.

Malation, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$

Inne nazwy: Carbofos, Maldison, Mercaptothion

Pestycyd z grupy związków fosforoorganicznych, stosowany w rolnictwie, ogrodnictwie oraz służbie zdrowia, głównie do zwalczania komarów i wszy. Występuje w postaci płynnej, sypkiej, emulsji oraz proszku do rozrobienia pasty. Wprowadzony

do użycia w latach 50. XX wieku. Jest związkiem z grupy sterów kwasów fosforowych i pochodnych kwasu bursztynowego.

Chlorpyrifos, C₉H₁₁Cl₃NO₃PS

Inne nazwy: Dursban; Lorsban; Dowco, Chlorpyriphos-ethyl; Brodan, Bolton, Detmol, Eradex, Empire, Hatchet, Nufos, Piridane, Scout, Stipend, Tricel, Warhawk

Wprowadzony jako pestycyd w 1965 roku. Występuje w postaci płynnej, przygotowanej do natryskiwania. Chlorpyrifos działa korozyjnie na miedź i brąz. Powoduje także zmiany kolorystyczne w czerwonych barwnikach. Silnie toksyczny, ekspozycja na działanie tego środka powoduje szereg niekorzystnych dla zdrowia efektów ubocznych, zwłaszcza u dzieci. Wycofywany od 2014 roku, nadal bywa wykrywany w roślinach sadowniczych.

Związki chloroorganiczne

Związki chloroorganiczne zostały wprowadzone na rynek w połowie XX wieku.

DDT⁴¹, Dichloro-difenylo-trichloroetan, (C₆H₄Cl)₂CHCCl₃

Inne nazwy: Chlorophenothane, Dicophane

Jego użycie w leczeniu malarii i tyfusu w czasie drugiej wojny światowej oraz powojenna popularność w rolnictwie spowodowała, że środek ten był ogólnie dostępny i szeroko stosowany⁴². Był używany w produkcji rolnej od lat 40. do co najmniej lat 70., kiedy został zakazany w USA ze względu na znaczne skażenie środowiska⁴³. Używano go do bezpośredniego posypywania obiektów, a także w roztworze, do natryskiwania, niekiedy mieszany z Lindanem lub

⁴¹ Informacje na temat DDT, oprócz wymienionych we wstępie źródeł, pochodzą z opracowania Szulczyńskiej (Szulczyńska 2000).

⁴² Dunlap 1981, s. 3–10. Jak wspomniano we wstępie, w 1948 roku przyznano Nagrodę Nobla w dziedzinie medycyny Paulowi Hermannowi Müllerowi, za wykazanie skuteczności DDT jako pestycydu i możliwości stosowania go w walce z malarią i żółtą febrą.

⁴³ Tak jak wspomniano we wstępie, o trwałości i nieusuwalności tej substancji może świadczyć fakt, że ślady DDT zidentyfikowano nawet na terenie Arktyki (informacja podana na stronie

olejami mineralnymi. Może wpływać niszcząco na okazy botaniczne⁴⁴. Produkty rozkładu DDT, głównie DDE, dichloro-difenylo-dichloroetylen, są również szkodliwe dla zdrowia. Do 2008 roku produkowany w Chinach, nadal – w Indiach⁴⁵. Niemal wycofany dzięki Konwencji Sztokholmskiej, zaliczony jest do związków toksycznych grupy B. Dopuszczony do stosowania w celu leczenia malarii w pewnych regionach świata.

Lindan gamma-heksachlorocykloheksan, $C_6H_6Cl_6$

Inne nazwy: Gamma-BHC, Gamma-HCH, Gammexane, Forlin, Gamophex

Lindan został po raz pierwszy syntetyzowany w 1825 roku, jego właściwości owadobójcze zostały odkryte w roku 1942. Jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych. W trakcie fumigacji gaz rozkłada się do fosgenu ($COCl_2$) i kwasu chlorowodorowego (solnego, HCl), który jest silnym katalizatorem hydrolizy kwasowej celulozy. Z tego powodu jest szczególnie niewskazany do stosowania wobec obiektów składających się z celulozy, tak jak papier czy okazy zielnikowe. Lindan jest neurotoksyną, o niejednoznacznym działaniu na materiał genetyczny. Zaliczony do grupy A w Konwencji Sztokholmskiej.

LPCP, pentachlorofenolan laurylu, $C_{18}H_{23}Cl_5O_2$

Inne nazwy: Mystox

Po raz pierwszy użyty w 1962 roku w Natural History Museum w Londynie⁴⁶. Używany zarówno do fumigacji, jak i do indywidualnego stosowania, prewencyjnego namaczania, smarowania i natryskiwania okazów, które dołączają do kolekcji. Był stosowany w stężeniu 5%, w roztworze z parafiną lub terpentyną mineralną. W przypadku używania roztworu zalecano uprzednie przeprowa-

Konwencji Sztokholmskiej (<http://www.pops.int/>); zob. również liczne doniesienia w prasie (np. Doyle 2018).

⁴⁴ Bridson, Forman 1999, s. 22.

⁴⁵ Berg, Manuweera, Konradsen 2017.

