

→ G. Hecht, M. Héry, I. Subra,
J.M. Gerber, G. Hubert, F. Gérardin,
S. Aubert ⁽¹⁾
M. Dorotte ⁽²⁾
D. Pelle-Duporte ⁽³⁾

⁽¹⁾ Département Ingénierie des procédés,
INRS Nancy

⁽²⁾ Laboratoire interrégional de chimie de
l'Est, Nancy

⁽³⁾ Service médical interentreprises de
l'Anjou

Exposition aux produits chimiques dans l'industrie agro-alimentaire

Les risques professionnels lors d'opérations de nettoyage et de désinfection

→ G. Hecht, M. Héry, I. Subra,
J.M. Gerber, G. Hubert, F. Gérardin,
S. Aubert ⁽¹⁾
M. Dorotte ⁽²⁾
D. Pelle-Duporte ⁽³⁾

⁽¹⁾ Département Ingénierie des procédés,
INRS Nancy

⁽²⁾ Laboratoire interrégional de chimie de
l'Est, Nancy

⁽³⁾ Service médical interentreprises de
l'Anjou

Exposition aux produits chimiques dans l'industrie agro-alimentaire

Les risques professionnels lors d'opérations de nettoyage et de désinfection

EXPOSURE TO CHEMICALS IN THE AGRI-FOOD INDUSTRY

OCCUPATIONAL HAZARDS IN CLEANING AND DISINFECTION OPERATIONS

A study was conducted in seven firms in the agri-food industry to assess exposure to chemicals. Exposure measurements were taken during cleaning and disinfection operations. Values in excess of the comfort limit recommended by the INRS for nitrogen trichloride (0.5 mg.m^{-3}) were recorded in two slaughterhouses. Formaldehyde values in excess of the threshold limit value-ceiling (TLV-C) were found in one firm and a second firm was very probably in the same situation. The importance of rinsing after disinfection was evidenced: in one firm skin problems occurred when this phase of the process was omitted.

● agri-food industries ● cleaning
● disinfection ● occupational exposure
● chloramines ● formaldehyde ● glutaraldehyde ● quaternary ammonium compounds

Une campagne d'évaluation des expositions aux produits chimiques a été menée dans sept entreprises de l'industrie agro-alimentaire. Les mesures ont été réalisées pendant les opérations de nettoyage et de désinfection. Des expositions supérieures à la valeur de confort préconisée par l'INRS ($0,5 \text{ mg.m}^{-3}$) pour le trichlorure d'azote ont été enregistrées dans deux abattoirs. En outre, on a noté des dépassements de la valeur plafond du formaldéhyde dans une entreprise, une seconde étant vraisemblablement dans le même cas. L'importance de l'étape de rinçage après la désinfection a été mise en évidence : dans une entreprise, on notait des problèmes de dermatose lorsque cette phase du processus était négligée.

● agro-alimentaire ● nettoyage ● désinfection ● exposition professionnelle
● chloramines ● formaldéhyde ● glutaraldéhyde ● ammoniums quaternaires

Afin de garantir aux consommateurs un produit bactériologiquement sûr, l'industrie agro-alimentaire doit se soumettre à des règles d'hygiène strictes. En complément aux règles d'hygiène applicables dans ce type d'établissement, la sécurité des consommateurs est assurée par un nettoyage et une désinfection des installations à intervalles réguliers. La procédure de nettoyage-désinfection est constituée d'une succession d'opérations unitaires. Elle suit généralement le schéma suivant [1] :

- élimination des gros déchets par grattage manuel et à l'eau tiède sous pression ;
- application d'une solution de nettoyage (action chimique) ;
- rinçage intermédiaire ;
- désinfection ;
- rinçage final.

Dans la majorité des cas, la solution de nettoyage est appliquée sous forme de mousse, de manière à améliorer le contact entre l'alcalin chloré (produit le plus sou-

vent utilisé) et la surface à traiter. Cette procédure peut varier selon les entreprises, certaines d'entre elles se contentant des trois premières phases. Dans ce cas, l'alcalin chloré utilisé pour le nettoyage sert également d'agent de désinfection.

