



Undersøkelser av biocider i museer

Terje Grontoft

Salhus, 19. Januar, 2017

Innhold:

1. Hva er problemet?
2. Dokumentert bruk av biocider
3. Eksponering
4. Myndighetenes vurdering
5. Norske tiltaksverdier. - Lovdata
6. Risikovurdering, måling, dokumentasjon av sikkerhet.
7. Internasjonale måleresultater
8. Forebygging

Mye av dette innlegget er basert på:

1. *Marcottea, S., Estel, L., Leboucherc, S. og Minchinc, S. 2014. Occurrence of organic biocides in the air and dust at the Natural History Museum of Rouen, France*, Journal of Cultural Heritage, nr. 15, side 68-72.
2. *Schieweck, A., Delius, W., Siwinski, N., Vogtenrath, W., Genning, C. og Salthammer, T. 2007. Occurrence of organic and inorganicbiocides in the museum environment*, Atmospheric Environment, 41 (15), side 3266-3275.
3. *Glastrup, J., 1987. Insecticide analysis by gas chromatography in the stores of the Danish National Museum's Ethnographic collection. Studies in Conservation* 32, 59–64.

Fyldig referanseliste inntil 2008: «ICOM-CC Working Group on Ethnographic Collections Bibliography on Use of Pesticides in Museum Collections”
<http://www.icom-cc.org/ul/cms/fck-uploaded/documents/Pesticides%20Bibliography.pdf>

Hva er problemet?

- Museumsgjenstander har historisk blitt behandlet med biocider for å hindre biologisk angrep, særlig fra skadeinsekter/smådyr (men også sopp og planter/ugress?).

«Et biocid er en kjemisk substans eller en mikroorganisme som uskadeliggjør, kontrollerer eller holder unna skadelige organismer, som for eksempel sopp og insekter. Med pesticid eller insekticid menes biocider brukt hovedsakelig mot insekter»



Dokumentert bruk av biocider

- **Uorganiske:** arsenikk, kvikksølvklorid (Siden 1700 tallet/USA: Omstein 2010).

- **Organiske:**

DDT (diklor-difenyl-triklorethan), klorerte naftalener, methoxychlor, PCP (pentaklor fenol), lindan (heksaklor-sykloheksan) (Tyske museer, Schieweck 2007)

+ p-dichlorobenzene, aldrin, dieldrin, (18 prøver tatt i magasinet til det Danske Nasjonalmuseets etnografiske samling, Glastrup, 2008)

+ stryknin, etylendiklorid, metylbromid, etyloksid, sulfuryl fluorid og mange andre” (Siden 1700 tallet/USA: Omstein 2010)

+ Diklorvos, Trikloretylen, Kreosot (Naturhistorisk museum i Rouen, Frankrike, Marcottea et al. 2014)

- **Noen typer biocider brukes fremdeles i noen sammenhenger: **Terpentin, etanol, aceton, petroleum--eter, pyretroider** (Som i f.eks. «Radar» fra nærbutikken): **Fem pyretroider** er godkjent for bruk: alfacypermetrin, deltametrin, esfenvalerat, fenpropatrin, lambda-cyhalotrin, - lite effekt på pattedyr (bortsett fra katter!), men alle merket helse- og miljøskadelige (Trond Hofsvang, Store Norske Leksikon, 2009). Også giftige for «snille» insekter, og for fisk og vannlevende, spesielt virvelløse, organismer.**

Kiselgur: ikke giftig (fysisk «slitasjeeffekt» på insekter)

Eksposering

- Mer eller mindre av de kjemiske stoffene (biocidene) kan fremdeles finnes på gjenstandene og i miljøet omkring dem: På overflater, i støv og i luft (vann, andre medier).
- Stoffene er generelt lite flyktige – lave konsentrasjoner forventes i ventilert luft.

Eksposeringsveier for mennesker:

- Med føde (normalt mye høyere opptak enn for andre veier)
- Med innånding
- Ved berøring



