

→ G. Hecht, M. Héry, I. Subra, S. Aubert, J.M. Gerber, G. Hubert, V. Oury, M. Dieudonné, service Evaluation et prévention du risque chimique, Laboratoire d'étude générale de l'exposition professionnelle, centre de recherche de l'INRS, Nancy

# Exposition aux chloramines lors du conditionnement des légumes frais prêts à l'emploi

## CHLORAMINE EXPOSURE IN FRESH VEGETABLE PROCESSING

The preparation of ready-to-use fresh vegetables is a sector of activity which is currently growing at a rate of about 10 % per year. In order to guarantee that the products supplied are bacteriologically correct, the vegetables are disinfected in chlorinated water prior to packing. Atmospheric concentration of chlorine or its derivatives were measured in six establishments. Most of the pollution was in the form of mono- and dichloramines, and to a lesser extent nitrogen trichloride. The study also revealed higher pollution levels in firms which used recycled water.

- agri-food sector ● fresh vegetables
- atmospheric pollution
- chloramines ● chlorinated water

**L**e secteur d'activité des légumes frais prêts à l'emploi connaît actuellement une forte croissance (de l'ordre de 10% par an). Pour garantir aux consommateurs un produit bactériologiquement propre, les légumes sont désinfectés dans de l'eau chlorée avant conditionnement.

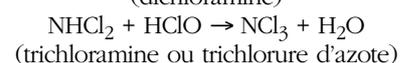
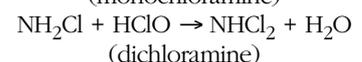
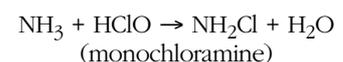
Les concentrations atmosphériques en chlore ou dérivés chlorés ont été mesurées dans six établissements. L'essentiel de la pollution est dû aux mono- et dichloramines et, dans une moindre mesure, au trichlorure d'azote. L'étude a également mis en évidence des niveaux de pollution plus élevés dans les entreprises fonctionnant en eau recyclée.

- agro-alimentaire ● légumes frais ● pollution atmosphérique ● chloramines
- eau chlorée

**L**e secteur d'activité des légumes frais prêts à l'emploi (produits également désignés sous l'expression de «quatrième gamme») connaît actuellement une croissance annuelle de l'ordre de 10 %. Afin de garantir aux consommateurs un produit bactériologiquement propre, les légumes sont désinfectés dans une eau chlorée contenant de 50 à 80 mg.l<sup>-1</sup> de chlore libre, avant conditionnement. Au cours des dernières années, l'INRS a eu connaissance, par l'intermédiaire des services Prévention des risques professionnels de certaines Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM), de problèmes d'irritations oculaires et respiratoires dans des établissements de ce secteur d'activité. L'apparition de ces problèmes d'irritation est manifestement liée à l'utilisation du chlore ou de l'hypochlorite de sodium, sans que ces composés soient pour autant mis en cause directement. Par ailleurs, des phénomènes similaires ont été mis en évidence dans d'autres secteurs d'activité : aux Etats-Unis, dans des usines

d'abattage de volailles [1] où les carcasses des animaux subissaient un traitement à l'eau chlorée, et en France dans des piscines traitées au chlore [2]. Il s'agit en fait de troubles liés à la présence de chloramines dans l'atmosphère.

Une suite de réactions chimiques, intervenant entre le chlore et l'azote (apporté par la sève dans le cas des légumes, les déchets animaux dans le cas des abattoirs, ou l'Homme dans le cas des piscines) conduit à la formation de chloramines selon les réactions simplifiées :



Les quantités relatives des différents chloramines formées dépendent du pH et du rapport entre la concentration en chlore

total et la concentration en azote (désignée par [N]) [3]. Un rapport [Cl]/[N] élevé favorise, à l'équilibre, la formation du trichlorure d'azote ( $\text{NCl}_3$ ), chloramine la moins soluble dans l'eau, donc, à ce titre, la plus susceptible de se retrouver dans l'atmosphère.

Une étude précédente [4] a montré que le principal polluant rencontré dans l'atmosphère des halls de piscine est effectivement le trichlorure d'azote. Cependant, si le schéma réactionnel est le même dans le cas du traitement des légumes et dans celui des eaux de piscine, les conditions de génération sont différentes :

- les concentrations en produits chlorés sont respectivement de quelques milligrammes par litre pour l'eau des piscines et de quelques dizaines de milligrammes par litre pour la désinfection des légumes ;
- les baignades pour les piscines ont un volume supérieur à  $500 \text{ m}^3$ , tandis que pour le traitement des salades, ils ne dépassent pas  $5 \text{ m}^3$  ;
- les baignades de lavage des légumes sont fortement agitées (généralement un bullage d'air par le fond du bassin maintient les salades en surface), tandis que par comparaison les baignades des piscines sont plutôt calmes ;
- le taux de renouvellement horaire d'une eau de piscine est d'environ 0,04, tandis qu'il est d'environ 1 pour l'eau d'un bain de lavage.

