

UNIKATOWE CECHY RADIACYJNEJ KONSERWACJI DUŻYCH ZBIORÓW OBIEKTÓW O ZNACZENIU HISTORYCZNYM

Unique features of radiation conservation of big object collections about historical importance

Wojciech Głuszewski

Radiation conservation of works of art is irreplaceable for large collections of objects. As an example, describes the process of radiation disinfestation historical objects found in the pits of death in Charków and Miednoje. Photos presented several items that are now in the Museum of the Polish Army. Starting this year, the Museum of Katyń will have a new office in Warsaw Citadel. International Atomic Energy Agency is currently preparing a monograph on "Ionising radiation for tangible cultural heritage conservation". The publication will also be described examples sterilization of various objects (dark blue coats and police uniforms, fittings from roofs, bangles, police badge numbers of missions and many other personal items) using electron beam.

Wstęp

Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej przygotowuje monografię na temat zastosowania technik radiacyjnych do konserwacji obiektów o znaczeniu historycznym (*Ionising radiation for tangible cultural heritage conservation*). Opisane w niej będą najbardziej spektakularne przykłady wykorzystania promieniowania jonizującego do dezynsekcji, dezynfekcji i konsolidacji przedmiotów istotnych dla dziedzictwa kulturowego. Zaproponowaliśmy, jako polski wkład przykład wykorzystania promieniowania elektronowego do sterylizacji artefaktów wykopanych w Ostaszku i Miednoje. Kierowany przez dr. Zbigniewa Zimka Zakład Chemii i Techniki Radiacyjnej (obecnie Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych) dokonał wówczas zabiegu wyjaławiania w sposób rutynowy i dlatego nie sporządzono dokumentacji fotograficznej. We współpracy z Muzeum Wojska Polskiego udało mi się jednak opisać tamtą historię. Z naszych badań literaturowych wynika, że jest to pierwszy na świecie przypadek zastosowania szybkich elektronów do konserwacji obiektów historycznych na tak dużą skalę. Dodatkową okazją jest fakt, że od września tego roku Muzeum Katyńskie, w którym eksponowane są wyjaławiane radiacyjnie artefakty będzie działać w nowej siedzibie w Cytadeli Warszawskiej.

Wprowadzenie

Problematyka wykorzystania promieniowania jonizującego do konserwacji obiektów istotnych dla dziedzictwa kulturowego jest nadal aktualna mimo obszernej literatury naukowej na ten temat. Zbadano i opisano radiolizę najważniejszych z tego punktu widzenia materiałów (drewno, skóra, papier, pigmenty, tkaniny, szkło, metal itd.), zebrano informacje na temat rekomendowanych dawek pochłoniętych promieniowania i ewentualnych ograniczeń w stosowaniu obróbki radiacyjnej. Osoby odpowiedzialne za obiekty muzealne po zapoznaniu się z tematem przyznają, że radiacyjne dezynsekcja i dezynfekcja to interesujące alternatywy dla tradycyjnych metod walki z bakteriami, pleśniami i insektami. Pozostaje jednak zwykle małe, „ale”, które powoduje, że bardzo rzadko w naszym kraju wykorzystuje się w konserwacji dzieł sztuki promieniowanie jonizujące. Decydującą jest kwestia niewielkich zmian jakie w materiale może powodować obróbka radiacyjna. Muzealnicy szukają idealnych metod, które pozostawią obiekt w stanie niezmienionym. Można oczywiście zrozumieć taki punkt widzenia. Problem w tym, że również metody chemiczne powodują podobne zmiany. Najczęściej stosowany tlenek etylenu (EtO) jest bardzo reaktywnym związkiem chemicznym i modyfikuje powierzchnię