Les aspects relatifs à la santé et la sécurité des travailleurs, lors des opérations de nettoyage-désinfection sont rarement décrits dans la littérature. W. Sanderson [2] décrit des phénomènes d'irritation oculaire et respiratoire dans six abattoirs de volailles. Dans ces établissements, une eau chlorée est utilisée pour désinfecter les carcasses. En outre les surfaces de travail sont fréquemment désinfectées, également avec une eau chlorée. Les prélèvements atmosphériques (de chlore et d'ammoniac) réalisés dans ces établissements ont fourni des résultats nettement inférieurs aux valeurs d'exposition en vigueur. L'auteur soupçonne, mais sans pouvoir le confirmer analytiquement, la présence de chloramines qui seraient la cause des phé-

nomènes d'irritation observés. Cette hypothèse est corroborée par une étude INRS, portant sur l'exposition des maîtres nageurs dans les halls de piscine [3], qui a mis en évidence la présence de chloramines (principalement trichlorure d'azote) dans l'atmosphère. Ces chloramines sont produites par une série de réactions chimiques entre le chlore et la pollution azotée apportée par les baigneurs. Il est donc légitime de supposer que le même type de pollution par les chloramines est présent dans les ateliers de l'agro-alimentaire au cours des opérations de nettoyage et de désinfection, la source d'azote étant fournie par les déchets végétaux ou animaux résultant du processus de fabrication. D'ailleurs, pour rester dans le domaine de l'agro-alimentaire, une étude récente a montré que dans la préparation des légumes frais prêts à l'emploi, cette réaction entre déchets végétaux et dérivés chlorés (acide hypochloreux, hypochlorite) intervient également avec formation de chloramines [4]. Une étude épidémiologique menée sur une population de maîtres nageurs [5] a confirmé le caractère irritant du trichlorure d'azote pour des concentrations comprises entre 0,3 et 0,5 mg.m⁻³.

D'autres désinfectants bien connus pour leurs caractères irritants, comme le formaldéhyde [6] ou le glutaraldéhyde, sont couramment utilisés dans l'industrie agro-alimentaire. Ces désinfectants sont souvent associés à des ammoniums quaternaires.

Alerté par certains services Prévention de Caisses régionales d'assurance maladie, de phénomènes d'irritation ressentis par des salariés employés aux tâches de nettoyage et de désinfection, l'INRS a inscrit une étude d'évaluation d'exposition aux polluants chimiques dans ce secteur d'activité. Les résultats de ces campagnes de mesures sont présentés dans cet article.

1. Méthodes de prélèvement et de dosage

Compte tenu de la présence simultanée d'alcalin chloré et de composés azotés (protéines) sur les surfaces traitées, le prélèvement et le dosage des chloramines nous a semblé particulièrement intéressant pendant ces campagnes de mesures. La méthode de prélèvement et de dosage utilisée pour ces espèces avait été mise au point lors d'une étude précédente menée dans l'industrie des légumes frais prêts à l'emploi [7]. Le dispositif de prélèvement est composé de deux parties :

TABLEAU I

ACTIVITÉS ET CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS ÉTABLISSEMENTS FAISANT L'OBJET DE L'ENQUÊTE -
ACTIVITIES AND CHARACTERISTICS OF THE FIRMS INCLUDED IN THE STUDY

Établissements	Activité	Nbre de personnes employées	Durée et fréquence
A	Poisson fumé	6	7 h / jour
B	Abattoir (bovins)	10	8 h / jour
C	Abattoir (volailles)	7	8 h / jour
D	Abattoir (bovins et ovins)	2	7 h / jour
E	Alimentation animale	75	8 h / sem.
F	Conserverie	5	3 h / jour
G	Conserverie	1	4 h / jour

TABLEAU II

PRODUITS DE NETTOYAGE ET DE DÉSINFECTION UTILISÉS -
CLEANING PRODUCTS AND DISINFECTANTS USED

Établissement	PRODUITS UTILISÉS	
	Nettoyant	Désinfectant
A	Alcalin chloré	Ammonium quaternaire + formaldéhyde
B	Alcalin chloré	Ammonium quaternaire + glutaraldéhyde
C	Alcalin chloré	Ammonium quaternaire + glutaraldéhyde
D	-	Alcalin chloré
E	Alcalin chloré	Formaldéhyde + glutaraldéhyde
F	-	Alcalin chloré
G	-	Alcalin chloré

TABLEAU III

CONCENTRATIONS EN CHLORE ET EN TRICHLORURE D'AZOTE MESURÉES PENDANT LES OPÉRATIONS DE NETTOYAGE - CHLORINE AND NITROGEN TRICHLORIDE CONCENTRATIONS MEASURED DURING CLEANING OPERATIONS