⁴⁶ Bridson, Forman 1999, s. 21.

dzenie testów odporności zapisków. Należało również usunąć ze zbioru papiery powlekane, a także okazy traw i paproci. Zabieg powlekania okazów LPCP zazwyczaj nie był jednokrotny. Roztwór zostawiał plamy na papierze, które miały zblaknąć po upływie kilku lat. Substancja stosowana w zielnikach zarówno w umiarkowanej strefie klimatycznej, jak i tropikalnej. Wycofany w 1984 roku.

Pentachlorofenol (PCP), C_6Cl_5OH , Pentachlorofenolan sodu, C_6Cl_5ONa

Inne nazwy: Santophen, Pentachlorol, Chlorophen, Chlon, Dowicide 7, Pentacon, Penwar, Sinituho

Pierwszy raz syntetyzowany w latach 30. XX wieku, był używany głównie w formie płynnej do namaczania i natryskiwania okazów. Pentachlorofenol, jego sole i estry zostały w 2015 roku zakwalifikowane do listy A Konwencji Sztokholmskiej.

Czterochlorek węgla, CCl_4

Inne nazwy: Tetrachlorometan, Benziform, Benzinoform, Carbon chloride, Carbon tet, Freon-10,

Refrigerant-10, Halon-104, Methane tetrachloride, Methyl tetrachloride, Perchloromethane,

Tetraform, Tetrasol

Bezbarwna ciecz o słodkawym zapachu. Niegdyś używany jako rozpuszczalnik, środek gaśniczy i chłodniczy. Pierwszy raz zsyntetyzowany w 1839 roku, na masową skalę używany był w latach 1950–1980. W latach 80. został wycofany z powszechnego użycia ze względu na toksyczność dla człowieka i niszczący wpływ na warstwę ozonową.

Paradichlorobenzen, $C_6H_4Cl_2$

Inne nazwy: P-dichlorobenzen; 1,4-dichlorobenzen, p-DCB; 1,4-DCB; PDB; PDCB

Używany od 1913 roku w zbiorach do fumigacji pasywnej oraz jako repelent, fungicyd i środek przeciwko gryzoniom. Stosowany zazwyczaj w podobny sposób jak naftalina, wewnątrz szaf, ale również w postaci roztworu. Jest bardziej lotny niż naftalina. Jest pięć razy cięższy od powietrza, dlatego powinien być umieszczany na górnych półkach, nigdy w bezpośrednim kontakcie z okazami. Paradichlorobenzen jest substancją toksyczną wywołującą liczne niekorzystne dla zdrowia efekty uboczne w przypadku ekspozycji.

Reaguje z niektórymi pigmentami i barwnikami, zmieniając ich kolor: biel cynkowa, litopon, pigmenty szkarłatne, ultramaryna, barwniki na bazie acetylocelulozy. Powoduje również żółknięcie papieru, blaknięcie atramentów i wzmożoną kurczliwość niektórych żywic i tworzyw sztucznych. Dysocjując, może działać wybielająco na okazy i archiwalia, również kiedy są szczelnie opakowane. Jest substancją bardzo lotną, dlatego trudno utrzymać równomierne jego stężenie w szafkach magazynowych. W przypadku wycieku oparów paradichlorobenzenu z nieszczelnych części magazynowych tworzą się chmury oparów w powietrzu obok źródeł wycieku, stwarzając zagrożenie dla zdrowia. W niektórych instytucjach używany do dziś.

Para-chloro-meta-krezol, C_7H_7ClO

Inne nazwy: 4-chloro-3-metylfenol, p-chlorokrezol, PCMC, rachit, Preventol CMK

Para-chloro-meta-krezol jest chlorowanym fenolem, używanym do fumigacji pasywnej oraz poprzez tamponowanie roztworem 0,3%, bezpośrednio lub poprzez nasączenie przekładek 10% roztworem PCMC w 70% etanolu⁴⁷.

Dwuchlorek etylenu, $C_2H_4Cl_2$

Inne nazwy: 1,2 dichloroetan, EDC

Dwuchlorek etylenu jest chlorowanym węglowodorem. Stosowany był w mieszaninie 7:3 z czterochlorkiem węgla – używany do fumigacji⁴⁸. Został wyrejestrowany z użycia w 1984 roku.

Aldryna, $C_{12}H_8Cl_6$

Inne nazwy: HHDN, Octalene

Dieldryna, $C_{12}H_8Cl_6O$

Inne nazwy: HEOD, Octalox

Endryna, $C_{12}H_8Cl_6O$

Inne nazwy: Mendrin, Endrex

⁴⁷ Sobucki 2013, s. 128 i nast.; Zerek B. F. 2017.

⁴⁸ Dawson, Strang 1992; Drobnik 2009, s. 166.

Aldryna, dieldryna i endryna są związkami wynalezionymi w połowie XX wieku. Były używane mniej więcej do lat 90., będąc od lat 70. stopniowo zakazywane w kolejnych krajach. Należą do grupy najtrwalszych pestycydów, są silnie toksyczne, są też potencjalnymi kancerogenami. Dieldryna jest skutecznym silnym pestycydem. Aldryna utlenia się wewnątrz organizmu owadów do dieldrinu. Endryna jest stereoizomerem dieldrinu. Wszystkie zostały zaliczone do grupy A w Konwencji Sztokholmskiej.