materiałów. Podkreślam powierzchnię, gdyż w odróżnieniu od promieniowania jonizującego metody chemiczne nie wyjąłwiają całej objętości obiektu. Pomijam kwestie szkodliwości metod gazowych dla samych konserwatorów. Tlenek etylenu jest toksyczny i kancerogenny, a z wodą tworzy wodzian, który przechodzi następnie w glikol etylenowy. W obecności związków chloru może powstać niezwykle trująca etylenochlorohydryna. Obydwa wymienione produkty, jako związki stałe nie dają się usunąć razem z tlenkiem etylenu. Prawdziwy problem powstaje, gdy zagrożone są bardzo duże zbiory obiektów o znaczeniu historycznym. Przykładami mogą być kolekcje książek i dokumentów liczące niekiedy kilkadziesiąt tysięcy sztuk lub zbiory muzeów martyrologii. Zdarza się, że duża liczba artefaktów musi być natychmiast poddana wyjąłwieniu, aby móc bezpiecznie dokonać dalszych czynności konserwatorskich. W praktyce bardzo trudno w tym celu wykorzystać tradycyjne metody i czas zaczyna decydować o tym, czy uda się uratować zagrożone obiekty. Uszkodzenia wywołane przez insekty lub pleśń w okresie kiedy planujemy zabiegi konserwatorskie są niekiedy nieporównanie większe niż potencjalne zmiany w wyniku radiacyjnej dezynsekcji i dezynfekcji. Bakterie obecne często w artefaktach mogą być niebezpieczne również dla konserwatorów i ewentualnie zwiedzających muzea. Warto więc wyeliminować nawet czysto hipotetyczne zagrożenie np. bakteriami wąglika.

Krótki rys historyczny

Radioliza to ogół procesów chemicznych wywołanych działaniem promieniowania jonizującego na materię. Wyraz ten wprowadziła do nauki Maria Skłodowska-Curie. Uczona zauważyła, że w kontakcie soli radu z wodą powstają produkty gazowe: tlen i wodór i przez analogię do elektrolizy nazwała to zjawisko radiolizą. Termin przyjął się w nauce chociaż współcześnie zmienił znaczenie. Pionierskie prace Skłodowskiej-Curie dały początek radiochemii, zajmującej się chemią radioizotopów i chemią radiacyjną badającą skutki oddziaływania promieniowania jonizującego na materię. Szczególnym przypadkiem jest omawiana tu radioliza obiektów o znaczeniu historycznym.

Warto w tym kontekście przypomnieć, pracę *“Sur l'étude des courbes de probabilité relatives à l'action des rayons X sur les bacilles”*, którą Madam Curie, żona Piotra, jak wówczas mało elegancko pisano, opublikowała w roku 1929 w biuletynie Francuskiej Akademii Nauk. Laureatka dwóch Nagród Nobla przedstawiła w niej po raz pierwszy krzywe tzw. radiacyjnej inaktywacji (zależności przeżywalności bakterii od dawki pochłoniętej promieniowania) [1]. Pomysł zwalczania patogenów za pomocą promieniowania X nie miał wówczas

praktycznego znaczenia. Nie było wystarczająco aktywnych źródeł promieniowania, a sprzęt medyczny tanio i wygodnie wyjąłwiano termicznie. Dopiero upowszechnienie się wykonanych z tanich tworzyw polimerowych wyrobów medycznych jednorazowego użytku stworzyło zapotrzebowanie na tzw. zimne metody wyjąłwiania. W pewnym sensie wrócono wówczas do koncepcji Marii Skłodowskiej-Curie i na skalę przemysłową zaczęto sterylizować wyroby medyczne wiązką elektronów i promieniowaniem gamma. Paradoksalnie, ze względu na wysoki koszt promieniowania hamowania dopiero w ostatnich latach powstała w Szwajcarii pierwsza na świecie instalacja wykorzystująca do obróbki radiacyjnej wyłącznie promieniowanie rentgenowskie. Dostęp do dużych źródeł promieniowania jonizującego pozwolił w krótkim czasie znaleźć ich inne praktyczne zastosowania np. w konserwacji dzieł sztuki i obiektów archeologicznych. Można ogólnie powiedzieć, że sterylizacja radiacyjna dała początek technikom radiacyjnym, które do dziś są intensywnie rozwijane na całym świecie. Powstają nowe kierunki badawcze, zwłaszcza w chemii radiacyjnej polimerów. Doświadczenia zdobywane w ten sposób wykorzystuje się również w konserwacji obiektów historycznych, gdyż większość artefaktów wykonanych jest z naturalnych polimerów (drewno, papier, tkaniny, skóra) [2]. Ogólne zależności odkryte w badaniach stosunkowo prostych tworzyw sztucznych łatwo przenieść na bardziej skomplikowane związki organiczne (celuloza, lignina, białka, DNA itd.). Warto zauważyć, że coraz częściej historyczne znaczenie mają również wyroby wykonane z tworzyw polimerowych.