Dans ces conditions, il était logique de supposer que la pollution générée par l'activité de production de légumes frais prêts à l'emploi serait différente de celle rencontrée dans les halls de piscines : la plus forte agitation des bassins et le taux de renouvellement de l'eau plus élevé peuvent par exemple laisser supposer que le risque d'émission de mono- et dichloramine est plus élevé.

Holzwarth [5] a calculé les constantes de Henry pour le chlore, l'acide hypochloreux et les chloramines (*tableau 1*). La loi de Henry donne, pour un soluté à dilution infinie, la relation entre la fraction molaire du soluté dans la phase gazeuse ( $X_G$ ) et la fraction molaire dans la phase liquide ( $X_L$ ):

$$X_G = H \cdot X_L$$

H étant la constante de Henry.

**TABLEAU 1**  
**CONSTANTES DE HENRY CALCULÉES**  
**POUR L'ACIDE HYPOCHLOREUX**  
**ET LES CHLORAMINES**  
**EN SOLUTION AQUEUSE**

Espèces	pH	H
« HClO »	6,5	0,069
	7,5	0,043
$\text{NH}_2\text{Cl}$	9	0,45
$\text{NHCl}_2$	6,4	1,52
$\text{NCl}_3$	1,8	435

L'examen des constantes de Henry montre que le trichlorure d'azote est très peu soluble dans l'eau. La valeur de sa constante est environ 400 fois supérieure à celle de la monochloramine ou de la dichloramine. On le retrouvera donc dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Pour la mono- et la dichloramine, la valeur de la constante de Henry est du même ordre de grandeur, tandis que pour l'acide hypochloreux elle est dix fois plus faible. La mono- et la dichloramine pourront se retrouver dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou sous forme d'aérosol tandis que l'acide hypochloreux ne sera probablement présent que sous forme d'aérosol.

Ces différentes considérations nous ont conduits à modifier le dispositif de prélèvement que nous avons développé pour l'enquête consacrée à l'exposition du personnel des piscines afin de l'adapter au problème actuel.

## 2. Méthodes de prélèvement et de dosage

La *figure 1* représente le dispositif utilisé pour le prélèvement des composés chlorés dans l'atmosphère. Le tube de gel de silice collecte la fraction « soluble » du chlore (chlore, acide hypochloreux, monochloramine et dichloramine) avec une efficacité supérieure à 95 %, tandis que les filtres imprégnés de carbonate de sodium et de trioxyde de diarsenic collectent la fraction « insoluble » du chlore (trichlorure d'azote) avec une efficacité proche de 100 % [6].

Après prélèvement, le tube de gel de silice est désorbé dans 10 ml d'une solution d'acide sulfamique à  $1 \text{ g.l}^{-1}$  puis analysé par potentiométrie directe à électrode spécifique [7]. Les résultats des analyses sont exprimés en  $\text{mg.m}^{-3}$  équivalent chlore.

Les filtres sont désorbés dans l'eau distillée. La solution est percolée sur une résine échangeuse de cations puis analysée par chromatographie ionique sans suppression. Les résultats des analyses sont exprimés en  $\text{mg.m}^{-3}$  équivalent trichlorure d'azote [4].

Dans la plupart des cas, la désinfection est assurée par le chlore gazeux ou par l'hypochlorite de sodium. Dans une des usines faisant partie de l'enquête, c'est le dioxyde de chlore qui était utilisé. Le dioxyde de chlore est prélevé sur un filtre imprégné de triéthanolamine ou d'iode de potassium. Les filtres sont résorbés à l'eau distillée puis analysés par chromatographie ionique avec suppression [8].