Chlordan, $C_{10}H_6Cl_8$

Inne nazwy: Heptachlor, Octachlor, Chlorindan, Kypchlor, Toxichlor, Belt, Ortho-Klor, Chlor Kil, Chlorotox, Dowchlor, Oktaterr, Starchlor, Topiclor, Sydane, Termex, Intox

Chlordan jest związkiem z grupy związków dienowych, podobnie jak aldryna, endryna i dieldryna. Jest mieszaniną izomerów chlorowanych węglowodorów. Rozkłada się do fosgeny, chlorków, kwasu chlorowodorowego i tlenu węgla. Jest bardzo trwałym związkiem, zaliczonym do grupy A Konwencji Sztokholmskiej.

Fenole

Fenol, C_6H_5OH , tymol, $C_{10}H_{13}OH$, krezot $C_7H_8O_2$

Antyseptyczne właściwości fenolu znane są od XIX wieku. Fenol i krezot były dodawane do roztworu chlorku rtęci w alkoholu, niekiedy w połączeniu z arsenikiem. Były także umieszczane w formie płynnej w szafach jako pasywne fumiganty⁴⁹. Tymol, pozyskiwany wcześniej z surowców naturalnych, po raz pierwszy zsyntetyzowano w XIX wieku. Był stosowany jako fungicyd do aplikacji w formie roztworu bądź fumigacji pasywnej. Roztwór 1% tymolu w alkoholu etylowym natryskiwano bądź nakładano na okazy objęte infekcją mikrobiologiczną. Fumigacja odbywa się w warunkach podwyższonej temperatury, poprzez podgrzanie tymolu w formie stałej. Tymol rozpuszcza niektóre atramenty, kleje

⁴⁹ Drobnik 2009, s. 166.

i może zostawić przebarwienia w papierze⁵⁰. Jako substancja toksyczna może powodować niekorzystne dla zdrowia efekty uboczne przy bezpośrednim kontakcie i spożyciu.

Pyretryny i pyretroidy

Pyretryny są substancjami pochodzenia naturalnego, pozyskuje się je z wrotycza dalmatyńskiego (*Tanacetum cinerariifolium* (Trevir.) Sch. Bip, niegdyś nazywanego złocieniem dalmatyńskim, *Chrysanthemum cinerariifolium* (Trevir.) Sch. Bip). Grupa pyretryn obejmuje sześć naturalnych związków, które są składnikiem surowego ekstraktu z kwiatu wrotycza dalmatyńskiego. Ich owadobójcze właściwości są znane od XIX wieku. Pyretryny ulegają biodegradacji pod wpływem tlenu i promieniowania ultrafioletowego.

Od lat 70. XX wieku dostępne są pestycydy na bazie pyretroidów – syntetycznej wersji pyretryn, w tym: permetryny ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$), cypermetryny $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ i deltametryny ($C_{22}H_{19}Br_2NO_3$). Pyretroidy są bardziej stabilne chemicznie od pyretryn, ale również łatwo ulegają biodegradacji.

Pyretryny i pyretroidy są insektycydami kontaktowymi. Stosowane w postaci mikrokapsulek, proszków, roztworów olejowych, w formie płynnej, natryskiwane, w przypadku zielników – głównie mieszane z żelem krzemionkowym. Są też łączone z butotlenkiem piperonylu, który ma za zadanie zwiększyć ich trwałość i efektywność. Używane powszechnie do dziś, zarówno prewencyjnie, jak i interwencyjnie.

⁵⁰ Tymol został wykryty w zielniku z I połowy XVIII wieku. Badanie przeprowadzone zostało metodą chromatografii gazowej z mikroekstrakcją do fazy stałej (GC/MS-SPME) przez dr hab. Tomasza Sawoszczuka (Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie), w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr 2014/13/N/HS2/03118 „Ochrona zabytków a etnobotanika. Badania wpływu zabiegów konserwatorskich na materiał genetyczny roślin w zabytkowych zielnikach”.

Inne związki organiczne

Dwusiarczek węgla, CS₂

Używany w zbiorach od 1887 roku, głównie w komorach dezynfekcyjnych, ale również jako fumigant dla konkretnych pomieszczeń. Podejrzewany o działanie niszczące wobec werniksów⁵¹. Bardzo toksyczny – wyrejestrowany w niektórych krajach w 1984 roku. Według Pfister niektóre instytucje nadal go używają⁵².

Tlenek etylenu, C₂H₄O

Inne nazwy: 1, 2-epoksyetan, oksiran, Rotanox, Carboxide, ETO

Używany do fumigacji w specjalnych komorach fumigacyjnych, najczęściej w bibliotekach, stosowany przeciwko mikroorganizmom i insektom. Był jednak używany również jako fumigant dla pomieszczeń magazynowych. Bywał używany w mieszaninie z dwutlenkiem węgla (CO₂), bromkiem metylu (CH₃Br), freonami i fosforowodorem (PH₃)⁵³. Jeśli w komorze możliwe jest zachowanie próżni, tlenek etylenu zabija także jaja owadów. Tlenek etylenu utrzymuje się obiektach ze skóry, gumy, winylu oraz tłuszczu, uwalniając się stopniowo⁵⁴. Działa sieciująco na wolne grupy hydroksylowe w materiałach takich jak drewno czy papier, powodując redukcję higroskopijności⁵⁵. Może mieć negatywny wpływ na niektóre pigmenty (żółcień ołowiowo-cynowa) i barwniki roślinne, a także na kazeinę z jaja kurzego⁵⁶. Utlenia miedź i jej stopy (na przykład brąz). Reaguje z białkami zawartymi w skórze i pergaminie, niszcząc ich strukturę – stają się sztywne, kruche i mniej odporne na zniszczenia biologiczne. Reaguje też z tkaninami, które były wcześniej dezynfekowane

⁵¹ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 296.