Źródła promieniowania jonizującego

Obecnie dzięki postępowi w dziedzinie konstrukcji akceleratorów do obróbki radiacyjnej stosuje się powszechnie wiązki elektronów (EB – ang. elektron beam). Konkurują one ze źródłami promieniowania gamma, wykorzystującymi radioaktywny izotop kobaltu o liczbie masowej 60 (^{60}Co). Dla formalności należy wyjaśnić, że ^{60}Co jest β promieniotwórczy. Praktyczne znaczenie ma natomiast promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez nietrwały produkt jego rozpadu, wzbudzone jądra ^{60}Ni . Sporadycznie stosuje się również cez 137, który występuje w równowadze promieniotwórczej ze swoim produktem rozpadu, ^{137}Ba . Emitują one promieniowania β o energii 0,512 MeV i γ o energii 0,662 MeV. Ograniczenia w wykorzystaniu ^{137}Cs wynikają z łatwej rozpuszczalności soli tego pierwiastka, co stwarza potencjalne zagrożenie w przypadku zawilgocenia instalacji albo dostania się związków cesu w niepowołane ręce. W wielu krajach stosuje się również twarde promieniowanie rentgenowskie generowane w urządzeniach przyśpieszających elektrony (akceleratorach). Mimo że, obróbkę radiacyj-

ną traktuje się obecnie jak zabieg rutynowy to jest ona nadal procesem stosunkowo drogim. Jednak efekty uzyskane tą drogą są na tyle unikatowe, że opłaca się budować kosztowne przemysłowe źródła promieniowania jonizującego [3].

Unikatowość obróbki radiacyjnej

Sterylizacja radiacyjna, czyli sterylizacja za pomocą promieniowania jonizującego, jest typową metodą fizyczną. Zarówno wysokoenergetyczny foton, jak i szybki ($2/3$ szybkości światła) elektron generują wokół siebie akty wtórnej jonizacji o silnym działaniu biobójczym na drobnoustroje. Dzięki temu proces sterylizacji radiacyjnej charakteryzuje się wysoką wydajnością i równomiernością rozkładu dawki wystarczającą do inaktywacji drobnoustrojów nie tylko w warstwach powierzchniowych, lecz w całej masie wyrobu. Działanie biobójcze promieniowania jonizującego na komórki drobnoustrojów ma złożony charakter i skutkuje nieodwracalnym uszkodzeniem cząsteczek DNA w jądrze komórki, powoduje także skutkujące śmiercią drobnoustroju uszkodzenie błon komórkowych.

Metoda radiacyjnej sterylizacji jest tzw. „metodą zimną”, co oznacza, że procesowi napromieniowania nie towarzyszy wzrost temperatury wyjaławianego produktu, który mógłby wpływać niekorzystnie na materiał. W zależności od dawki promieniowania i czasu napromieniowania można się liczyć ze wzrostem temperatury w granicach od kilku do kilkunastu stopni. Najczęściej obróbkę radiacyjną prowadzi się w temperaturze pokojowej, ale mogą to być również temperatury ujemne. Przykładem jest wyjałowienie mamuta sprzed 50 tys. lat przeprowadzone w temperaturze $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4].