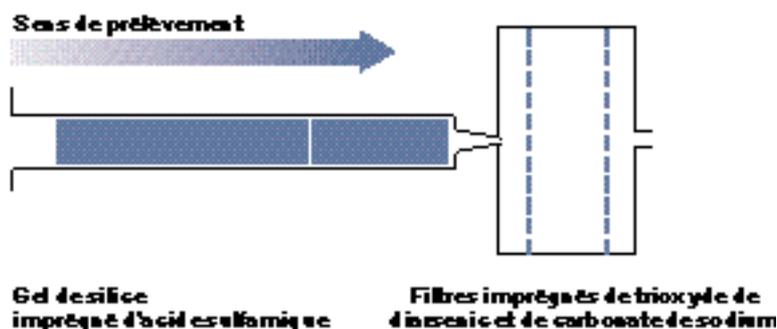


Fig. 1. Dispositif utilisé pour le prélèvement des composés chlorés

### 3. Méthode de travail

#### Choix des établissements

Le choix s'est porté sur un total de six établissements dont les caractéristiques figurent dans le *tableau II*. Les établissements A à E retenus pour cette enquête utilisent du chlore ou de l'hypochlorite de sodium comme agent désinfectant. L'établissement F, quant à lui, utilise du dioxyde de chlore. Parmi ces établissements, un seul traite uniquement des salades, trois à la fois des salades et des crudités, un autre des champignons destinés à la surgélation et enfin le dernier des condiments et des crudités destinés à la lyophilisation.

Les ateliers des établissements traitant des salades ou des crudités sont divisés en trois parties :

- une salle de parage,
- une salle de lavage et d'essorage,
- une salle de conditionnement.

Le processus est différent selon que l'on met en œuvre des salades «dures» (scarole, iceberg, batavia), des salades «tendres» (laitue, mâche), des crudités ou des champignons.

Les salades «dures» sont débarrassées manuellement ou automatiquement de leurs feuilles abîmées, éventuellement coupées en lanières, lavées, essorées manuellement ou automatiquement puis conditionnées en sachets.

Les salades «tendres» sont toujours parées et essorées manuellement.

Les crudités sont parées (épluchage) manuellement ou automatiquement, râpées ou débitées en rondelles, lavées puis essorées. Elles peuvent alors être conditionnées en sachets ou servir à l'élaboration de barquettes (salades composées, légumes pour potages...). Les champignons sont d'abord débarrassés mécaniquement du maximum de terre sur un tapis vibrant, lavés, calibrés puis parés (coupe de la base du pied). Ils sont ensuite récupérés dans des bacs à claires-voies, stockés en chambre froide afin de perdre une partie de leur humidité puis congelés.

Les condiments sont lavés avec une eau traitée au dioxyde de chlore (2 à 3 mg.l<sup>-1</sup>) essorés, puis disposés sur des plateaux avant lyophilisation.

L'eau des bains de lavage est chlorée (à partir de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium) à une teneur comprise entre

TABLEAU II

#### ACTIVITÉ ET CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS ÉTABLISSEMENTS

Ets	Activité	Nombre de lignes de lavage
A	Salades + crudités	4
B	Salades + crudités	5
C	Salades	4
D	Champignons avant surgélation	1
E	Salades + crudités	8
F	Condiments + crudités avant lyophilisation	5

TABLEAU III

#### TEMPÉRATURES DE L'EAU DES BAINS DANS LES DIFFÉRENTS ÉTABLISSEMENTS VISITÉS

Ets	Parage	Lavage	Rinçage
A	-	II (1)	II (1)
B	I (2)	I	II
C	-	I	II
D	I (1,3)	I (1)	I (1,3)
E	-	I	II
F	I	II (4)	-

I : eau utilisée à la température du réseau. II : eau glacée à 4 °C.

(1) L'eau des bains est recyclée. (2) L'eau des bains de rinçage est utilisée pour effectuer un prélavage des salades.

(3) L'eau des bains est chlorée à environ 6 mg.l<sup>-1</sup>. (4) L'eau d'une ligne de lavage est recyclée.

40 et 80 mg.l<sup>-1</sup>. Selon les établissements, l'eau des bains de lavage est à 4 °C ou utilisée à la température du réseau de distribution. Hormis dans l'établissement D, le rinçage est effectué avec une eau glacée non chlorée au départ, le chlore qui se retrouve dans ce bain est apporté par les légumes. Le *tableau III* donne les conditions d'utilisation des eaux de lavage, de rinçage et de parage.

Dans les établissements (A, B, C et E) traitant des salades, les ateliers de lavage, de conditionnement et de parage sont climatisés. Les établissements D et F en revanche fonctionnent à température ambiante et lors des périodes où la température est élevée les portes des ateliers restent ouvertes.