⁵² Pfister 2008, s. 28.

⁵³ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 306.

⁵⁴ Hall podaje, że dla niektórych obiektów czas desorpcji wynosi do 2–3 miesięcy (Hall 1988). Porównaj także Hengemihle, Weberg, Shahani 1995.

⁵⁵ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 316.

⁵⁶ Hall 1988, Hahn 1999.

pentachlorofenolanem sodu. Polichlorki winylu silnie absorbują tlenek etylenu, tracąc jednocześnie wytrzymałość na rozciąganie⁵⁷. Tlenek etylenu jest mutagenem i kancerogenem.

Tlenek propylenu, C₃H₆O

Inna nazwa: 1,2-epoksypropan, 2-metyloksiran, PPO

Słabszy od tlenku etylenu i nie tak efektywny. Bywał mieszany z bromkiem metylu (CH₃Br). Stosowany jako fumigant⁵⁸.

Bromek metylu, CH₃Br

Inne nazwy: bromometan, metylobromina, Meth-O-Gas, Maltox

Jego insektobójcze właściwości zostały odkryte w 1932 roku⁵⁹. W stanie czystym jest bezwonny. Szybko dysperguje i penetruje ściany i podłogi. Jest bardziej efektywny w warunkach podwyższonej wilgotności i temperatury. W reakcji z wodą tworzy agresywną wodę bromową, działającą korozyjnie. Jest silnie reaktywny, wchodzi w reakcje metylacji i brominacji różnych substancji. Nie powinien być używany w przypadku materiałów zawierających w składzie siarkę, w tym okazów, skór i papierów powlekanych, fotograficznych i pergaminów, ponieważ w wyniku reakcji z bromkiem metylu zmieni się ich kolor i będą emitowały silny odór tioli (tioalkoholi), które są substancjami kwaśnymi⁶⁰. Działa korozyjnie na cynk, cynę i żelazo oraz ołów. Jest zatem niszczący dla pigmentów takich jak biel ołowiowa, żółcień neapolitańska, żółcień ołowiowa oraz czerwień ołowiowa, które czernieją w reakcji z bromkiem metylu⁶¹. Silny rozpuszczalnik dla gum i innych materiałów organicznych. Może powodować kruszenie klejów pochodzenia zwierzęcego i zmiękczenie naturalnych żywic i werniksów. Czę-

⁵⁷ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 316 i nast.

⁵⁸ Drobnik 2009, s. 166.

⁵⁹ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 301.

⁶⁰ Zobacz też Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 316.

⁶¹ Tamże.

sto mieszany z chloropikryną (CCl_3NO_2), która jest fitotoksyczna. Jest bardzo toksyczny i ma działanie kancerogenne. Był szeroko stosowany do fumigacji zbiorów zielnikowych, także do fumigacji pasywnej⁶². Został wycofany w 2004 roku, ze względu na niszczący wpływ na warstwę ozonową.

Jodek metylu, CH_3I

Stosowany jako środek zastępczy dla bromku metylu, do fumigacji pomieszczeń i do fumigacji pasywnej, wewnątrz szaf magazynowych⁶³.

Karbaminiany i tiokarbaminiany

Pochodne kwasu karbaminowego, wynalezione w latach 50. XX wieku, używane w instytucjach co najmniej do lat 70. Słabo rozpuszczalne w wodzie, lepiej w rozpuszczalnikach organicznych, stosowane także jako fungicydy. Spotykane są produkty o nazwach: Bendiocarb, karbaryl Propoxur. Są to insektycydy kontaktowe bądź wymagające spożycia przez owada. Występują w formie roztworów, proszków, pudrów do rozrobienia pasty, w postaci granulek i emulsji. Bardzo toksyczne. Obecność pestycydu z tej grupy została wykryta w jednym z zielników z I połowy XVIII wieku⁶⁴.

Formaldehyd (metanal), CH_2O ; Formalina, wodny roztwór formaldehydu

Formaldehyd i formalina były używane do fumigacji. Paraformaldehyd, pochodna formaldehydu, była używana do wykonania fumigacji w instytucjach, pozostawiając biały nalot na obiektach, również tych, które nie były wystawione na bezpośrednie działanie formaldehydu, ale przebywają

⁶² Drobnik 2009, s. 166.

⁶³ Tamże.

⁶⁴ Badanie zrealizowane metodą chromatografii gazowej z mikroekstrakcją do fazy stałej (GC/MS-SPME), przeprowadzone przez dr. hab. Tomasza Sawoszczuka (Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie), w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr 2014/13/N/HS2/03118 „Ochrona zabytków a etnobotanika. Badania wpływu zabiegów konserwatorskich na materiał genetyczny roślin w zabytkowych zielnikach”.

w sąsiedztwie obiektów nim gazowanych⁶⁵. Reaguje z wolnymi grupami aminowymi zawartymi w spoiwach białkowych, powodując ich twardnienie. Utwardza również pergamin i skórę oraz przyspiesza degradację wełny, futer i włosów⁶⁶. Formaldehyd był także używany jako fumigant pasywny. Jest silnym reduktorem.