Zaletą sterylizacji radiacyjnej, o czym już wspominałem jest to, że promieniowanie jonizujące przenikając w głąb wyrobu sterylizuje w takim samym stopniu obiekt w całej jego masie i dodatkowo opakowanie oraz powietrze lub gaz obojętny znajdujący się wewnątrz opakowania. Ta unikalna właściwość promieniowania jonizującego umożliwia sterylizowanie przedmiotów zaspawanych w szczelnych opakowaniach plastikowych umieszczonych w dużych kartonach zbiorczych zawierających dziesiątki, a często i setki opakowań jednostkowych. Kartony dostarczone przez zleceniodawcę pozostają nienaruszone przed, w trakcie i po sterylizacji. Jest to bardzo cenna z praktycznego punktu widzenia cecha metody radiacyjnej, wyróżniająca ją spośród innych znanych sposobów dezynfekcji i dezynsekcji [5]. Artefakty archeologiczne lub obiekty znalezione w miejscach ekshumacji oraz katastrof komunikacyjnych można zamknąć w szczelnych opakowaniach chroniących personel przed zakażeniem i po radiacyjnej sterylizacji przekazać do dalszej konserwacji lub badań. Przy zastosowaniu wiązki elektronów zabieg

sterylizacji można dokonać praktycznie w ciągu kilkunastu minut. Tym między innymi technika radiacyjna różni się od powierzchniowego wyjaławiania tlenkiem etylenu, które jest długotrwałe i wymaga wielodniowego wietrzenia.



Fot. 1. Rosyjska moneta znaleziona w masowych grobach w Charkowie i Miednoje

Photo. 1. Russian coin found in mass graves in Kharkov and Miednoje

Oryginalną cechą radiacyjnej dezynsekcji jest, że już przy bardzo małych dawkach promieniowania unieszkodliwia jaja owadów, powoduje bezpłodność osobników dorosłych. Można przypuszczać, że inne chemiczne metody dezynsekcji nie dadzą gwarancji uporania się z jajami owadów. Przy większych dawkach możemy uzyskać efekt letalny bezpośrednio po napromieniowaniu.

Obróbka radiacyjna nie wytwarza w napromieniowanym materiale toksycznych pozostałości i tym w zasadniczy sposób różni się od czynników biologicznych, które powodują nie tylko degradację np. celulozy i spowodowane tym uszkodzenia, ale również mogą poważnie zagrozić zdrowiu bibliotekarzy i restauratorów, wywołując alergie oraz choroby układu oddechowego [6].

Konserwacja dużych zbiorów obiektów o znaczeniu historycznym

Unikatową cechą technik radiacyjnych jest możliwość dezynsekcji i dezynfekcji bardzo dużej liczby obiektów w krótkim (ekspresowym) czasie. Stosuje się w tym celu zarówno promieniowanie gamma jak i wiązki elektronów. W pierwszym przypadku czas napromieniowania w zależności od mocy dawki może się zmieniać od kilku do kilkudziesięciu godzin. Przy zastosowaniu akceleratorów elektronów czas przejścia obiektu pod wiązką elektronów jest rzędu kilku sekund. Cały zabieg w zależności od liczby eksponatów zajmuje od kilkunastu minut do kilkunastu go-

dzin dla olbrzymich zbiorów artefaktów. W przypadku wiązek elektronów (EB) ograniczeniem jest stosunkowo mały zasięg promieniowania. Akceleratory elektronów z powodzeniem stosowane są więc przy małej gęstości materiału, względnie niewielkiej grubości obiektu. Korzyścią w stosunku do promieniowania gamma jest mniejsze utlenianie, a co za tym idzie znacznie mniejsza degradacja materiału.

