La Lettre de l'OCIM

Musées, Patrimoine et Culture scientifiques et techniques

123 | 2009
mai - juin 2009

Mise en évidence et identification de biocides résiduels dans les naturalia

Aude-Laurence Pfister

Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/ocim/236>

DOI : 10.4000/ocim.236

ISSN : 2108-646X

Éditeur

OCIM

Édition imprimée

Date de publication : 1 mai 2009

Pagination : 24-30

ISSN : 0994-1908

Référence électronique

Aude-Laurence Pfister, « Mise en évidence et identification de biocides résiduels dans les naturalia », *La Lettre de l'OCIM* [En ligne], 123 | 2009, mis en ligne le 01 mai 2011, consulté le 01 mai 2019. URL : <http://journals.openedition.org/ocim/236> ; DOI : 10.4000/ocim.236

Tous droits réservés

Mise en évidence et identification de biocides résiduels dans les *naturalia*

Aude-Laurence Pfister *

La manipulation des spécimens naturalisés doit s'effectuer avec précaution.
© OCIM/ F. Tomasi

La persistance de biocides dans les collections d'Histoire naturelle peut entraîner des problèmes de santé pour les personnes qui y sont exposées, ainsi que différents effets sur les matériaux constitutifs des spécimens : l'auteur présente ici une méthodologie d'identification de ces composés dont la présence n'est généralement pas ou très peu documentée.

Une grande diversité de biocides ont été ou sont encore utilisés pour protéger les collections d'Histoire naturelle contre les nuisibles ⁽¹⁾. Outre les composés inorganiques à base d'arsenic et de mercure souvent mentionnés dans la littérature, bon nombre de pesticides organiques interviennent dans différents protocoles de traitement chimique en vue de l'assainissement des collections une fois celles-ci organisées en stockage ou en présentation au public (strychnine, DDT, lindane, dichlorvos, paradichlorobenzène, nitrobenzène, perméthrine, formaldéhyde...) ⁽²⁾. Certains entrent dans les étapes de préparation des spécimens, d'autres relèvent d'actes de conservation postérieurs à leur fabrication. Une partie de ces composés toxiques, ainsi que leurs produits de dégradation ont une rémanence marquée et sont susceptibles de persister dans les collections même longtemps après leur mise en œuvre.

Aussi, la présence de biocides résiduels dans les musées peut-elle poser des problèmes de santé pour les personnes amenées à être en contact avec ceux-ci. Sont particulièrement soumis à ces effets nocifs les agents chargés de la conservation des collections, mais aussi les utilisateurs de celles-ci, qu'il s'agisse

* Aude-Laurence Pfister est étudiante en conservation-restauration d'objets archéologiques et ethnographiques à la Haute École d'Arts appliqués Arc de La Chaux-de-Fonds, Suisse
alpfigter@gmail.com

Composés inorganiques		Trioxyde de diarsenic ou arsenic blanc (savon de Bécœur)	Arséniate de plomb	Chlorure mercurique (liqueur de Smith)		
Composés organiques	Composés naturels d'origine végétale	Camphre	Strychnine	Pyrèthre		
	Organo-chlorés	DDT	Lindane	Aldrine		
	Organo-phosphorés	Dichlorvos ou DDVP	Chlorpyrifos	Malathion		
	Hydrocarbures aromatiques et halogénés	Naphtalène	Paradichloro-benzène ou PDB			
	Phénols et phénols substitués	Phénol	Thymol	Créosote de hêtre	Nitrobenzène ou essence de mirbane	
	Pyréthri-noïdes	Perméthrine	Deltaméthrine	Cyperméthrine		
	Carbamates et thiocarbamates	Bendiocarbe	Carbaryl	Propoxur		
	Fumigants	Disulfure de carbone	Soufre	Paraformaldéhyde	Oxyde d'éthylène	Bromure de méthyle
	Fluides	Ethanol	Formaldéhyde			

Liste de quelques biocides utilisés pour protéger les *naturalia*

d'une population d'utilisateurs scientifiques ou d'utilisateurs autres, allant jusqu'au grand public. Tous sont en effet susceptibles d'être en contact plus ou moins étroit, plus ou moins prolongé avec les spécimens, particulièrement lorsque ceux-ci font l'objet de prêts. De plus, ces produits ont également une action sur les matériaux constitutifs des collections, qui est d'abord d'intention conservatrice mais peut se révéler *a contrario* destructrice au fil du temps. Au vu de cette problématique, il apparaît nécessaire d'identifier et d'étudier les résidus de pesticides qui peuvent être présents durablement dans les collections.