Eksempler på viktige forbudte /regulerte stoffer i Norge

- **DDT:** Lite akutt toksisk. Kreftfremkallende, påvirker reproduksjon og utvikling samt kan gi nerveskader hos en rekke organismer. Brytes meget langsomt ned i miljøet og hopper seg opp gjennom næringskjeden (sist brukt i 1988: Skogplanter). Internasjonalt forbud (FN: ECE_POP-protokollen, POP-konvensjonen).
- **Lindan:** Lite akutt toksisk. Kroniske effekter som lever og nyreskader, nerveskader, reproduksjonseffekter og mulig kreftfremkallende egenskaper. Bruk som som plantevernmiddel i Norge til 1992. Brukt i stort omfang i England og Frankrike helt opp til i dag. Ikke helt faset ut internasjonalt.
- **Klordaner** (blanding av flere forbindelser). Kreftfremkallende og kan gi effekter på nervesystemet, lever og immunapparatet. Mye brukt globalt frem til 1970 tallet. Mål om total utfasing.
- **Pentaklorfenol (PCP).** Tre/tekstilimpregnering, plantevernmiddel. Giftig, kreftfremkallende og meget miljøskadedelig. Forbudt å bruke i Norge. Kan komme i behandlede produkter.
- **Tinnorganiske forbindelser (TBT).** Bunnstoff på båter, treimpregnering, husbeis, pantevernmiddel. Svært miljøskadelige og svært giftige for mennesker. Bruk sterkt regulert. Skal forbyes på skip fra 2003 og bunnstoff fjernes innen 2008

Biocidforskriften: Gjennomføring av EUs biociddirektiv i Norge. Regelverket vil gradvis, og innen ca. 2010, sikre at alle typer biocidprodukter på markedet er vurdert og har en godkjenning.

(Miljødirektoratet 2017)



Myndighetenes vurdering - eksponering i museer

Arbeidsmiljøinstituttet (15.01. 2015):

*“Særdeles få reelle målinger av luftkonsentrasjoner har blitt utført i Norge, men informasjon tilgjengelig internasjonalt tyder på at konsentrasjonene er meget lave vurdert mot for eksempel **norske tiltaks-verdier** og **andre lands Occupational Exposure Levels (OEL)**. Gjennomføring av lokale målinger ansees derfor å være mindre aktuelt sett i forhold til behovet for **mer innledende risiko-vurderinger ved de aktuelle museer.**”*

Norske tiltaks-verdier (?)

- **Miljødirektoratet 2017** (Miljødepartementet): **Gjennomføring av EUs biociddirektiv i Norge**
- **Folkehelseinstituttet** (Helsedirektoratet/departementet): **Anbefalte faglige normer for inneklima, rapport 2013:7** (Fukt, fuktskader og muggsopp, Allergener, Legionellainfeksjoner, Svevestøv, Asbest og syntetiske mineralfibre, Flyktige organiske forbindelser (VOC), Formaldehyd, Benzen, Passiv røyking, Radon, Karbondi/mono-oksidd, Nitrogendioksid, Ozon, Støy.
- **Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI)** (Arbeids- og sosialdepartementet): Noe overlapp med Folkehelseinstituttet (?).



- 1. Forskrift om tiltaksverdier og grenseverdier for fysiske og kjemiske faktorer i arbeidsmiljøet samt smitterisikogrupper for biologiske faktorer (forskrift om tiltaks- og grenseverdier)**

Kapittel 5. Kjemikalier

§ 5-1.Grenseverdier for forurensninger i arbeidsatmosfæren

- Vedlegg 1: Liste over grenseverdier for forurensninger i arbeidsatmosfæren.

https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2011-12-06-1358#KAPITTEL_8

- 2. Forskrift om utførelse av arbeid, bruk av arbeidsutstyr og tilhørende tekniske krav (forskrift om utførelse av arbeid)**

*- Andre del (av seks): Krav til arbeid med kjemiske og biologiske risikofaktorer
Kapittel 3. Arbeid hvor kjemikalier kan utgjøre en fare for arbeidstakeres sikkerhet og helse*

https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2011-12-06-1357/KAPITTEL_2-2#§3-1

Vedlegg 1: Liste over grenseverdier for forurensninger i arbeidsatmosfæren.

<i>CAS-nr.</i>	<i>Navn</i>	<i>ppm</i>	<i>mg/m³</i>	<i>anm.</i>	<i>Sist endret</i>
75-07-0	Acetaldehyd	25	45	K	
60-35-5	Acetamid	10	25	K	
67-64-1	Aceton	125	295	E	
75-05-8	Acetonitril	30	50	HE	2007

- A: Kjemikalier som skal betraktes som at de fremkaller allergi eller annen overfølsomhet i øynene eller luftveier, eller som skal betraktes som at de fremkaller allergi ved hudkontakt.
- E: EU har en veiledende grenseverdi for stoffet.
- G: EU har fastsatt en bindende grenseverdi for stoffet.
- H: Kjemikalier som kan tas opp gjennom huden.
- K: Kjemikalier som skal betraktes som kreftfremkallende.
- M: Kjemikalier som skal betraktes som mutagene.
- R: Kjemikalier som skal betraktes som reproduksjonstoksiske.
- S: Korttidsverdi er en verdi for gjennomsnittskonsentrasjonen av et kjemisk stoff i pustesonen til en arbeidstaker som ikke skal overskrides i en fastsatt referanseperiode. Referanseperioden er 15 minutter hvis ikke annet er oppgitt.
- T: Takverdi er en øyeblikksverdi som angir maksimalkonsentrasjon av et kjemikalie i pustesonen som ikke skal overskrides.