#### Stratégie de prélèvement

Tous les établissements traitant des salades ou des crudités fonctionnent en trois huit. Le poste du matin (5 h à 13 h) et celui de l'après-midi (13 h à 21 h) assurent la production, le poste de nuit étant réservé au nettoyage de l'installation. Pour des impératifs de livraison, l'activité maximum est souvent concentrée sur le poste du matin et plus particulièrement sur le premier demi-poste. L'établissement traitant des champignons ainsi que l'établissement traitant des condiments fonctionnent de 7h du

matin à 16h avec une pause d'environ 1h pour le repas.

Une campagne de prélèvement de 3 jours consécutifs a été menée dans les établissements A, B, C et E sur le poste du matin. Pour l'établissement D et F, elle n'a duré que 2 jours. Dans l'établissement A enfin, une deuxième campagne a été menée sur 2 jours.

Ces campagnes de prélèvements ont consisté en :

1) prélèvements individuels (le dispositif de prélèvement est porté par le sujet dont on étudie l'exposition) aux différents postes de la chaîne de préparation et sur une durée de 1/2 poste ;

2) prélèvements à postes fixes à proximité de postes de travail permanents ou intermittents sur une durée de 1 poste ou 1/2 poste ;

3) prélèvements à l'émission à proximité immédiate des bains de lavage sur une durée de 1 h ;

4) mesures de la teneur en chlore libre et chlore total des bains de lavage toutes les heures en parallèle avec les mesures à l'émission.

Les mesures 3 et 4 avaient pour but de tenter d'établir une corrélation entre la teneur des bains en chlore combiné et la concentration atmosphérique mesurée à l'émission des bains de lavage.

TABLEAUX IV A IX

Les concentrations sont exprimées en mg.m<sup>-3</sup> équivalent chlore pour le chlore «soluble» et en mg.m<sup>-3</sup> équivalent trichlorure d'azote pour le chlore «insoluble». Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'étendue de mesure.

TABLEAU IV

## PRÉLÈVEMENTS INDIVIDUELS DANS LES SALLES DE PARAGE

Ets	Nombre de mesures	Exposition au chlore «soluble»	Exposition au chlore «insoluble»
A (1)	12	0,07 (0,01-0,4)	0,05 (0,01-0,02)
A (2)	8	0,12 (0,01-0,29)	0,08 (0,01-0,19)
B	12	0,04 (0,01-0,1)	0,14 (0,02-0,25)
C	12	0,03 (0,01-0,1)	0,01 (0,01-0,01)
D	16	0,03 (0,01-0,14)	0,06 (0,01-0,21)
E	9	0,02 (0,01-0,07)	0,04 (0,01-0,08)

TABLEAU V

## PRÉLÈVEMENTS À POSTES FIXES DANS LES SALLES DE PARAGE

Ets	Nombre de mesures	Exposition au chlore «soluble»	Exposition au chlore «insoluble»
B	3	0,05 (0,03-0,07)	0,08 (0,03-0,11)
C	5	0,01 (0,01-0,01)	0,01 (0,01-0,01)
D	6	0,02 (0,01-0,02)	0,01 (0,01-0,02)
E	3	0,06 (0,04-0,07)	0,05 (0,05-0,05)

TABLEAU VI

## PRÉLÈVEMENTS INDIVIDUELS DANS LES SALLES DE LAVAGE

Ets	Nombre de mesures	Exposition au chlore «soluble»	Exposition au chlore «insoluble»
A (1)	15	1,66 (0,1-3,7)	0,75 (0,1-2,3)
A (2)	8	0,25 (0,12-0,32)	0,21 (0,07-0,3)
B	18	0,04 (0,01-0,06)	0,19 (0,07-0,43)
C	12	0,02 (0,01-0,1)	0,03 (0,01-0,1)
D	4	0,1 (0,06-0,2)	0,19 (0,08-0,29)
E	12	0,11 (0,01-0,25)	0,11 (0,01-0,17)

TABLEAU VII

## PRÉLÈVEMENTS À POSTES FIXES DANS LES SALLES DE LAVAGE

Ets	Nombre de mesures	Exposition au chlore «soluble»	Exposition au chlore «insoluble»
A (1)	4	2,63 (0,8-6)	1,85 (0,4-5,9)
Mezzanine (1)	4	9,73 (8,7-10,9)	2,85 (0,4-5,4)
A (2)	10	0,32 (0,12-0,76)	0,27 (0,18-0,4)
Mezzanine (2)	17	0,19 (0,01-0,33)	0,21 (0,1-0,44)
B	15	0,05 (0,02-0,09)	0,13 (0,05-0,27)
C	6	0,01 (0,01-0,01)	0,01 (0,01-0,01)
D	9	0,1 (0,04-0,19)	0,1 (0,01-0,24)
E	13	0,17 (0,03-0,38)	0,15 (0,1-0,23)

