

Mennyi etilén-oxidot vesz föl és ad le a papír?

Kastaly Beatrix* - Schramkó Péter**

Összefoglalás

Négy m³ penészes, súlyos biológiai-kémiai károsodást szenvedett könyvet és iratanyagot etilén-oxiddal fertőtlenített az ÁNTSZ Fővárosi Intézete. Az etilénoxid hatékony a penészgombákkal szemben, nem károsítja a könyvtári és levéltári anyagokat, az emberi egészségre nézve azonban károsnak találták. A porózus anyagok által megkötött gáz fokozatosan eltávozik.

A vizsgálat célja az volt, hogy megállapítsák a könyvek által leadott etilén-oxid gáz mennyiségét. Vizsgálati módszerek: az etilén-oxiddal fertőtlenített könyvek környezetéből vett levegőminták elnyelése 40%-os kénsavban; a keletkező etilén-glikol oxidálása jóddal aldehiddé; az aldehid csoport kromotróp savval színreakciót ad; a spektrofotométerrel mért színintenzitás értékei az etilén-oxid koncentrációval arányosak. Megállapítható, hogy a gáz-koncentrációk az egészségügyi határérték max. 15-20%-át érik el, és általában nem haladják meg a környezet etilén-oxid szennyezésének mértékét.

Bevezetés Adatok egyes anyagok etilén-oxid megkötő képességére

Észak-Amerikában és Nyugat-Európában a restaurálás területén dolgozó kutatók és a restaurátorok 10-15 éve növekvő aggodalommal tekintenek az etilén-oxid használatára, mert a kutatások a gázt - folyamatos hatás esetén - rákkeltőnek, kromoszóma-károsítóknak és a szaporodási rendszerre is károsnak találták. Az etilén-oxid köztudottan elpusztítja a baktériumokat és penészgombákat a spórákkal, valamint a rovarokat, lárváikkal együtt. Ennek köszönhetően, általánosan alkalmazzák az egészségügyben, valamint használták és több helyen ma is használják műtárgy gyűjtemények fertőtlenítésére is, mivel a gáz nem károsítja a könyvtári, levéltári és az azokhoz hasonló múzeumi anyagokat, a különféle papírokon kívül ideértve a pergament, bőrt, fát, fémeket, ragasztókat, tintákat, festékeket, egyes műanyagokat és a fényképezési anyagokat is. A fertőtlenítést vákuum-kamrában végzik; az alkalmazott hőmérsékletet, relatív nedvességtartalmat, nyomást és időtartamot az adott fertőtlenítendő dokumentumok tulajdonságaihoz lehet igazítani

annak érdekében, hogy a dokumentumok mint anyag együttesek se sérüljenek. Amíg azonban az etilén-oxiddal fertőtlenített kórházi eszközök alig porózus, az etilén-oxid megkötésére nem vagy kevéssé képes fémről, üvegből, műanyagból vannak, a műtárgyak és dokumentumok anyagainak többsége porózus, és több-kevesebb etilén-oxidot rövidebb-hosszabb ideig meg tud kötni. A későbbiekben a megkötött etilén-oxid gáz fokozatosan felszabadul, és kikerül a légtérbe, szennyezve ezzel a környezetet (azaz a raktár, az olvasóterem, a restauráló műhely) levegőjét, ami veszélyes lehet az ott dolgozókra és az olvasókra.

A 90-es évek első felében a washingtoni Kongresszusi Könyvtár vegyész kutatói végeztek méréseket arra vonatkozóan, hogy az egyes könyvtári anyagféléseket hányszor kell levegővel átöblíteni a fertőtlenítés után ahhoz, hogy a megkötött etilén-oxid (rövidítve: eto) gázt leadják, vagy a kamra levegőjében mért értékek az 1 ppm amerikai egészségügyi határértéket megközelítsék. [1] J A kamrából vett mintákon végzett mérések eredményét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