Éts	Opération	N (*)	Durée (min)	Cl ₂	NCl ₃
A	Moussage	1	69	0,02	< 0,05
	Brossage	1	45	0,06	< 0,05
	Moussage + rinçage	5	14 - 37	0,06 - 0,16	< 0,05 - 0,24
B	Moussage + rinçage	8	15 - 45	0,20 - 0,85	< 0,05 - 1,31
C	Moussage	4	30 - 75	0,08 - 0,50	0,06 - 0,26
	Rinçage	3	50 - 140	0,04 - 0,10	0,25 - 0,75
	Moussage + rinçage	9	30 - 120	0,16 - 1,33	0,01 - 1,96
D	Moussage	4	10 - 30	0,06 - 0,31	0,07 - 0,19
	Rinçage	2	35 - 47	0,03 - 0,04	0,05 - 0,21
E	Moussage	15	25 - 95	0,03 - 0,13	< 0,01 - 0,09
	Rinçage	14	30 - 80	0,04 - 0,17	< 0,01 - 0,11
F	Moussage + rinçage	16	55 - 145	< 0,05 - 0,30	< 0,05 - 0,10
G	Moussage + rinçage	3	30 - 160	< 0,01 - 0,03	0,03 - 0,59

Toutes les concentrations sont exprimées en mg.m⁻³

(*) La valeur de N donne le nombre de mesures réalisées

■ Un tube contenant un gel de silice imprégné d'acide sulfamique destiné à collecter l'acide hypochloreux, la mono- et la dichloramine ;

■ Une cassette contenant deux filtres en fibre de quartz imprégnés d'une solution de carbonate de sodium et de trioxyde de diarsenic destinés au piégeage du trichlorure d'azote.

Le gel de silice est désorbé avec une solution d'acide sulfamique. La concentration totale en hypochlorite, mono- et dichloramine est déterminée par potentiométrie avec une électrode chlore résiduel. Les filtres imprégnés quant à eux, sont désorbés dans l'eau désionisée. L'analyse du chlorure résultant de la réduction du trichlorure d'azote par l'arsenic en milieu basique est réalisée par chromatographie ionique.

Les aldéhydes sont prélevés sur un gel de silice imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine. Ce gel de silice est désorbé dans l'acétonitrile, les hydrazones formés sont analysés par CLHP avec détection UV à 330 nm [8].

Les ammoniums quaternaires sont prélevés sur gel de silice. Les ammoniums piégés sont récupérés par percolation d'un mélange acétonitrile/tampon phosphate et analysés par CLHP avec détection UV à 214 nm.

2. Méthodes de travail

2.1. Choix des établissements

Les établissements ont été choisis en collaboration avec les services Prévention des risques professionnels des Caisses régionales d'assurance maladie, de manière à obtenir un échantillonnage de chaque type d'activité. Sept établissements ont fait l'objet de cette étude :

- trois abattoirs (un abattoir de volailles, un abattoir de bovins et un de bovins et d'ovins) ;
- une fabrique d'aliments pour animaux ;
- deux conserveries ;
- un atelier de préparation de poisson fumé.

Les caractéristiques de ces établissements sont présentées dans les [tableaux I et II](#).

2.2. Stratégie de prélèvement

En règle générale, pour déterminer l'exposition des salariés, on procède à deux types de prélèvement :

■ **Prélèvement individuel** : il permet de déterminer l'exposition réelle du salarié sur la durée du poste de travail ou lors d'une opération particulière. Pour cela, le salarié, dont on mesure l'exposition, est équipé d'un système comprenant le dispositif de prélèvement et d'une pompe autonome assurant un débit régulé à travers ce dernier.

Le dispositif de prélèvement est fixé de manière à être le plus proche possible des voies respiratoires (généralement au col de la veste).

■ **Prélèvement d'ambiance** : il permet de compléter les données individuelles. Le système de prélèvement est identique à celui utilisé pour le prélèvement individuel. Les points de prélèvements sont choisis de manière à obtenir une image de l'ambiance générale de l'atelier.

Au cours de cette enquête, peu de prélèvements d'ambiance ont été réalisés, compte tenu de l'aspersion de toutes les surfaces par l'eau, les agents de nettoyage et de désinfection.