Eksempel - Noen viktige pesticider

CAS-nr.	Navn	Arbeidsmiljø – 8 t	ppm	mg/m ³	anm.	Sist endret
50-29-3	DDT		–	1	K	
106-46-7	1,4-diklorbenzen		20	122	KE	2012
62-73-7	Diklorvos		0,1	1	HK	
	Kvikksølv og kvikksølvforb. (unntatt alkylforbindelser) (beregnet som Hg)		–	0,02	AE	2007
58-89-9	Lindan		–	0,5	H	
72-43-5	Metoksyklor		–	5		
91-20-3	Naftalen		10	50	E	
8003-34-7	Pyretrin		–	1	E	2007
57-24-9	Stryknin		–	0,15	T	

Navn	Sammenligning med grenseverdier for luftforurensninger i utemiljø (2013)	15 min	1t	8 t	24 t	1 year
		mg/m ³				
Nitrogen dioksid (NO2)			0,1			0,04
Ozon (O3)			0,1	0,08		
Svevestøv PM10					0,03	0,02
Svevestøv PM2.5					0,015	0,008
Svovleldioksid		0,3			0,02	
Kvikksølv						0,0002

Occupational Exposure Levels (OEL).

1. F.eks.:
(Veldig bra!)



GESTIS International Limit Values

<http://limitvalue.ifa.dguv.de/>

Grenseverdier fra mange land: F.eks.:

Pyretrin: 23 land: 1 - 5 mg/m^3 (Norge: 1 mg/m^3)

2. EU: Indikative og bindende OELs

Directive 2009/161/EU - indicative occupational exposure limit values

<https://osha.europa.eu/no/legislation/directives/commission-directive-2009-161-eu-indicative-occupational-exposure-limit-values>

19 VOCer (Ikke pesticider)

Andre kapitler og vedlegg



Kapittel 6. Klassifisering av biologiske faktorer

Vedlegg 2: Liste over klassifiserte biologiske faktorer (smitterisikogrupper)

- Bakterier, virus, parasitter og sopp som forårsaker infeksjonssykdommer (anmerking for toksisitet og allergener, men ikke de som er «bare» toksiske eller allergener



Andre vedlegg:

Vedlegg 3: Ikke-koherent optisk stråling

Vedlegg 4: Optisk stråling fra laser

Vedlegg 5: Nedre tiltaksverdier for elektromagnetisk felt

Vedlegg 6: Øvre tiltaksverdier for elektromagnetisk felt

Vedlegg 7: Grenseverdier for elektromagnetisk felt

2. Forskrift om utførelse av arbeid, bruk av arbeidsutstyr og tilhørende tekniske krav (forskrift om utførelse av arbeid)

*Andre del: Krav til arbeid med kjemiske og biologiske risikofaktorer
- Kapittel 3 (av 9). Arbeid hvor kjemikalier kan utgjøre en fare for arbeidstakeres sikkerhet og helse.*

27 paragrafer bl.a:



- **§ 3-1. Risikovurdering av helsefare ved bruk og håndtering av kjemikalier (a-k).** Arbeidsgiver skal kartlegge og dokumentere forekomsten av kjemikalier, herunder støv med asbestfiber, og vurdere enhver risiko for arbeidstakernes helse og sikkerhet forbundet med disse.
- **§ 3-2. Måling av forurensning i arbeidsatmosfæren som grunnlag for risikovurdering** Dersom arbeidsgiver ikke kan **dokumentere at forurensningen** i arbeidsatmosfæren er på et fullt forsvarlig nivå, jf. forskrift om tiltaks- og grenseverdier, skal arbeidsmiljøet overvåkes ved regelmessige målinger.
- Målinger skal også gjennomføres når det er foretatt endringer i virksomheten som kan øke arbeidstakernes eksponering for forurensninger i arbeidsatmosfæren.
- Kartleggingen og målingen skal dokumenteres.

Dokumentere at forurensningen i arbeidsatmosfæren er på et fullt forsvarlig nivå??