Il s'agit donc d'une véritable démarche de conservation préventive tant à l'égard des spécimens que de tous ceux qui sont susceptibles d'avoir à les approcher. L'identification des biocides incriminés s'avère non seulement une étape préalable et indispensable en vue d'une évaluation des risques sanitaires mais permet également de regrouper des données qui servent à élargir la connaissance sur les modes de mise en œuvre de la matière organique (divers procédés de taxidermie ou de préservation des spécimens)⁽³⁾. Ces informations sont notamment utiles dans le cadre de recherches scientifiques spécifiques. Par

exemple, une étude utilisant des spécimens comme indicateurs biologiques pour déterminer des perturbations environnementales, ne peut se faire que si les traitements de préservation et de conservation sont identifiés et réputés sans effets sur les résultats escomptés (George, 1987). Certains biocides provoquent des changements de couleur des plumes et du pelage ; d'autres empêchent l'identification de l'ADN. Dans ces cas, les spécimens ne peuvent plus être utilisés pour des études taxonomiques fondées sur des variations de couleur des phanères ou de l'information génétique (Brown, 1999).

De même, les conservateurs-restaurateurs doivent savoir quels matériaux composent un spécimen afin d'assurer leur compatibilité avec tout traitement ultérieur. La connaissance de la présence de pesticides dans les collections peut également aider à la compréhension de certains phénomènes de conservation et de dégradation. De plus, dans le cas éventuel d'une décontamination, les biocides doivent être quantifiés avant et après intervention pour s'assurer du succès du traitement.

Méthodologie d'identification des biocides

Selon les époques, l'utilisation de pesticides dans les musées n'est généralement pas ou très peu documentée : l'identité, la quantité, les dates et modes d'application de ces produits sont mal connus. Toutefois différents indices et méthodes de recherches permettent de les identifier (Odegaard et Sadongei, 2005).

La première phase d'investigation consiste à compiler des informations par le biais des archives de l'institution. Lorsqu'ils existent, on consultera les notes et recettes des préparateurs et taxidermistes, les rapports de traitement, les listes de comptes et dépenses, les récépissés d'achats de produits et matériaux, les contrats avec des compagnies ou services de désinfection... Des enquêtes auprès du personnel actuel et retraité et des personnes travaillant ou ayant travaillé pour le musée dans le domaine de la lutte contre les nuisibles permettront de compléter la documentation.

La seconde phase passe par la recherche de traces physiques de l'utilisation et de la présence de biocides dans les collections. Il s'agit d'indices visuels, olfactifs voire tactiles. Les anciens stocks ou les déchets de contenants de ces substances, de même que le matériel de mise en œuvre (vaporisateur, équipement de protection...) sont aussi des sources d'informations. Dans de rares cas, les spécimens possèdent des étiquettes ou des inscriptions signalant la présence de

produits toxiques. Toutefois, elles indiquent rarement la nature précise de ceux-ci.

L'état de conservation est également un indice. Lorsqu'un spécimen ne présente pas de dégradations dues aux nuisibles, on peut supposer que s'il n'a pas été altéré, c'est peut-être parce qu'il a bénéficié d'un traitement biocide, l'inverse n'étant pas nécessairement vrai. Certains phénomènes d'altération dus aux pesticides sont caractéristiques. Les taches gris noir sur les planches d'herbier peuvent, par exemple, indiquer la présence de composés contenant du mercure (Hawks, Makos et al, 2004) ⁽⁴⁾.

L'observation sous rayons UV des herbiers permet également la mise en évidence de chlorure mercurieux sous forme de taches fluorescentes, invisibles à la lumière du jour. Certaines taches d'humidité apparaissent aussi fluorescentes sous rayons UV. Toutefois elles sont perceptibles à la lumière du jour et se distinguent donc de celles qui contiennent du mercure (Purewal, 2008).

D'autres biocides sont susceptibles de laisser des résidus poudreux ou cristallins. Il s'agit notamment des composés appliqués sous forme de poudre comme l'arsenic et le DDT (Odegaard et Sadongei, 2005). Dans certaines conditions ambiantes, le naphthalène et le paradichlorobenzène peuvent recristalliser (Kelman, 1999). Le lindane subsiste également sous forme de cristaux visibles dans le fond des boîtes d'insectes (Minet, 2008). L'arsenic appliqué à l'intérieur des peaux peut migrer vers l'extérieur et devenir visible sous la forme de dépôts poudreux ou cristallins blancs (Péquignot, Marte et Von Endt, 2006). À noter toutefois que ce phénomène se produit également avec d'autres sels solubles issus des traitements de préservation, comme les sels de chrome, d'alun ou le chlorure de sodium (Vallée, 2000).