	Eto konc. (ppm)* egy átöblítés után	Átöblítések száma	Eto konc. (ppm) az átöblítések után
Üres kamra (kontroll)	21	3	0,44
Bőr	13	2	0,61
(Famentes) Facellulóz papír	1000	8	1,90
PVC (ún. vinil) Hanglemez	180	9	2,80
(Fatartalmú) Újságpapír	980	13	1,90
(Fenyő)fa	920	13	16,00
Mozgó film (acetát és poliészter alapú zselatinnal)	>1000	25	38,00

*(1 ppm eto=1,8mg/m³)

Ezek az eredmények azt mutatták, hogy az etilénoxiddal fertőtlenített könyvtári anyagok etilén-oxid kibocsátása, még többszöri friss levegővel való átöblítés után is, ténylegesen létező jelenség. Ez felhívta a figyelmet arra, hogy az etilén-oxiddal fertőtlenített könyvtári anyagokat célszerű egy zárt, de jól szellőztetett helyre vinni, ahol a levegő etilén-oxid koncentrációját rendszeresen lehet mérni, és az anyagot csak akkor szabad a raktárba visszavinni, ha a helyiség levegőjének etilén-oxid koncentrációja tartósan az egészségügyi határérték alatt van. Magyarországon ez az érték 1 mg/m³ (kb. 0,6 ppm), vagyis 60%-a az amerikai értéknek.

1998-ban egy Magyarországon korábban elrejtett műtárgy- és dokumentum együttes váratlan felfedezése után a dokumentumok állapota szükségessé tette azok etilén-oxidos fertőtlenítését. Ezután - a bevezetőben vázolt probléma ismeretében -- merült föl a kérdés, hogy az esetleg visszamaradó etilén-oxid a restaurátor munkavégzése közben szennyezi-e és mennyire a munkakörnyezetet, és ezáltal veszélyezteti-e a restaurátor egészségét.

Történelmi előzmények

1998 áprilisában a gyöngyösi ferences rendházban előkerült az 1950 nyarán elrejtett értékek tekintélyes része. A rendház értékeinek várhatóan bizonytalan sorsától, illetve megsemmisülésétől tartva, a ferencesek különböző rejtékhelyekre hordták a könyveket, kéziratokat, régiségeket. Az egyik ilyen rejtékhely 1904-ben, egy tűzvészt követő helyreállítás után jött létre egy, az alsó szint felől befalazott, fölülről pedig beboltozott és leburkolt lépcsőfordulóban kialakult üreg formájában. 1950-ben ezt az üreget használták föl rejtékhelynek úgy, hogy a berakodás a zárókő kiemelésével, a boltozaton át, fölülről történt. A fölülre lévő helyiségbe vezető nyomócső azután éveken át folyamatosan szivárgott, és teljes keresztmetszetükben átáztatta az alatta lévő könyveket. A kolostor felújítási munkái során az 1904-ben elfalazott lépcsőt keresték, és vele együtt rábukkantak az értékes lelet együttesre is.

A „leletek” kibontása, összetétele, fertőtlenítése és első állapotfelmérése

A több köbméter könyv és a többi tárgy kibontására 1998 április 28-án került sor. A lejáratot elfedő kőlap kiemelése után sejthető volt a várható érték, de egyben a nedvesség és penész okozta pusztulás nagysága is nyilvánvaló lett. Ezért a kibontás megkezdése előtt célszerű volt gondoskodni a megfelelő védőfelszerelésről: a spórák kiszűrésére is alkalmas száymaszkokról, valamint gumikesztyűkről és papír kezeslábasokról.

Az épületben egy, a rejtékhez közeli, de a lakott részekről mégis távol eső helyiségben, nagy felületen terítették szét a kibontott könyveket. Az előkerült értékek és károsodásaik így fölmérhetőek és áttekinthetőek voltak.