Alkohol, głównie etanol C_2H_5OH , stosowany często jako rozpuszczalnik w roztworach chlorku rtęci, arsenu, tymolu, PCMC, ale również samodzielnie. Zazwyczaj okazy były smarowane lub zanurzane w alkoholu. Alkohol może powodować odbarwienie roślin (zwłaszcza chlorofilu) i spowodować ich kruchość.

Benzyna – stosowana do namaczania okazów. Benzyna działa niszcząco na ksantofile (barwniki z grupy karotenoidów).

Pirydyna, C_5H_5N

Pierwszy raz otrzymana w drugiej połowie XIX wieku. Stosowana do fumigacji zbiorów, również fumigacji pasywnej⁶⁷. Jest produktem wyjściowym dla różnych pestycydów, w tym chloropiryfosu.

Czwartorzędowe sole amoniowe

Przykładowym preparatem należącym do tej grupy jest Sterinol (lub Atoxyn) (10% wodny roztwór bromku dimetylo-laurylobenzylamoniowego)⁶⁸. Grupę tworzą środki jonowe, działające powierzchniowo, które zostały zsyntetyzowane po raz pierwszy w 1890 roku⁶⁹. Środki te zwiększają przepuszczalność błony komórkowej okazów botanicznych, niszcząc jej ścianę. W kontakcie z błoną

⁶⁵ Unger, Schniewind, Unger 2001, s. 314.

⁶⁶ Tamże, s. 317.

⁶⁷ Drobnik 2009, s. 166.

⁶⁸ Karbowska-Berent 2015.

⁶⁹ Lipińska-Ojrzanowska, Walusiak-Skorupa 2014.

komórkową zachodzi adsorpcja kationów amoniowych przez ujemnie naładowaną ścianę komórkową, co umożliwia przenikanie związku do cytoplazmy. Mogą działać drażniąco na skórę i wywoływać alergię kontaktową⁷⁰.

Tiosemicarbazyd (środek gryzoniobójczy); Karatan/Dinocap (fungicyd) – pochodne dinitro-fenolu – obecność tych pestycydów została wykryta w zielnikach z I połowy XVIII wieku⁷¹.

Podsumowanie

Niniejszy wykaz i charakterystyka związków zostały sporządzone w ramach pracy doktorskiej dotyczącej konserwacji zabytkowych zielników⁷². Zielniki stanowią dosyć wąską grupę obiektów zabytkowych na podłożu papierowym, jednak środki używane w ochronie zbiorów zielnikowych są obecne także w wielu innych zbiorach muzealnych i archiwalnych. Jak wynika z charakterystyki, środki biobójcze mają szkodliwy wpływ na zachowanie poszczególnych elementów i warstw występujących w obiektach zabytkowych. Stanowią również ryzyko dla zdrowia użytkowników. Przeszkodą w realistycznej ocenie zagrożeń związanych z ochroną zbiorów i bezpieczeństwem pracy jest na pewno skąpa dokumentacja lub jej brak, co jest powszechnym problemem w wielu instytucjach na całym świecie.

Dlatego tym bardziej warto jest znać zagrożenia, z którymi jako konserwatorzy możemy się spotkać w codziennej pracy, jak również procesy, które mają

⁷⁰ Tamże.

⁷¹ Badanie przeprowadzone metodą chromatografii gazowej z mikroekstrakcją do fazy stałej (GC/MS-SPME), przeprowadzone przez dr hab. Tomasza Sawoszczuka (Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie), w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, nr 2014/13/N/HS2/03118 „Ochrona zabytków a etnobotanika. Badania wpływu zabiegów konserwatorskich na materiał genetyczny roślin w zabytkowych zielnikach“.

⁷² Tytuł pracy *Konserwacja i restauracja zabytkowych zielników a zachowanie jakości materiału genetycznego roślin*, przewód doktorski został wszczęty w 2016 roku.

wpływ na stan zachowania zabytków będących pod naszą opieką. Ponadto z wieloma z wymienionych biocydów mamy do czynienia w życiu codziennym. Toksyczne substancje są niestety powszechnie stosowane w rolnictwie, ogrodnictwie i przemyśle. Wiele z nich zostało wycofanych z użycia, ale nie zniknęło ze środowiska, przyczyniając się do często nieodwracalnych szkód w ekosystemie i ludzkim zdrowiu.

Problematyka związana z biocydami i ochroną zabytków obejmuje wiele aspektów wymagających szerszego omówienia, które nie zostały przedstawione w tym artykule. Należą do nich między innymi metody identyfikacji biocydów w obiektach zabytkowych i metody dekontaminacji. Będą one przedmiotem osobnego opracowania. Ponadto, w odczuciu autorki, potrzebne jest również kompendium toksykologiczne stworzone z myślą o konserwatorach, aby mogli świadomie oceniać ryzyko związane z charakterem wykonywanej pracy.