De manière générale, certains pesticides, comme le naphthalène, le paradichlorobenzène et l'essence de mirbane se remarquent par leur odeur (Odegaard et Sadongei, 2005). Cependant, les possibilités de détection olfactive varient d'un individu à l'autre et pour un même individu, selon les conditions du moment (Picot, Grenouillet et Archieri, 1992) ⁽⁵⁾. Enfin, certaines peaux non tannées (pickelées ou mégies) ont été traitées à l'arsenic : elles se reconnaissent au toucher par leur aspect cartonné, sec et translucide rappelant celui d'un tambour (Cuisin, 2004 et Le Dimet et Jullien, 2002).

Afin de compléter ou confirmer ces premiers éléments qui restent, somme toute, relativement empiriques ou du moins fondés sur une appréciation relevant plus de l'expérience que de résultats chiffrés, des

Ouate de coton et résidus de pastilles de paraformaldéhyde
© Muséum de Dijon

autres, l'utilisation d'arsenic dans les collections de mammifères et d'oiseaux, l'emploi de mercure pour protéger les herbiers, de créosote de hêtre et d'essence de mirbane dans les boîtes d'insectes. Pour les collections de spécimens en fluide, l'alcool et le formol ont été utilisés.

Les observations visuelles de traces physiques indiquant la présence de pesticides résiduels dans les collections du muséum-jardin des Sciences de Dijon ont apporté très peu d'informations supplémentaires.

En entomologie, quelques fioles de Sauvinet en verre sont conservées à part. Elles étaient piquées à l'intérieur des boîtes d'insectes et ont vraisemblablement contenu de l'essence de mirbane ou de la créosote de hêtre (Prost, 2007). L'une d'entre elles présente encore un dépôt jaune à l'intérieur du verre. Beaucoup de ces boîtes contiennent encore de la ouate de coton maintenue par des épingles dans un angle. Elle permettait de tenir les boules de paradichlorobenzène ou les pastilles de paraformaldéhyde en place afin d'éviter des dégradations des spécimens par choc ou par contact. Aucun des spécimens ou des boîtes ne porte d'étiquette ou de marquage mentionnant la présence de produits toxiques.

L'observation visuelle sous rayons UV d'environ 200 planches d'herbier n'indique aucune fluorescence due à la présence de chlorure mercurique. Toutefois, cela ne permet pas d'affirmer l'absence de résidus de biocide contenant du mercure, qui pourrait être encore présent sous forme de chlorure mercurique par exemple.

Enfin, différents dépôts blancs poudreux ont été remarqués notamment autour des yeux et sur la patte d'un chat, ainsi que dans les carton-livres et sur les planches d'un herbier. Cependant, les analyses détaillées ci-dessous montrent qu'il ne s'agit pas de biocides résiduels.

Par la suite, des analyses SEM-EDS ont été mises en place en vue de vérifier certaines informations obtenues dans les archives et par le biais des enquêtes. Il s'agissait également d'identifier la nature élémentaire des dépôts blancs mentionnés ci-dessus. Ces dépôts et des poussières provenant de la surface d'une dizaine de spécimens et du mobilier des réserves dans les collections de mammifères et d'oiseaux et de botanique ont été prélevés.

Les résultats indiquent notamment que la plupart des échantillons sont contaminés par de l'arsenic et/ou du mercure. Il s'agit par exemple du cas d'un faisan naturalisé dans les années 1990 et n'ayant pas été préparé au savon arsenical. Il y a donc dispersion d'éléments toxiques sur des spécimens qui n'ont pas été initialement traités avec des biocides, ainsi que sur le mobilier de stockage. Ces résultats correspondent à ceux de recherches similaires (Odegaard et Boyer, 2003 ; Péquignot, 2008). Les éléments provenant de la patte du chat se composent quant à eux d'aluminium, de potassium, de soufre et d'oxygène. Ils évoquent l'utilisation d'alun de potassium, un grand « classique » en taxidermie. Ce sulfate double d'aluminium et de potassium $[Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O]$ permet de réduire le gonflement des fibres de collagène ; ses propriétés astringentes resserrent les tissus et bloquent temporairement le processus de décomposition des chairs (Vallée, 2000).