A napvilágra került könyvtári és levéltári anyagról a ferences rend könyvtárosa és levéltárosa az első benyomások alapján megállapították, hogy a több mint négy köbméter könyvből mintegy 308 kötet 18. századi, vagy régebbi. Néhány kódextöredék és egy kisméretű 16. századi papírkódex mellett előkerült az országban fellelhető legrégebbi nyomtatott könyv, a Fust-Schöffler féle 48 soros Biblia, 1462-ből. A levéltári anyagból különösen értékes a török kori levelezés, céhkönyvek, protokollumok és más rendtörténeti feljegyzések a 17-18. századból.

Az ÁNTSZ (Állami Népegészségügyi és Tisztiorvosi Szolgálat) Fővárosi Intézetének Fertőtlenítő osztályával egyeztetve, a kb. négy köbméternyi könyvtömeg szállításához és gázzal való fertőtlenítéséhez stabil, de a gáztól átjárható, egyen-dobozok készültek. A könyveket 1998 májusban és júniusban, több adagban, etilén-oxiddal fertőtlenítette az ÁNTSZ Fővárosi Intézete. Az 52 °C-on, 80-90%-os relatív légnedvesség mellett, 4 órán keresztül végzett fertőtlenítés után a kamrát gyenge, ingadozó vákuum mellett, hat órán át szellőztették. Ezután, kirakva a dobozokat a kamrából, 72 órán át nagy ventilátorral szellőztetett helyiségben tartották a könyveket, amelyek ezután a fertőtlenítéshez használt lyuggatott dobozokban maradtak, és azokban kerültek a ferences rend budai székházába, egy kisméretű helyiségbe hat hónapra, ahol a szellőztetést ventilátorral biztosították.

A fertőtlenítéssel párhuzamosan végzett mikrobiológiai vizsgálat során három penészgomba fajt tudtak kitenyészteni:

- a háztartásokban is gyakori, fekete telepeket alkotó *Alternaria* több alfaját,
- a *Rhizopus*-sz, azaz korompenész fehér, vattás telepeit, amelyek idővel feketére változnak,
- valamint a baktériumölő hatású zöld ecsetpenészt, azaz *Penicilliumot*.

A meghatározott fajok emberi megbetegedést közvetlenül nem okoznak, spóráik azonban felső légúti panaszokat, illetve bőrkütiést válthatnak ki; ez is igazolta az alkalmazott védőeszközök szükségességét. A jellemzően előforduló anyagok: papír (rongy- és facellulóz papír egyaránt előfordul), bőr, vászon, fa és - kis mértékben - pergamen. A majd 50 évnél nem rendeltetésszerű elhelyezés az egyes kötetekben számottevő mechanikai és

azoknál sokkal súlyosabb biológiai-kémiai károsodásokat okozott. A fatáblák némelyike rovarfertőzés következtében teljes térfogatában megsemmisült. A papíryanagot az előrehaladott stádiumban lévő penészfertőzés teljes egészében megtámadta. A lapok részben összetapadtak, törékennyé, mállekonyvá váltak. A bőrkötések a nedvességtől megduzzadtak, a cserzőanyag kiázott, és számos kötésbőr gyakorlatilag nyersbőrre alakult vissza. A fémvereteken beindult korróziós folyamatok a vas vereteket megsemmisítették, a rézcsatok kisebb mértékű korróziós elváltozást mutatnak.

Az ÁNTSz munkaegészségügyi vizsgálatai

A ferences rend budai székházában a könyvek ideiglenes elhelyezésére szolgáló helyiségben az ÁNTSz Fővárosi Intézete Foglalkozás egészségügyi laboratóriuma - Schramkó Péter restaurátor felkérésére júniusban levegővizsgálatot végzett. A fél órán és az egy órán keresztül vett levegőmintákból nem, csak a két órás mintavételi idővel vett levegőmintából lehetett kimutatni kis mennyiségű, 0,07 mg/m³; etilén-oxidot.