3. Résultats et discussion

Les opérations de nettoyage et de désinfection consistent en une succession de phases unitaires. Hormis la phase de dégrossissage dont la durée varie considérablement (de vingt minutes dans certains cas à quatre heures pour d'autres), les opérations de nettoyage et de désinfection (application de l'alcalin chloré, rinçage et application du désinfectant) ont une durée variant de quinze minutes à une heure.

3.1. Composés chlorés

La méthode de prélèvement et d'analyse des composés chlorés permet de différencier le trichlorure d'azote des autres espèces chlorées. En revanche elle ne permet pas de différencier le chlore, l'acide hypochloreux, la mono- et la dichloramine.

Les résultats présentés dans le [tableau III](#) sont exprimés en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ d'équivalent chlore (« Cl₂ »), pour la fraction recueillie sur le tube et en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de trichlorure d'azote

(NCl₃), pour celle recueillie sur les filtres imprégnés.

A l'heure actuelle, il n'existe aucune valeur limite d'exposition pour les chloramines. Pour le trichlorure d'azote, l'INRS préconise une valeur de « confort » [9] de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Cette valeur a été établie dans le cadre de l'étude menée sur l'exposition des maîtres nageurs [3, 4]. Pour le chlore, la France [10] impose une valeur limite à court terme (sur une période maximale de 15 minutes) de $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

L'ACGIH (American conference of governmental industrial hygienists), quant à elle, a établi une valeur moyenne d'exposition [11] (TLV-TWA valeur moyenne d'exposition sur la durée de un poste de travail) de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Dans la mesure du possible, on a essayé de différencier les étapes du processus de nettoyage, particulièrement l'étape d'application de l'alcalin chloré et l'étape de rinçage. Lors de l'étape d'application de l'alcalin chloré (moussage), on ne constate aucun dépassement de la valeur moyenne d'exposition pour le « chlore ».

De même, on ne constate aucun dépassement de la valeur de confort pour le trichlorure d'azote pendant cette période. Pendant l'étape de rinçage en revanche, la concentration atmosphérique en « chlore » est sensiblement inférieure à celle de l'étape précédente, tandis que la concentration en trichlorure d'azote est supérieure. Ces résultats peuvent s'expliquer par la nature des opérations :

- pendant le moussage, un aérosol d'alcalin chloré est généré ;
- pendant le rinçage, les réactions entre le chlore et la matière azotée (protéines) présente sur les surfaces traitées, sont arrivées à leur terme et le trichlorure d'azote devient majoritaire.

Dans trois des établissements visités, cette exposition est susceptible d'être la cause des phénomènes d'irritation décrits. On peut noter de fortes expositions au trichlorure d'azote dans les établissements B et C, et en particulier lors du nettoyage des postes les plus sales. Dans l'abattoir de volailles par exemple, les concentrations les plus élevées sont relevées lors du nettoyage de la plumeuse à poulets, endroit particulièrement exigü et sale. Dans l'établissement D, les opérations de nettoyage sont limitées au strict minimum, et fort logiquement, les expositions mesurées sont faibles. Pour les établissements E et F le nettoyage intervient après un prélavage particulièrement soigneux, où tous les déchets organiques sont éliminés par grattage et à l'eau tiède sous pression.

3.2. Aldéhydes et ammoniums quaternaires

Dans quatre des établissements visités (A, B, C et E), la phase de nettoyage à l'alcalin chloré est suivie d'une phase de désinfection. Trois établissements (A, B et C) utilisent un mélange d'aldéhyde et d'ammoniums quaternaires, le quatrième (E) utilise un mélange de formaldéhyde et de glutaraldéhyde. Les concentrations mesurées lors de cette opération sont présentées dans le [tableau IV](#).

Dans l'établissement B, 4 prélèvements (sur 8 réalisés) sont supérieurs à la TLV-C (1) du formaldéhyde (0,37 mg.m⁻³), tandis que les 4 autres sont du même ordre de grandeur (entre 0,25 et 0,33 mg.m⁻³). La méthode d'échantillonnage employée ne permet pas d'obtenir une valeur instantanée de concentration mais une moyenne sur la durée du prélèvement. Il est donc fort probable que la TLV-C ait été également dépassée au moins une fois pendant ces prélèvements. Dans l'établissement E, sur 5 prélèvements effectués, un dépasse la TLV-C tandis que les 4 autres sont de l'ordre du tiers de cette valeur (0,06 - 0,14 mg.m⁻³). Là encore, la possibilité de dépassement de la TLV-C ne doit pas être écartée.