Enfin, une étude préliminaire de la qualité de l'air dans quelques locaux du muséum-jardin des Sciences de Dijon a permis de quantifier certains composés organiques volatiles (COV), dont les aldéhydes, par chromatographie (GCMS et HPLC). Celle-ci révèle principalement que la présence de formaldéhyde, dans des lieux non accessibles au public, se trouve à un taux supérieur aux valeurs limites d'exposition admissibles proposées par l'Agence française de Sécurité sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) ⁽¹⁰⁾. Aussi, des mesures de sécurité simples ont été préconisées en vue de limiter l'exposition du personnel à ces polluants. Il s'agit par exemple de réduire ou diviser le temps de travail dans les locaux concernés, d'effectuer des aérations, d'utiliser des équipements de protection collectifs et individuels adaptés (aspiration/filtration, gants, masques...). Toutefois, pour des données et des directives

Dépôt blanc poudreux sur la patte d'un chat
© Muséum de Dijon

plus précises, une évaluation des risques sanitaires doit encore être effectuée en fonction des différents scénarii d'exposition du personnel du muséum-jardin des Sciences de Dijon aux biocides et autres composés toxiques.

Conclusion

Les biocides qui ont pu servir à lutter contre les nuisibles dans les collections d'Histoire naturelle sont extrêmement nombreux et variés : on trouve dans la littérature plus d'une centaine de composés, qui correspondent aux principales familles chimiques mentionnées dans cette étude. Il convient également de relever la particularité d'emploi des pesticides au sein des *naturalia*. En effet, certains de ces produits interviennent dans les processus de fabrication des spécimens comme fixatif et/ou préservatif, les autres proviennent d'actes de conservation postérieurs à leur fabrication.

Les premières étapes d'investigation méthodologiques de mise en évidence et d'identification des biocides dans les collections *naturalia* sont facilement réalisables. En effet, des recherches en archives, la réalisation d'enquêtes, des observations dans les collections et la mise en œuvre de tests microchimiques ne nécessitent que peu de matériel, mais une grande rigueur, une bonne connaissance de ce que l'on cherche (attention aux appellations commerciales diverses d'un pays à l'autre) et de la patience ! Ces différentes méthodes, bien que souvent non suffisantes, permettent déjà d'apporter bon nombre de données qualitatives.

En revanche, la mise en place d'analyses instrumentales implique des moyens financiers plus conséquents,

Zones de prélèvement de poussières sur un faisan et son socle
© Muséum de Dijon

ainsi que la participation de différents spécialistes (analystes, chimistes...). Aussi, il est important d'établir un projet de travail détaillé dans lequel chacun est impliqué afin de collaborer au mieux.

La sensibilité de certaines méthodes analytiques doit encore être améliorée et plus particulièrement les tests microchimiques qui sont des moyens d'investigation simples et peu coûteux. De même, les méthodes de prélèvements doivent être standardisées afin de pouvoir comparer les résultats d'une étude à l'autre et d'un musée à l'autre.

Enfin, pour connaître les risques auxquels sont exposées les personnes en contact avec des biocides, une évaluation des risques sanitaires doit être réalisée. Il s'agit d'une tâche complexe impliquant la collaboration entre différents spécialistes, plus particulièrement du domaine de la santé. La participation d'épidémiologistes, de toxicologues et de médecins du travail a permis de poser les bases d'une ERS au muséum-jardin des Sciences de Dijon. Cette étude a permis l'identification de composés toxiques dans les collections, indiquant la présence d'un danger et la nécessité d'appliquer différentes règles de sécurité.

L'auteur adresse ses remerciements à Jacques Cuisin (chargé de conservation des collections Mammifères et Oiseaux au Muséum national d'Histoire naturelle de Paris et mentor de ce mémoire de fin d'études) pour son aide et ses nombreuses relectures et à Gérard Ferrière (conservateur-directeur du muséum-jardin des Sciences de Dijon) ainsi qu'à toutes les personnes du muséum-jardin des Sciences de Dijon qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Notes

(1) Cet article reprend des éléments du travail d'un diplôme réalisé dans le cadre de la Haute École d'Arts appliqués Arc de La Chaux-de-Fonds, Suisse.

(2) Pour plus de détails, les dates d'utilisation des biocides dans les musées et leurs différents noms commerciaux, on se référera, entre autres, aux listes établies par Odegaard et Sadongi (2005) et Pereira et Hammond (2001).

(3) Une évaluation des risques sanitaires ou ERS consiste à apprécier ou quantifier les risques encourus par des personnes face à la présence de dangers. Le risque correspond à la probabilité de survenue du danger pour un individu dans une situation précise (Host, Camard et al, 2006). Ce type d'évaluation nécessite la collaboration de différents professionnels rassemblant des représentants du musée concerné, des médecins du travail, toxicologues, épidémiologistes et si possible un hygiéniste spécialisé en métrologie ou un ingénieur en sécurité.