Przykładowo na masową skalę po raz pierwszy promieniowanie gamma zastosowano dla ratowania księgozbioru w Lipsku w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Uzyskano wówczas zadowalające rezultaty dla dawki 8,7 kGy. W naszym kraju radiacyjnej sterylizacji za pomocą promieniowania gamma poddano 60 tys. sztuk obuwia z Państwowego Muzeum na Majdanku.

Wiązkę elektronów po raz pierwszy do sterylizacji dużej liczby artefaktów zastosowano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie wyjaławiając artefakty dla Muzeum Wojska Polskiego.

Muzeum Katyńskie

Latem 1991 r. przywieziono do kraju po ekshumacjach w Charkowie i Miednoje znaczną liczbę przedmiotów wykopanych z dołów śmierci (granatowe płaszcze i mundury policyjne, okucia od daszków, naramienniki, odznaki policyjne z numerami służbowymi i wiele innych przedmiotów osobistych). 31 sierpnia 1991 r. po uzgodnieniach między przedstawicielami Ministerstwa Obrony Narodowej i Komendantem Głównym Policji Państwowej postanowiono iż, wspomniane przedmioty przeniesione zostaną do Muzeum Wojska Polskiego, gdzie po konserwacji i ewidencji będą przechowywane. Zbiory te miały zostać pokazane na kolejnej wystawie pt. „Dowody zbrodni, Ostaszków – Miednoje, Starobielsk – Charków”, przygotowywanej w niemalże ekspresowym tempie. Otwarcie ekspozycji zaplanowano na 25 listopada 1991 r. W tej sytuacji zaszła konieczność szybkiego wyjałowienia obiektów tak, aby mogły zostać poddane pracom badawczym w Centralnym Laboratorium Kryminalistycznym Komendy Głównej Policji w Warszawie i Instytucie Nauk Policyjnych w Legionowie. Zwrócono się w związku z tym do doc. dr Lecha Walisia, ówczesnego dyrektora Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) w Warszawie z prośbą o wykonanie zabiegu radiacyjnego wyjałowienia zgromadzonych artefaktów. Instytut po ocenie wielkości obiektów i rodzaju materiałów z których były wykonane zgodził się nieodpłatnie wykorzystać do sterylizacji wiązkę elektronów. Sprawa była na tyle pilna, że postanowiono uruchomić Stację Sterylizacji Radiacyjnej na trzecią zmianę i dokonać napromieniowania w nocy. Artefakty przywieziono w workach i po ułożeniu ich w jednej warstwie w aluminiowych skrzyn-

kach przepuszczono pod wiązką elektronów. Zastosowano typową dla sterylizacji radiacyjnej dawkę 25 kGy. Należałoby wyjaśnić, że rutynowo instalacja w IChTJ jest wykorzystywana do wyjaławiania wyrobów medycznych i dlatego zabiegu dokonano po godzinach, zachowując szczególne środki ostrożności co do poziomu higieny. Zadbano, aby nie było kontaktu wyrobów medycznych z artefaktami historycznymi. Po obróbce radiacyjnej zasadniczą część obiektów przewieziono do Muzeum WP, gdzie poddano je niezbędnym zabiegom konserwatorskim. W październiku pozostałe pamiątki przesłane równoległe do Komendy Głównej Policji zostały przejęte przez Muzeum.

Zabieg sterylizacji potraktowano wówczas rutynowo i dlatego nie zachowały się, materiały archiwalne w szczególności zdjęcia. Warto więc z okazji przeniesienia Muzeum Katyńskiego w nowe miejsce przypomnieć o tamtym epizodzie. Na zdjęciach pokazano niektóre artefakty po sterylizacji radiacyjnej i konserwacji wykonane z różnych materiałów.