Bibliografia:

- Bedford, D. J. *Vascular plants*, [w:] *Care and Conservation of Natural History Collections*, red. D. Carter, A. Walker, Butterworth Heinemann, Oxford 1999, s. 61–80.
- Berg, van den, H., Manuweera, G., Konradsen, F. *Global trends in the production and use of DDT for control of malaria and other vector-borne diseases*, „Malaria Journal” 2017, vol. 16(1), nr 401, doi: 10.1186/s12936-017-2050-2.
- Bridson, D., Forman, L. *The Herbarium Handbook*, Royal Botanic Gardens, Kew 1999.
- Briggs D., Sell P. D., Block M., F’ons R. D. *Mercury vapour: a health hazard in herbaria*, „New Phytologist” 1983, nr 94, s. 453–457.
- Brown, T. A. *Genetic material*, [w:] *Care and Conservation of Natural History Collections*, red. D. Carter, A. Walker, Butterworth Heinemann, Oxford 1999, s. 133–138.
- Burgess, H. D., Binnie, N. E. (1990a) *The Effect of Vikane™ on the Stability of Cellulosic and Ligneous Materials – Measurement of Deterioration by Chemical and Physical Methods*, „MRS Proceedings” 1990, nr 185, s. 791–798, doi:10.1557/proc-185-791.

- Burgess, H. D., Binnie, N. E. (1990b) *The Development of a Research Approach to the Scientific Study of Cellulosic and Ligneous Materials*, „Journal of the American Institute for Conservation”, Vol. 29, No. 2 (Autumn, 1990), s. 133–152.
- Carter, Julian D. *The Effects of Preservation and Conservation Treatments on the DNA of Museum Invertebrate Fluis Preserved Collections*, praca na stopień Master of Philosophy, promotor Brian Dancer, University of Wales 2003.
- Chemical Abstract Service (CAS): <https://www.cas.org/about/cas-content> [dostęp 3.05.2020]
- Clarck, Susie *Preservation of Herbarium Specimens: An Archive Conservator's Approach*, „Taxon” 1986, nr 35 (4): 675-682, doi: 10.2307/1221610.
- Collins Christopher et al. *Standards in the Care of Botanical Materials* 2014, <http://conservation.myspecies.info/node/35> [dostęp 3.05.2020].
- Coradin, L., Giannasi, D. E. *The Effects of Chemical Preservations on Plant Collections to Be Used in Chemotaxonomic Surveys*, „Taxon” 1980, nr 29 (1), s. 33–40, doi: 10.2307/1219594.
- Croat, T. B. 1978. *Survey of Herbarium Problems*, „Taxon”, nr 27 (2/3), s. 203–218, doi: 10.2307/1220243.
- Dauwalder, L. *Das Herbarium des Felix Platter. Die Erhaltung eines historischen Buch-Herbariums*, praca magisterska, Fachhochschule Bern, Szwajcaria 2012.
- Dauwalder, L. *Felix Platter's Herbarium: The Preservation of a Historical "Bound Herbarium"*, „Journal of Paper Conservation” 14 (2013), no. 3, s. 26–32.
- Dawson, J. E., Strang, T. J. K. *Solving museum insect problems : chemical control*, „Technical Bulletin” 1992, Nr 15.
- Doyle, A. *Gull sets Arctic pollution record for birds*, „Reuters” 4.09.2008.
<https://www.reuters.com/article/us-gull/gull-sets-arctic-pollution-record-for-birds-idUSL419547520080904> [dostęp: 3.05.2020].
- Drobnik, J. *Zielnik i zielnikoznaństwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- Dunlap T. *DDT: Scientists, Citizens and Public Policy*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1981.
- Eklund, J. A. *The Effects of Preparation and Conservation Treatments on DNA*, praca doktorska w dziedzinie archeologii na University of London, 2007, promotor: prof. Simon Hillson.

- Espeland, M., Irestedt, M., Johanson, K. A., Akerlund, M., Bergh, J. E., and Ilersj, M., *Dichlorvos exposure impedes extraction and amplification of DNA from insects in museum collections*, „Frontiers in Zoology” (2010), nr 7(2), www.frontiersinzoology.com/content/7/1/2 [dostęp 3.05.2020].
- Fallon D., Peters M., Hunt M., Koehler K. *Cleaning protocol for mercuric chloride-contaminated herbarium cabinets at the Smithsonian Museum Support Center*, „Collection Forum” 2016, Vol. 30, No. 1-2, s. 51-62.
- Fellowes J. *Use of biogenic and abiotic elemental selenium nanospheres to sequester elemental mercury released from mercury contaminated museum specimens*, „Journal of Hazardous Materials” 2011, vol. 189, s. 660-669.
- Fenn, J. *Plastic materials used in the herbarium*, [w:] *Managing the Modern Herbarium – An Interdisciplinary Approach*, red. D. A. Metsger, S. C. Byers, SPNHC, Ontario 1999, s. 235-259.
- Glastrup, J. *Insecticide analysis by gas chromatography in the stores of the Danish National Museum's ethnographic collection*, „Studies in Conservation” 1987, vol. 32, nr 2, s. 59-64, doi: 10.1179/sic.1987.32.2.59.
- Grenda-Kurmanow, M. *Challenges of conservation treatment of historic herbaria*, [w:] *Green Museum – How to practice what we preach: 31th Annual Meeting of the Society for the Preservation of Natural History Collections, published by Botanic Garden and Botanical Museum Berlin, Freie Universitat Berlin*, Berlin 2016, s. 117-119, doi: 10.3372/SPNHC2016.
- Grenda-Kurmanow, M. *Conservation versus genetics. Challenges of conservation planning for historic herbaria*, [w:] *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4-8 September 2017*, red. J. Bridgland, art. 1103, International Council of Museums, Paris 2017.
- Hahn Oliver, *Chemische Schädlingsbekämpfung. Risike für Pigmente und Farbstoffe*, „Restauro” 1999, nr 4, s. 275-279.
- Hall, A. V. *Pest control in herbaria*, „Taxon” 1988, nr 37(4), s. 885-907.
- Havermans J., Dekker R., Sportel R. *The effect of mercuric chloride treatment as biocide for herbaria on the indoor air quality*, „Heritage Science” 2015, 3:39, doi 10.1186/s40494-015-0068-8.