TABLEAU VIII

PRÉLÈVEMENTS INDIVIDUELS  
DANS LES SALLES DE CONDITIONNEMENT

Ets	Nombre de mesures	Exposition au chlore «soluble»	Exposition au chlore «insoluble»
A (1)	12	1,1 (0,01-3,1)	0,35 (0,01-1,1)
A (2)	8	0,04 (0,01-0,09)	0,03 (0,01-0,05)
B	12	0,02 (0,01-0,05)	0,13 (0,01-0,1)
C	12	0,01 (0,01-0,01)	0,03 (0,01-0,39)
E	12	0,05 (0,01-0,1)	0,03 (0,01-0,08)

TABLEAU IX

PRÉLÈVEMENTS À POSTES FIXES  
DANS LES SALLES DE CONDITIONNEMENT

Ets	Nombre de mesures	Exposition au chlore «soluble»	Exposition au chlore «insoluble»
A (1)	4	1,7 (0,1-4,4)	0,53 (0,1-1,7)
A (2)	6	0,08 (0,01-0,12)	0,09 (0,05-0,17)
B	3	0,02 (0,01-0,02)	0,06 (0,02-0,1)
C	4	0,01 (0,01-0,01)	0,01 (0,01-0,01)
E	6	0,09 (0,06-0,14)	0,04 (0,01-0,09)

## 4. Résultats et discussion

### Prélèvements individuels et prélèvements à postes fixes

Les méthodes d'analyse utilisées pour les composés chlorés ne permettent pas de distinguer les différentes espèces du chlore. En conséquence, on a regroupé sous le vocable chlore «soluble» la fraction collectée sur le tube de gel de silice (chlore, acide hypochloreux, monochloramine et dichloramine) et sous le vocable chlore «insoluble» la fraction recueillie par les filtres imprégnés (trichlorure d'azote).

Les **tableaux IV à IX** présentent de manière synthétique les moyennes arithmétiques des concentrations en chlore «soluble» et «insoluble» relevés au cours des campagnes de mesures. Les concentrations sont exprimées en  $\text{mg.m}^{-3}$  équivalent chlore pour le chlore «soluble» et en  $\text{mg.m}^{-3}$  équivalent trichlorure d'azote pour le chlore «insoluble». Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'étendue de mesure.

Pour l'établissement utilisant du dioxyde de chlore, l'intervention s'est déroulée dans le cadre d'une mise au point d'une méthode de prélèvement de ce composé.

Seuls sont repris ici les essais visant à comparer les émissions respectives de chloramines de bains fonctionnant en eau recyclée ou en eau perdue, les autres mesures n'étant pas représentatives de l'exposition réelle. Comme indiqué précédemment, les ateliers de préparation sont divisés en 3 zones. Les concentrations concernant les prélèvements individuels et les prélèvements à postes fixes sont regroupées par zone de travail.

1) **tableaux IV et V** : prélèvements individuels et prélèvements à postes fixes dans la salle de parage.

2) **tableaux VI et VII** : prélèvements individuels et prélèvements à postes fixes dans la salle de lavage.

3) **tableaux VIII et IX** : prélèvements individuels et prélèvements à postes fixes dans la salle de conditionnement.

En règle générale, les résultats obtenus par prélèvements individuels et par prélèvements à postes fixes montrent une bonne concordance.

Dans l'établissement A, une grande variabilité des niveaux d'exposition lors de la première campagne est observée. Cette variabilité pourrait s'expliquer par l'activité de l'atelier et par le poste de travail occupé au sein de cet atelier :

- activité de l'atelier : elle est généralement plus importante en début du poste de matinée (pour des raisons de livraison) et peut varier sensiblement d'un jour à l'autre selon les commandes en cours ;

- poste occupé dans l'atelier : l'exposition est différente pour une personne affectée à la surveillance de la chaîne ou une personne affectée à l'essorage.

On peut également noter un point d'ambiance situé sur une mezzanine pour lequel on a trouvé des concentrations particulièrement élevées lors de la première campagne. On n'a pas trouvé d'explication à ce phénomène.

Le niveau de pollution dans la salle de lavage, lors de la première campagne de mesures est supérieur à celui de la seconde. Entre ces deux interventions, une ligne a été équipée d'une rampe de pré-lavage à l'eau claire. Ce pré-lavage permet d'éliminer une partie de la sève émise lors de la coupe. Une deuxième ligne ne traite plus que des feuilles de salade «entières» pour lesquelles les opérations de parage (et donc de libération de la sève) sont réduites au minimum. Toujours dans l'établissement A, plus particulièrement pendant la première campagne, on peut noter une pollution non négligeable de la salle de conditionnement. Cette pollution serait probablement liée à un problème de ventilation générale des ateliers.