(4) La distinction des taches de moisissures de celles dues à la présence de mercure est visible sous microscope.

(5) À noter également, qu'il n'y a aucune relation entre toxicité et odeur.

(6) Cette étude démontre par exemple que le test de Weber-Gutzeit pour l'identification de l'arsenic est fiable à 87 % par comparaison à des analyses SEM-EDS.

(7) Les abréviations correspondent à la terminologie anglophone qui est plus couramment utilisée dans ce domaine.

(8) Spectrométrie d'absorption atomique et spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif.

(9) Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

(10) Les valeurs limites d'exposition proposées par l'institut national français de Recherche et de Sécurité (INRS) sont actuellement en cours de révision pour ce composé. Voir : INRS. *Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Aide-mémoire technique* ED 984. Paris : INRS, 2006.

Bibliographie

Brown, T.-A. Genetic material, in Carter, D. et Walker, A.-K., *Care and Conservation of Natural History Collections*, Oxford : Butterworth-Heinemann, 1999, pp. 133-138.

Cuisin, J. Fragilité des *naturalia*, risques non fonctionnels des collections de mammifères et d'oiseaux, *Conservation-Restauration des Biens Culturels* (CRBC), n°22, 2004, pp. 11-26.

Found, C. et Helwig, K. The Reliability of Spot Tests for the Detection of Arsenic and Mercury in Natural History Collections : a Case Study, *Collection Forum*, vol. 11, n°1, 1995, pp. 6-15.

George, S.-B. Specimens as Bioindicator of Environmental Disturbance, *Mammal Collection Management*, Texas : Tech University Press, 1987, pp. 65-73.

Hawks, C.-A., Makos, K. et al. An Inexpensive Method to Test for Mercury Vapor in Herbarium Cabinets, *Taxon*, vol. 53, n°3, 2004, pp. 783-790.

Host, S., Camard, J.-P. et al. L'évaluation des risques sanitaires : principe et méthode, *Pollution atmosphérique*, vol. 48, n°190, 2006, pp. 159-164.

Kelman, L. Considerations for the Conservation of Fur-bearing Mammal Collections, *Scottish Society for Conservation and Restoration (SSCR) Journal*, vol. 10, n°1, 1999, pp. 10-14.

Le Dimet, S. et Jullien, F. Arsenic et vieux spécimens, *Taxidermie. La Lettre de l'OCIM*, Hors-série, 2002, pp.105-107.

Odegaard, N. et Sadongi, A. *Old Poisons, New Problems. A Museum Resource for Managing Contaminated Cultural Materials*. New York : AltaMira, 2005, 126 p.

Odegaard, N., Boyer L. et al. New Ideas for the Testing Documentation, and Storage of Objects Previously Treated with Pesticides, *AIC Objects Speciality Group Postprints*, vol. 10, 2003, pp. 33-42.

Palmer, P. T. A Review of Analytical Methods for the Determination of Mercury, Arsenic, and Pesticide Residues on Museum Objects, *Collection Forum*, vol. 16, n°1-2, 2001, pp. 25-41.

Picot, A., Grenouillet, P. et Archieri, M.-J. *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*. Paris : Technique et Documentation, Lavoisier, 1992, 2^e édition revue et augmentée [1989], 368 p.

Péquignot, A. Évaluation de la toxicité des spécimens naturalisés, *La Lettre de l'OCIM*, n°116, 2008, pp. 4-9.

Péquignot, A., Marte, F. et Von Endt, D. L'arsenic dans les collections d'Histoire naturelle, *La Lettre de l'OCIM*, n°105, 2006, pp. 4-10.

Pereira, M. et Hammond, B. Chronology of Pesticides Used on National Park Service Collections, *Conserve O Gram*, National Park Service, n°2/16, 2001.

Pfister, A.-L. *L'influence des biocides sur la conservation des « naturalia »*. Mémoire de fin d'études, Neuchâtel : Haute École d'Arts appliqués Arc, Hesxso, 2008, 188 p.

Sirois, J.-P. et Sansoucy, G. Analysis of Museum Objects for Hazardous Pesticide Residues : a Guide to Techniques, *Collection Forum*, vol. 17, n°1-2, 2001, pp. 49-66.

Vallée, K. *Influence des traitements chimiques sur la conservation des objets d'histoire naturelle ; un exemple parmi les vertébrés supérieurs*. Travail de fin d'études, Neuchâtel : Haute École d'Arts appliqués, 2000, 191 p.