- Hawks, C. Bell, D. *Removal of stains caused by mercuric chloride treatments from herbarium sheet labels*, *ICOM Committee for Conservation Preprints, Vol. II, 12th Triennial Meeting Lyon, 29 August – 3 September*, red. J. Brigeland, James and James, London 1999, s. 723–727.
- Hawks, C. *Historical Survey of the Sources of Contamination of Ethnographic Materials in Museum Collections*, „Collection Forum” 2001, nr 16 (1–2), s. 2–11.
- Hawks C., Makos K., Bell D., Wambach P. F., Burrows G. E. *An inexpensive method to test for mercury vapor in herbarium cabinets*, „Taxon” 2004, nr 53, s. 783–787.
- Hengemihle F. H., Weberg N. and Shahani C. *Desorption of Residual Ethylene Oxide from Fumigated Library Materials*, „Preservation Research and Testing Series” 1995, No. 9502, DC: Preservation Directorate, Library of Congress, Washington.
- International Agency for Research on Cancer (IARC): www.iarc.fr [dostęp 3.05.2020]
- Jagannath, A., Shore R. F., Walker, L. A., Ferns, P. N., Gosler A. G. *Eggshell pigmentation indicates pesticide contamination*, „Journal of Applied Ecology” 2008, nr 45, s. 133–140, doi: 10.1111/j.1365-2664.2007.01386x.
- Kaczkowski, R. A., Makos, K. A., Hawks, C., & Hunt, M., *Investigation of Residual Contamination Inside Storage Cabinets: Collection Care Benefits from an Industrial Hygiene Study*, „Journal of the American Institute for Conservation” 2017, nr 56 (2), 142–160, doi: 10.1080/01971360.2017.1326242.
- Karbowska-Berent, J. *Nowe tendencje w dezynfekcji i dezynsekcji zabytków na podłożu papierowym*, „Toruńskie Studia Bibliologiczne” 2015, nr 2 (15), doi: 10.12775/TSB.2015.024.
- Kataeva M, Panichev N, van Wyk AE. *Monitoring mercury in two South African herbaria*, „Science of the Total Environment” 2008, 407:1211–7, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.060.
- Kigawa, R., Nochide, H., Kimura, H., and Miura, S., *Effects of various fumigants, thermal methods and carbon dioxide treatment on DNA extraction and amplification: a case study on freeze-dried mushroom and freeze-dried muscle specimens*, „Collection Forum” 2003, nr 18 (1–2), s. 74–89.

- Kigawa, R., Strang, T., Hayakawa, N., Kimura, H. and Young, G. *Investigation of effects of fumigants on proteinaceous components of museum objects (muscle, animal glue and silk) in comparison with other non-chemical pest eradicating measures*, „Studies in Conservation” 2011, nr 56, s. 196–215, doi: 10.1179/204705811X13110713013272.
- Kigawa, R., Strang, T. *Effects of various fumigants and non-chemical treatments on DNA molecules on proteins: case studies on natural history specimens and proteinaceous components of museum objects*, *Integrated Pest Management for Collections. Proceedings of 2011: A Pest Odyssey, 10 Years Later*, red. P. Winsor, D. Pinniger, L. Bacon, B. Child, K. Harris, D. Lauder, J. Phippard, A. Xavier-Rowe; English Heritage, London 2011, s. 115–122.
- Kosuge, K., Akiyama, H., Taugchi, N. *Optical conditions of chemical fumigation with Methylene-iodide for biological collections*, „BUNRUI”, 2005, Vol. 5, nr 1, s. 21–32, doi:10.18942/bunrui.KJ00004649629.
- Lellingner, D. B. *Dichlorvos and Lindane as Herbarium Insecticides*, „Taxon” (1972), nr 21 (1), 91, doi:10.2307/1219227.
- Lipińska-Ojrzanowska, A., Walusiak-Skorupa, J. *Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenie w środowisku pracy*, „Medycyna Pracy” 2014, nr 65(5), s. 675–682, doi: 10.13075/mp.5893.00056.
- Merrill, E. *On the Control of Destructive Insects in the Herbarium*, „Journal of the Arnold Arboretum” 1948, nr 29 (1), s. 103–110.
- Odegaard, N., Sadongei, A. *Old Poisons, New Problems: A Museum Resource for Managing Contaminated Cultural Materials*, Altamira Press, Walnut Creek 2005.
- Odegaard, N., Zimmt, W. S. *Pesticide Removal Studies for Cultural Objects*, [w:] *Preserving Aboriginal Heritage: Technical and Traditional Approaches*, red. C. Dignard, K. Helwig, J. Mason, K. Nanowin, T. Stone, Canadian Conservation Institute, Ottawa, Ontario 2008.
- Oyarzun R., Higuera P., Esbrí J. M., Pizarro J. *Mercury in air and plant specimens in herbaria: a pilot study at the MAF herbarium in Madrid (Spain)*, „Science of the Total Environment” 2007, nr 387, s. 346–52.
- Péquignot, Amandine *L'arsenic dans les collections d'Histoire naturelle*, „La Lettre de l'OCIM” 2006, nr 105, s. 4–10.