La même remarque peut être faite pour l'établissement B, où les niveaux de pollution dans la salle de lavage, dans celle de parage et au conditionnement sont du même ordre de grandeur.

Pour ce qui concerne l'établissement D dans lequel des problèmes d'irritation sont rapportés, les mesures ont été réalisées en période estivale. A cette époque les portes des ateliers étaient largement ouvertes en permanence. Il est probable qu'une campagne menée en période hivernale fournirait des résultats supérieurs.

En règle générale, la forme prédominante du chlore dans l'atmosphère de travail est la forme «soluble». Cette constatation est en accord avec les hypothèses émises lors du démarrage de l'enquête.

La seule exception notable est fournie par l'établissement B. Les salades y sont prélavées avec l'eau issue des bains de rinçage. Dans cette eau légèrement chlorée (apport de chlore par les salades sortant du bain de lavage) la réaction entre le chlore et les composés azotés a probablement le temps de se développer plus complètement, et d'aboutir à la formation de trichlorure d'azote.

### Mesures à l'émission

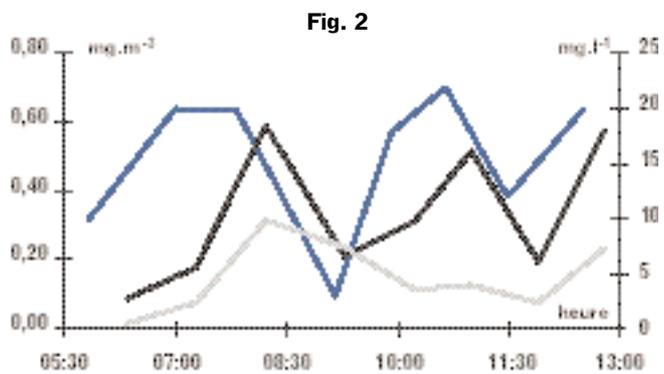
Comme indiqué précédemment, les mesures effectuées à l'émission et les analyses de l'eau des bains de lavage avaient pour objectif d'établir une corrélation entre la concentration atmosphérique en chlore «soluble» et «insoluble» au dessus du bain et la teneur en chlore combiné de ce bain. Le chlore combiné correspond au chlore présent dans le bain sous forme de mono- ou de dichloramine. Dans le **tableau X**, on a fait figurer les concentrations de chlore («soluble» et «insoluble») mesurées à l'émission, ainsi que les teneurs en chlore total et en chlore combiné des bains de lavage correspondants pour les établissements A, B et E.

TABLEAU X

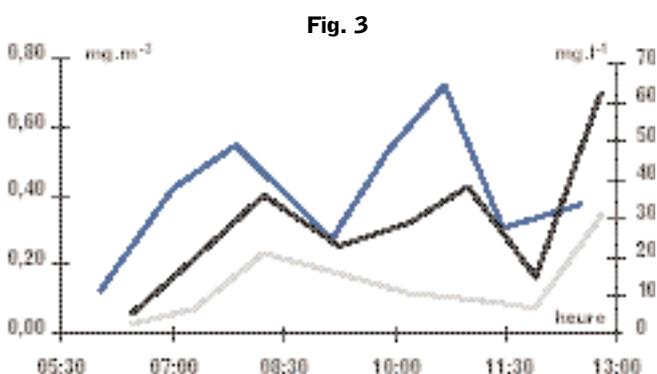
#### CONCENTRATIONS ATMOSPHÉRIQUES MESURÉES À L'ÉMISSION DE QUELQUES BAINS DE LAVAGE ET TENEUR EN CHLORE LIBRE ET COMBINÉ DE CES MÊMES BAINS

Ets	N° de bain	Concentration en chlore ( $\text{mg.m}^{-3}$ )		Concentration en chlore ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	
		«soluble»	«insoluble»	total	combiné
A	3	0,2 (< 0,1-0,3)	0,3 (0,1-0,6)	54 (21-122)	16 (3-22)
A	4	0,1 (< 0,1-0,3)	0,3 (0,1-0,7)	43 (15-72)	36 (11-64)
B	4	0,1 (< 0,1-0,2)	0,8 (0,6-1,1)	68 (54-85)	10 (0-15)
E	1	0,3 (0,1-0,4)	0,3 (0,2-0,4)	63 (50-70)	7 (1-15)