Arbeidsmiljøinstituttet:

«**Informasjon tilgjengelig internasjonalt** tyder på at konsentrasjonene er meget lave vurdert mot for eksempel **norske tiltaks-verdier** og andre lands **Occupational Exposure Levels (OEL).**»

«Gjennomføring av lokale målinger ansees derfor å være mindre aktuelt sett i forhold til behovet for **mer innledende risiko-vurderinger ved de aktuelle museer**»



Informasjon tilgjengelig internasjonalt

1. Naturhistorisk museum i Rouen (Marcottea et. al., 2014)



2. Tyske museer (Schieweck et. al. 2007)



3. Nasjonalmuseet i Danmark (Glastrup, 1987)



Natuhistorisk museum i Rouen



Flyktige og semi-flyktige organiske biocider i luft og støv i museet ble målt. Konsentrasjonene i luften ble funnet å være meget lave og under grensenivåene. Konsentrasjonene av pesticider i **støv**, spesielt DDT og diklordifenyl-dikloretan (DDD), var imidlertid høye.

Historisk bruk:

- DDT → 1982
- Lindan → 1982
- Paradiklorbenzen 1976–1998
- Diklorvos 1987–2005
- Formaldehyd → 2006
- **Aceton, 1983 →**
- **Petroleum-eter, 1983 →**
- Triklloretylen → 2006
- **Etanol, fremdeles i bruk**
- **Terpentin, fremdeles i bruk**
- Kreosot fra bøk 1976–2006
- **Pyrethroider → 2011**

Gasser:

Stoff	Målt verdi (µgm-3)	Grenseverdi – Frankrike (µgm-3)	Grenseverdi – Norge (µgm-3)
Paradiklorbenzene	0-39	>4500-450000	>122000
DDT-DDD	0-9	>1000	>1000
Lindane	0-32	>500	>500
Formaldehyd	16-56	>246	>600

Støv:

Stoff	Målt verdi i støv (µg/g)	Eksposering: 50 mg støv i 70 kg kroppsvekt (mgd-1)	Grenseverdi – Frankrike (mgd-1/kg kroppsvekt)
Paradiklorbenzene	0.2-1	0.0007	0.11
DDT-DDD	0.5-970	0.0004- 0.7	0.008
Lindane	0.3-1.5	0.001	0.020

Niedersächsisches Landesmuseum i Hannover, Übersee-Museum i Bremen + to andre tyske museer (som krevde anonymitet):

Funn av målbare mengder av: 1,4-diklorbenzen (DCB), naftalen, 2-monoklornaftalen (MCN), 1,5-diklornaftalen (DCN), penta-klorfenol (PCP), Lindan og DDT i **støv/jord** i et zoologisk museum med utstoppede dyr i monterer og utstillingsrom

Sammenligning mellom målte verdier og referanseverdier fra Verdens Helseorganisasjon (WHO) og de amerikanske miljøvernmyndighetene (EPA), viste en mulig helserisiko:

*“Magasiner og utstillingsrom, dioramaer og monterer i museer kan være forurensset med mange forskjellige biocider og andre kjemiske forurensninger. Sammenligningen mellom målte konsentrasjoner og referanseverdier og retningslinjer, viser en **mulig helserisiko** for museumspersonell. Fra våre undersøkelser er vi overbevist om at resultatene **ikke representerer isolerte tilfeller** og at liknende situasjoner kan finnes i andre institusjoner. Derfor bør museer kjenne til disse funnene for å beskytte ansatte og besøkende.”*

Tyske museer



Lower Saxony State Museum Hanover

Støv/jord:

Gasser:

Stoff	Målt verdi (µgm-3)	Grenseverdi –Norge (µgm-3)
Paradiklorbenzene	4-24	>122000
Naftalen	3	>1000
Monoklorert naftalen (MCN)	3-32	>500
Diklorert naftalen (DCN)	0-30	>600

Stoff	Målt verdi i støv (µg/g)	Eksposering: 50 mg støv i 70 kg kroppsvekt (mgd-1)	Grenseverdi – Frankrike/WHO (mgd-1/ kg kroppsvekt)
DDT	0-19 (82 jord)	0.014 (0.06)	0.11
Pentaklorfenol (PCP)	4-400 (423 vinkasse)	0.28	0.008/0.003
Lindane	3-128	0.09	0.020
MCN / DCN	0-100	0.07	
Arsenikk	0-565 (fuglesamling)	0.4	0.002 (Tyskland)

Nasjonalmuseet i Danmark, etnografiske magasiner



Støv, avskrap, avkutt (fjær, pels)

Utbredt forekomst av pesticidene:
naphthalene, DDT og methoxychlor.