- Pfister, A-L. *L'influence des biocides sur la conservations de Naturalia*, HEAA Arc, Filière Conservation-restauration, Orientation objets archéologiques et ethnographiques, praca magisterska Hautes écoles spécialisées de Suisse Occidentale, promotor Jaques Cuisin, Szwajcaria 2008.
- Popławska, S., Zając, I. *Artystyczne i naukowe zielniki z zasuszonymi roślinami. Problematyka konserwacji zielników w formie kodeksu*, „Toruńskie Studia Bibliologiczne” 2018, nr 1 (20), s. 67–87, doi: <http://dx.doi.org/10.12775/TSB.2018.004>.
- Purewal, V. *The Identification of Hazardous Pesticide and Fungicide Residues on Herbarium Material*, „Scottish Society for Conservation and Restoration (SSCR) Journal” 1999, vol. 10, 4, s. 5–9.
- Purewal, V. *The Identification of Four Persistent and Hazardous Residues Present on Historic Plant Collections housed within the National Museum and Gallery of Wales* „Collection Forum” 2001, nr 16 (1–2), s. 77–86.
- Purewal, V. *Developing a simple screening method for the identification of historic biocide residues on herbarium material in museum collections*, „X-Ray Spectrum” 2008, nr 37, s. 137–141.
- Purewal, V. *Novel detection and Removal of Hazardous Biocide Residues Historically Applied to Herbaria*, rozprawa doktorska, University of Lincoln, 2012.
- Rader, L., Ison, C. *Legacy of mercuric chloride*, [w:] *Managing the Modern Herbarium- An Interdisciplinary Approach*, red. D. A. Metsger, S. C. Byers, Ontario: SPNHC, 1999, s. 353 i nast.
- Robinson, B. *Insecticides used at the gray herbarium*, „Rhodora”, nr 5(58), s. 237–247.
- Schofield, E. K., & Crisafulli, S. *A Safer Insecticide for Herbarium Use*, „Brittonia”, 1980, nr 32(1), 58, doi: 10.2307/2806221.
- Sirois, J. *The Analysis of Museum Objects for the Presence of Arsenic and Mercury: Non-Destructive Analysis and Sample Analysis*, „Collection Forum” 2001, nr 16 (1–2), s. 65–75.
- Smith, A. *Herbaria and Entomology Preservation Course. 18th – 21st October 2010. Institut National du Patrimoine, Paris*, „NatSca News” 2010, nr 21, s. 17–23, Sobucki, W. *Konserwacja papieru. Zagadnienia chemiczne*, Ministerstwo Kultury i Dziedzictwa Narodowego, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2013.

- Sochaczewski, J. *Hiszpanie „odkazili” plażę chlorem. Ekolodzy: „zniszczenia są straszliwe”* „National Geographic” 30.04.2020, <https://www.national-geographic.pl/aktualnosci/hiszpanie-odkazili-plaze-chlorem-ekolodzy-zniszczenia-na-plazy-sa-straszliwe> [dostęp 3.05.2020].
- Spiegel, van den, A. *Isagoges in rem herbariam libri duo*, Padwa (Patavia): Paulus Mettetus 1606.
- Stockholm Convention: <http://www.pops.int/> [dostęp 3.05.2020].
- Strang, T. J. K. *A Healthy Dose of the Past: A Future Direction in Herbarium Pest Control?* [w:] *Managing the Modern Herbarium- An Interdisciplinary Approach*, red. D. A. Metzger, S. C. Byers, SPNHC, Ontario 1999, s. 59–80.
- Szulczynska, A. *DDT Health and Safety Update*, „Conserve O Gram”, 2000, nr 2/14, National Park Service.
- The Cultural History of Plants*, red. Prance G., Nesbitt, M., Routledge, New York 2005.
- Tournefort, J. P., de. *Éléments de botanique: ou Méthode pour connoître les plantes* t. 1, Imprimerie Royale, Paris 1694.
- Townsend, J. *Preventive Conservation: Concept and Strategy for Long-Term Preservation*, [w:] *Managing the Modern Herbarium- An Interdisciplinary Approach*, red. D. A. Metzger, S. C. Byers SPNHC, Ontario 1999, s. 23–35.
- Unger, A., Schniewind, A. P., Unger, W. *Conservation of Wood Artifacts: A Handbook*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York 2001.
- United States Environmental Protection Agency (EPA): www.epa.gov [dostęp 3.05.2020].
- Webber W. B., Ernest L. J., Vangapandu S. *Mercury exposures in university herbarium collections*, „Journal of Chemical Health and Safety” 2011, nr 18, s. 9–12.
- Whitten, W. M., Williams, N. H., and Glover, K. V., *Sulphuryl fluoride fumigation: effect on DNA extraction and amplification from herbarium specimens*, „Taxon” 1999, nr 48(3), s. 507–510.
- Whitmore, T. C., Fosberg, F. R. *Lauryl Pentachlorophenate Protecting Herbarium Specimens*. „Taxon” 1965, nr 14 (5), s. 164 i n., doi:10.2307/1217552.
- Zerek, B. F. *The Warsaw school of paper conservation*, „Przegląd Biblioteczny / The Library Review. The Special Issue on the 90th Anniversary of the Library Review and IFLA Congress and 83rd General Conference in Wrocław” 2017.