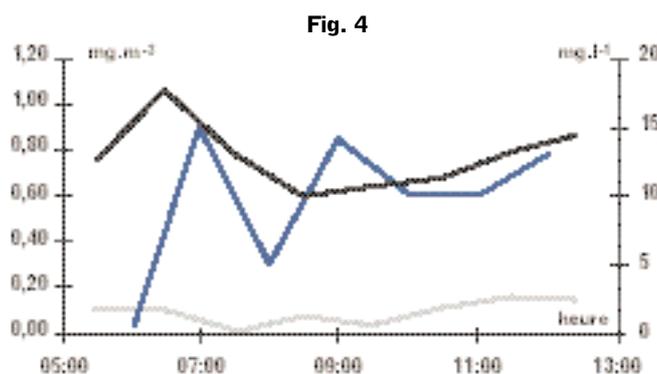
Etendue des mesures entre parenthèses.



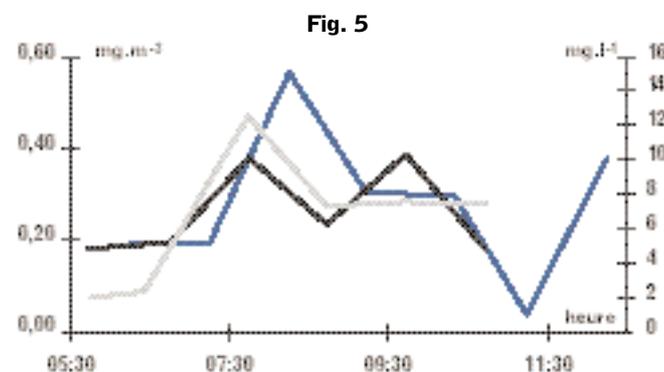
Etablissement A, chaîne de lavage 3



Etablissement A, chaîne de lavage 4



Etablissement B, chaîne de lavage 4



Etablissement E, chaîne de lavage 1

Fig. 2 à 5. Evolution, en fonction du temps, de la teneur en chlore combiné du bain de lavage et de la concentration en chlore «soluble» et «insoluble» au-dessus du bain



TABLEAU XI

CONCENTRATIONS MESURÉES À L'ÉMISSION DE DEUX BAINS DE LAVAGE

Jour	Type de bain	Nombre de mesures	Concentration en chlore (mg.m <sup>-3</sup> )
1	eau recyclée	2	1,8 (1,7-1,9)
1	eau neuve	2	0,2 (0,2-0,3)
2	eau recyclée	16	2,1 (0,5-4,5)
2	eau neuve	4	0,2 (0,1-0,6)

Entre parenthèses, étendue des mesures

Dans l'établissement A, on peut constater que la mise en place d'une rampe de prélavage sur le bain 3 a pour effet de diminuer la teneur en chlore combiné, mais qu'en revanche les émissions gazeuses de chlore sont à peu près identiques au dessus des baignoires 3 et 4.

Si l'on compare maintenant les établissements B et E, pour lesquels les teneurs en chlore total et en chlore combiné dans l'eau des baignoires de lavage sont très voisines, les émissions gazeuses de composés chlorés au dessus des baignoires sont au contraire très différentes. Les paramètres thermodynamiques ne sont donc pas les seuls facteurs qui agissent sur l'émission atmosphérique des polluants. Il faut certainement également tenir compte d'autres facteurs comme la forme des baignoires, leur agitation, les quantités de produit traité, le temps de séjour du produit dans le bain, etc.

Le recyclage de l'eau est également un facteur important. Dans l'établissement F coexistent des chaînes sur lesquelles l'eau de lavage est recyclée et d'autres fonctionnant en eau perdue. On a effectué une mesure à l'émission de la pollution en chlore «insoluble» générée par deux baignoires, chacun d'un type différent, sur deux journées consécutives. Les résultats figurent dans le [tableau XI](#) : les émissions du bain fonctionnant en eau recyclée sont dix fois plus importantes que celles mesurées sur le bain alimenté en eau neuve.