Fot. 2. Przedmiot drewniany z napisem OSTASZKÓW i datą 14 kwietnia 1941

Photo. 2. Item made of wood with the inscription Ostaszków and date April 14, 1941



Fot. 3. Grzebień poddany radiacyjnej sterylizacji, a następnie restauracji

Photo. 3. Comb subjected to radiation sterilization and restoration



Fot. 4. Naramiennik granatowego munduru policji polskiej

Photo. 4. Epaulet prewar Polish police uniform

fot. Wojciech Głuszewski



Fot. 5. Medalik z łańcuszkiem po konserwacji w Instytucie Nauk Policyjnych w Legionowie

Photo . 5. Medallion with chain after maintenance at the Institute of Police in Legionowo

Radiacyjna dezynfekcja za pomocą wiązki elektronów

Jeszcze raz należy podkreślić, że niewielkie zmiany chemiczne indukowane radiacyjnie są na tyle istotne i specyficzne, że opłaca się budować kosztowne urządzenia obróbki radiacyjnej. Praktyczne znaczenie mają jednak tylko wielkie źródła promieniowania jonizującego, do których zalicza się akceleratory o mocy wiązki powyżej 1 kW. Działają one bardzo podobnie do kineskopu telewizora, z tą tylko różnicą, że energia i moc wiązki elektronów są setki razy większe. Specjalne metody przemiatań, pozwalają zapewnić niezbędny poziom jednorodności pola napromieniania, co jest warunkiem właściwej obróbki radiacyjnej dużych obiektów. Zaletą instalacji akceleratorowych jest duża intensywność wiązki elektronów umożliwiająca podanie dawki promieniowania w krótkim czasie w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej. Urządzenie można w każdej chwili wyłączyć, co redukuje koszty eksploatacyjne i upraszcza jego przegląd. Brak emisji promieniowania po wyłączeniu akceleratora powoduje, że są one traktowane z punktu widzenia radiologicznego jako bardziej bezpieczne niż źródła radioaktywne.

Podstawowym źródłem promieniowania jonizującego stosowanym w badaniach był akcelerator elektronów Elektronika LAE/13/9. Wartości liczbowe podawane przy nazwach odpowiadają nominalnym wartościom energii i mocy wiązki.

W wielu publikacjach mylone jest napromieniowanie z promieniotwórczością. Dlatego należy wyraźnie podkreślić, że produkty napromieniowane elektronami o energii poniżej 10,2 MeV nie stają się radioaktywne. Większych energii elektronów, mimo ich potencjalnej atrakcyjności z punktu widzenia zasięgu penetracji w praktyce nie stosuje się właśnie ze względu na możliwość powstawania krótkożyciowych radioaktywnych nuklidów.

Bardziej nowoczesną, w pełni przemysłową instalacją jest wykorzystywana obecnie do sterylizacji radiacyjnej linia technologiczna wyposażona w akcelerator Elektronika 10/10 (energia elektronów 10 MeV moc wiązki 10 kW).

dr inż. Wojciech Głuszewski,
 Zakład Naukowy - Centrum Badań
 i Technologii Radiacyjnych,
 Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
 Warszawa

Literatura

- [1] M. Curie: Sur letude des couebes de probabilite relatives a location des radon X sur les bacteria. « Compte rendu » 1929, 198, s. 102.
- [2] W. Głuszewski, G. Przybytniak, Radiacyjna modyfikacja kompozytów polimerowych, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 2015, 2, 38 -40
- [3] Z. P. Zagórski: Sterylizacja Radiacyjna z elementami chemii radiacyjnej i badań radiacyjnych. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2007, s. 272.
- [4] W. Głuszewski, Z. P. Zagórski, Q.K. Tran, L. Cortella: Maria Skłodowska Curie - the precursor of radiation sterilization methods. „Analitical and Bioanalitical Chemistry”, 2011, 400, s. 1577 -1582.
- [5] Z. Zimek: Technika radiacyjna w PTJ, „Postępy Techniki Jądrowej” 2008, Z.4, s. 15-22.
- [6] W. Głuszewski, Radioliza papieru, „Postępy Techniki Jądrowej” 2014, Z.3, s. 23 - 25.