Öt hónap elteltével további munkaegészségügyi aggályokat vetett föl az etilén-oxiddal fertőtlenített anyag egyes darabjai restaurálásának megkezdése. Magyarországon eddig senki sem vizsgálta, hogy a könyvekben előforduló porózus szerves anyagok, tehát a papír, bőr, vászon, pergamen és fa, milyen mértékben és mennyi ideig tartják vissza a gázmaradványokat, és azt sem, hogy az esetleg visszamaradó fertőtlenítő anyag milyen veszélyt jelent a restaurátor egészsége számára. Az első kérdést illetően az idézett szakirodalmi adatok rendelkezésre álltak [1], de a második, gyakorlati problémára csak egy munkaegészségügyi vizsgálat során kaphattunk választ.

A könyveket alkotó anyagok és a bemutatott adatok ismeretében arra gondoltunk, hogy az anyagok által megkötött etilén-oxidnak csak egy része távozhatott el a fertőtlenítő kamra szellőztetése és a tárolóhelyen való tartózkodás alatt, és hogy az anyagokban bennmaradt etilén-oxid majd esetleg a könyvek restaurálása és használata (mozgatása, kinyitása, lapozása) során fog kilépni a légtérbe. Mivel ilyen tapasztalatokkal az irodalomban még nem találkoztunk, szükségesnek tartottuk egy - a restaurálási gyakorlatot minél jobban megközelítő körülmények között lefolytatott - levegőszennyezettségi vizsgálat elvégzését, amely a restaurátor által majdan beszívott levegő etilén-oxid koncentrációjának mérésére vonatkozik.

A vizsgálatot az Ars Alba Bt. megrendelésére az ÁNTSz Fővárosi Intézete Foglalkozás egészségügyi laboratóriumában dr. Réffy Józsefné laboratórium vezető vegyész-mérnök és Horváth Tibor vegyésztechnikus végezte el. A továbbiakban felhasználtuk a Réffy Józsefné által készített vizsgálati jegyzőkönyvet.

A mintavétel körülményei és módja

A levegő mintavétel alatt alkalmazott restaurálási műveleteket Schramkó Péter határozta meg, és az Országos Széchényi Könyvtár három restaurátorával közösen végezte ezeket el.

A restaurálási műveletek a következők voltak:

1. a könyv szétszedése ívekre, majd a lapokról a porszerű szennyeződés és a penészgomba maradványok lesöprése ecsettel (száraz tisztítás);
2. a szárazon megtisztított könyvből húsz lap mosása langyos vízben, többszöri vízcserevel (nedves tisztítás), majd a lapok szárítása levegőn, szivópapírok között;
3. a nedves lapok szárítása hajszárítóval és vasalása vasalóval (ezt a műveletet azért alkalmaztuk, hogy mérhető legyen a hő hatása az etilén-oxid leadására)

Ezeket a műveleteket két, kb. öt hónappal korábban etilén-oxiddal fertőtlenített, rongypapírra nyomott könyvön végezték el a restaurátorok, ugyanabban a vegyifülkében, kb

40 cm magasságig lehúzott ajtóval, az egyik könyvnél az elszívás és a szellőzés kiiktatásával, a másiknál pedig üzemelő elszívás mellett Egy-egy műveletet két órán keresztül végeztek, miközben a készülékek folyamatosan vették a levegőmintát, kb. 10 cm-rel magasabbról, mint a munkában lévő könyv, párhuzamosan a fülke ajtajának és szellőzőnyílásának közeléből. Az első (elszívás és szellőzés nélküli) mintavételi módszerrel az ún. legrosszabb esetű állapotot modellezték, vagyis azt, hogy a restaurátor kis légtérű, szellőzés nélküli helyiségben végzi munkáját.