Mulig forekomst av p-dichlorobenzene,
lindane, aldrin, dieldrin, i 118 prøver.

Dokumentert historisk bruk:

- DDT pulver på 1950-60 tallet
- Metoxykor aerosol på 1970-80 tallet
+ p-dichlorobenzene, lindane, aldrin, dieldrin
- Lavt damptrykk ~ permanent tilstedeværelse

- Naftalen, p-diklorbenzene: før ca 1975
 - (høyt damptrykk – luftes ut)

Fjerning: bare mulig ved rengjøring med nødvendig personvern: utbørsting, trykk-luft, støvsuging etc. Forekomst i begrenset antall rom!

NB!: Biocider kan skade gjenstander!

Dawson, J: 1988, 1991

Nasjonalmuseet i Danmark målereultater

Stoff (støv)	Målt verdi i støv (mg/g)	Eksposering: 50 mg støv i 70 kg kroppsvekt (mgd-1)	Grenseverdi (mgd-1/kg kroppsvekt)
DDT	1.Ni prøver: Snitt: 296,4 2.Resten(41): Snitt: 0.87 (DDT pulver!)	1. 212 2. 0.6	0.11
Metoksyklor	3,14 (Max 18.9)	2,2 (13.5)	0,1 EPA(USA)
Naftalen	0,07 (Max 0.62)	0,05 (0.44)	0,02 EPA,HPA(USA,UK)

«Innledende risiko-vurderinger ved de aktuelle museer»

Dokumentasjon - Historisk kilder

Eksempel: Anne Håbu: «Insektbekjempelse ved hjelp av varmebehandling Foreløpige erfaringer fra Kulturhistorisk museum», museumsnytt.no:

«Deler av den etnografiske samlingen har på tidligere tidspunkt vært eksponert for ulike pesticider. Vi vet med sikkerhet at det i museet er brukt **Vapona strips (dichlorvos)** og **møllkuler (med virkestoffene paradiklorbenzen, naftalen eller kamfer)**, som alle er toksiske, og irriterende for øyne, hud og slimhinner). Hele museet er to ganger behandlet med **blåsyregass**. Det er sannsynlig at gjenstander er behandlet med **arsenikk eller DDT på et tidligere tidspunkt**, enten i opprinnelseslandet, på kjøpsstedet eller i museet. Rester av disse stoffene vil kunne avgasse ytterligere»

Internasjonale studier: Eksponering for støv kan være en risiko. Eksponering for gass liten risiko (i ventilerte rom).

➤ Måling (?):

Forebyggende tiltak + beskyttelse mot eksponering kan forventes å sikre at denne er / bringe denne under tiltaks- og grenseverdier. Målinger, spesielt av støv/faste stoffer, kan allikevel være aktuelt ved mistanke om høye verdier, spesiell eksponeringsrisiko el.l.

Måling

Gasser:

VOCer med $C < 15$

Passive prøvetakere



SVOC ($C > 15$)

Støv:

- I luft: Nedfall i Petriskål, filterprøve fra pumpe.
- Avsatt: oppsamling på f.eks. papir eller i glass med egnet ren metode

Analyse: GC-MS



Ekstraksjon f.eks. i 50/50 aceton/hexan

Analyse: Bl.a. GC-MS

Uporganisk. F.eks, Arsen

Ekstraksjon f.eks. i 2% HNO₃

Analyse: Bl.a. ICP-AES

NILU priser (!)

Komponent	Pris (NOK)
VOC	3326
SVOC	5400 til 12400
Arsen	Må avtales
Kvikksølv	Ca. 1000

+ evt. timer, faglig rapportering

«Og så kommer det je itte kæn»



Tiltak - Forebygging av risiko

NB!: Eksponeringen for biocider var mye større for personalet som gjorde bevaringsrelatert arbeid med reparasjoner, rengjøring og avstøving av gjenstander.

Forebygging av risiko

- **Sanering:** Utskifiting av kontaminert materiale.
- **Ventilasjon:** Utlufting av gass til lave konsentrasjoner / bruk av karbonfilter.
- **Rengjøring:** Fjerning av kontaminert støv / materiale.

Beskyttelse mot eksponering:

- Bruk av **personlig beskyttelsesutstyr**, som støvmasker og hansker.
- God **generell rengjøring** med støvsuger med HEPA-filter, som fanger små partikler (< 0.3 mikro-meter).
- Systematisk **avstøving og vasking av gjenstander**, ved bruk av trykkluftunder avtrekk.



Takk for oppmerksomheten!