Au vu des [figures 2 à 5](#), il semble difficile d'établir une corrélation entre la teneur du bain en chlore et la concentration atmosphérique en chlore «soluble» ou en chlore «insoluble». Tout au plus peut-on noter une évolution parallèle des concentrations de ces différents paramètres.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette difficulté, notamment des facteurs analytiques et des facteurs propres au procédé :

- *facteurs analytiques* : la mesure des concentrations en chlore «soluble» et «insoluble» au dessus des baignoires de lavage est réalisée par intégration sur une période d'une heure, tandis que la mesure de la teneur en chlore combiné est une mesure instantanée. Il s'agit par ailleurs d'un phénomène «dynamique» et de transfert. On pourrait par exemple envisager de ne retrouver aucune chloramine (ou à un niveau très faible) dans l'eau pour des teneurs élevées dans l'atmosphère, si la suite des réactions entre le chlore et l'azote était si rapide qu'elle aboutissait presque immédiatement au trichlorure d'azote;

- *facteurs liés au procédé* : l'apport en chlore dans les baignoires de lavage n'est pas toujours bien maîtrisé, il n'est qu'indirectement lié à la production. De même le flux de salades et de crudités n'est pas continu et peut varier de manière importante sur de courtes périodes.

## CONCLUSION

Hormis les résultats de la première campagne effectuée dans l'établissement A, les concentrations en chlore «soluble» et chlore «insoluble» sont relativement faibles. Pour ce qui concerne le chlore «insoluble» (trichlorure d'azote), elles sont inférieures à la valeur de confort de 0,5 mg.m<sup>-3</sup> préconisée par l'INRS [6].

Contrairement aux halls de piscine où l'espèce chlorée prédominante était le trichlorure d'azote, entre 30 et 70% du chlore retrouvé dans l'atmosphère des établissements de la quatrième gamme est constitué de chlore «soluble» (acide hypochloreux, monochloramine et dichloramine). Compte tenu des constantes de Henry relatives à ces espèces, il est probable que ce chlore «soluble» soit majoritairement composé de monochloramine et de dichloramine.

Il est intéressant de noter que le seul établissement où l'on a constaté des dépassements de la valeur préconisée par l'INRS pour le trichlorure d'azote fonctionne avec un recyclage d'eau. Les contraintes environnementales actuelles sont justement de nature à inciter les établissements de cette activité à adopter ce recyclage d'eau. En effet, la croissance des volumes produits ne pourra pas s'accompagner d'une croissance équivalente de la consommation d'eau neuve. De la même façon plusieurs établissements qui rejettent actuellement l'eau dans le milieu naturel après traitement, devront renforcer ce dernier pour l'adapter aux exigences de l'environnement, d'où un coût supplémentaire.

Il est donc à craindre que les difficultés rencontrées actuellement (irritations des yeux et des muqueuses, difficultés respiratoires ressenties par le personnel) dans l'établissement A (le seul à pratiquer un recyclage important de l'eau) ne se rencontrent bientôt dans d'autres établissements, car les contraintes environnementales liées à l'utilisation de l'eau les inciteront fortement à développer ce recyclage.

En coopération avec le service Prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles de la CRAM concernée par l'établissement A, l'INRS va lancer des travaux de recherche destinés à résoudre le problème de cette entreprise, qui devraient pouvoir être utilisés ensuite par l'ensemble de la profession. Ils devraient a priori concerner la destruction des chloramines dans l'air et/ou dans l'eau, voire, à plus long terme, le développement de procédés alternatifs à l'utilisation du chlore. ■

## BIBLIOGRAPHIE

1. SANDERSON W.T., WEBER A., ECHT A. - Case reports : epidemic eye and upper respiratory irritation in poultry processing plants. *Annals of Occupational and Environmental Hygiene*, 1995, 10, pp. 43-49.
2. MASSIN N., BOHADANA A., WILD P., HÉRY M., TOAMAIN J.P., HUBERT G. - Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to trichloride in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine*, 1998, 55, pp. 258-263.
3. BRUNETTO M., COLIN C., ROSSET R. - Chromatographie en phase liquide des chloramines. *Analysis*, 1987, 15, pp. 393-398.
4. HÉRY M., HECHT G., GERBER J.M., GENDRE J.C., HUBERT G., BLACHERE V., REBUFFAUD J., DOROTTE M. - Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1994, 156, pp. 285-292.
5. HOLZWARTH G., BALMER R.G., SONY L. - The fate of chlorine and chloramines in cooling towers: Henry's law constants for flashoff. *Water Research*, 1984, 18, 11, pp. 1421-1427.
6. HÉRY M., GERBER J.M., HECHT G., SUBRA I., POSSOZ C., AUBERT S. - Exposure to a green salads processing plant. A *paraitre dans Annals of Occupational Hygiene*.
7. Occupational Safety and Health Administration. Method ID-101 : chlorine in workplace atmospheres. Washington, OSHA, *Analytical methods manual*, 1981.
8. OURY V., PELTIER A. - Prélèvement et dosage du dioxyde de chlore par piégeage spécifique. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 172, pp. 233-242.