Az etilén-oxid kimutatása és koncentrációjának mérése

A levegő mintákat 40%-os kénsavban nyelették el. Az elnyelt etilén-oxidot a kénsav etilén-glikollá alakítja, amit jódattal aldehiddé oxidálnak. Az aldehid csoport kromotróp savval színreakciót ad, a szín intenzitását spektrofotométerrel mérve, a kapott értékek az etilén-oxid koncentrációval arányosak lesznek. A vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

Mivel a száraz tisztítás során elszívás nélkül a többi értékhez képest kiugróan magas (három-szoros) etilén-oxid koncentrációt mértek, és a másik két műveletnél az elszívás mellett mért érték nagyobb volt, mint az elszívás nélküli, egy harmadik könyvvel megismételtük a portalanítás melletti mintavételt és annak mérését (a táblázatban mint Száraz tisztítás 2. szerepel). Ezzel egyidejűleg a laboratóriumnak a vegyifülkén kívüli levegőjéből is vettek mintát, és megmérték annak etilén-oxid koncentrációját is („Fülkén kívüli minta”). A legutolsó érték azt bizonyítja, hogy elszívás mellett a laboratóriumi háttérszennyezés is hozzájárul az egyébként igen csekély etilén-oxid mennyiséghez.

A vizsgált munkafolyamat	Etilén-oxid koncentráció (mg/m ³)
Száraz tisztítás 1. (a lapok portalanítása) elszívás nélkül elszívással	0,21 0,08
Nedves tisztítás (a lapok mosása langyos vízben) elszívás nélkül elszívással	0,05 0,07
Szárítás-vasalás (hő közlése a lapokkal) elszívás nélkül elszívással	0,05 0,08
Száraz tisztítás 2. elszívás nélkül	0,14
Fülkén kívül vett minta	0,08

Az eredmények értékelése

Az eredmények értékelésekor az etilén-oxid mint rákkeltő anyag esetében sem az átlagos koncentrációt, sem a csúcskoncentrációt nem használják, hanem a maximális koncentráció (MK) értéket kell figyelembe venni, amely az 1988-as magyar szabvány szerint 1 k (mg/m³). A „k” jelölés az anyag rákkeltő hatását jelzi. Mivel az ilyen típusú anyagnál a határértéket még rövid ideig sem szabad túllépni, nincs értelme a nyolc órás műszakra számított átlagkoncentrációnak sem. Ezért a két órás mintavételi idővel vett minták feldolgozásával nyert eredményeket hasonlították a határértékhez.

Az eredmények azt mutatják, hogy az extrém rossz körülmények között (kis légtérű vegyifülke, folyamatos; szellőzés nélküli portalanítás) vett minták esetében a mért koncentrációk a háttérszennyezettség figyelmen kívül hagyásával is jóval a határérték alatt maradnak: az első könyvnél kicsivel meghaladta a határérték ötödét, a harmadik könyvnél pedig a határérték hetede volt az etilén-oxid koncentrációja. A többi munkaművelet során vett levegőmintákban az etilén-oxid koncentrációja a háttérszennyezettség értéke körül volt (azt nem haladta meg).

Következtetések

Ily módon megállapítható volt, hogy az etilén-oxiddal sterilizált, majd kb. öt hónapig szellőztetett könyvek anyagaiból az elvégzett restaurálási műveletek során felszabaduló etilén-oxid mérhető koncentrációja megfelelt az érvényes szabványokban szereplő munkaesetű egészségügyi előírásoknak. Mivel azonban elméletileg egyetlen molekula rákkeltő vegyi anyag is rosszindulatú daganatot okozhat, a rákkeltő hatás a határérték megtartása - vagy annál alacsonyabb érték - esetén sem zárható ki teljes biztonsággal. A rákkeltő anyagoknak 100%-ig biztonságos koncentrációja, mennyisége nincs. Ez azt jelenti, hogy folyamatosan törekedni kell a munkatérben a rákkeltő vegyi anyagok minél kisebb levegőszennyezettségi koncentrációjának elérésére, a rákkeltő vegyi anyaggal való érintkezési idő minimálisra csökkentésére, valamint kötelező a dolgozókat a rákkeltő anyagokról teljes körűen tájékoztatni, és az ellenük való védelmet biztosítani.

Irodalomjegyzék

1. Hengemihle, Frank - Weberg, Norman - Shahani, Chandru J.: Desorption of Residual Ethylene Oxide from Fumigated Library Materials. Előadás az ARSAG 1994-ben, Párizsban tartott konferenciáján. [13 p.]