Au cours de cette enquête, tous les dosages d'ammoniums quaternaires réalisés sont inférieurs à la limite de détection de la méthode analytique. La faible tension de vapeur de ces composés exclut quasiment leur présence dans l'atmosphère, sauf sous forme d'aérosol pendant les opérations de pulvérisation.

Une procédure complète de nettoyage-désinfection comprend normalement un rinçage final après l'application du désinfectant. Pour des raisons de bon sens, ce rinçage doit intervenir juste avant la reprise de l'activité. Dans l'établissement C, cette étape était négligée ; des opérateurs travaillant sur la chaîne de plumage des poulets et à l'éviscération présentaient des signes de dermatose sur les avants-bras. Le médecin du travail en charge de l'entreprise a suspecté un problème lié à l'utilisation du glutaraldéhyde et des ammoniums quaternaires. En effet, ces substances sont inscrites au tableau 65 des Maladies professionnelles [12].

TABLEAU IV

CONCENTRATIONS EN ALDÉHYDES ET EN AMMONIUMS QUATERNAIRES MESURÉES PENDANT LES OPÉRATIONS DE DÉSINFECTION - ALDEHYDE AND QUATERNARY AMMONIUM CONCENTRATIONS MEASURED DURING DISINFECTION OPERATIONS

Ets	N (*)	Durée (min)	Formaldéhyde	Glutaraldéhyde	Ammoniums (***) quaternaires
A	8	11 - 30	0,25 - 0,62	-	< Ld
B	5	8 - 25	-	0,01 - 0,25	< Ld
C	3	10 - 90	-	0,03 - 0,12	< Ld
E	5	15 - 65	0,06 - 0,45	0,01 - 0,07	-

Les concentrations sont exprimées en mg.m⁻³.

(*) La valeur de N donne le nombre de mesures réalisées.

(**) Ld = Limite de détection.

Des prélèvements effectués par essuyage de la chaîne de transport des poulets à la reprise du travail ont confirmé la présence de ces produits. Les phénomènes de dermatose ont cessé rapidement à partir du moment où un rinçage de la chaîne avant la reprise du travail a été instauré.

Conclusion

Les opérations de nettoyage et de désinfection dans l'industrie agro-alimentaire sont très importantes pour la sécurité des consommateurs. Elles doivent être considérées comme une partie intégrante du processus de fabrication. Certains résultats de cette enquête montrent que cette sécurité n'est pas assurée pour les travailleurs chargés du nettoyage. Les entreprises de l'agro-alimentaire font souvent appel à la sous-traitance pour les opérations de nettoyage, afin de diminuer les coûts. Les fortes expositions rencontrées au cours de cette étude ont souvent pour origine un manque de temps imparti aux travaux de nettoyage. Les opérateurs, généralement mal informés sur la nature des produits qu'ils utilisent, ont tendance à augmenter les doses de produit actif afin d'obtenir

une qualité de nettoyage correcte sur un laps de temps plus court.

Les conséquences de l'exposition professionnelle sur la fonction respiratoire des salariés employés en nettoyage et désinfection feront l'objet d'une enquête épidémiologique. L'enquête sera menée sur une cohorte d'environ 200 salariés employés à des tâches de nettoyage et de désinfection. Elle prendra la forme d'un examen médical (généralement sur le lieu de travail), accompagné d'un questionnaire et d'une exploration de la fonction respiratoire. Parallèlement à cette enquête, une détermination de l'exposition aux produits chimiques (composés chlorés, aldéhydes et ammoniums quaternaires) des employés composant la cohorte sera menée. Les expositions mesurées seront ensuite mises en regard des résultats médicaux, de façon à déterminer une éventuelle relation dose-effet liée à l'exposition aux produits de désinfection.

Cette enquête devrait débuter en 2000, le suivi du devenir de la cohorte est envisagé sur une période de trois ou quatre ans.

(1) Threshold Limite Value - Ceilling - valeur dite plafond et ne devant pas être dépassée.

BIBLIOGRAPHIE

1. M.N. BELLON-FONTAINE, O. CERF - Nettoyage et désinfection dans les industries alimentaires. *CDIU-PA*, 1988, 63 p.
2. W. T. SANDERSON, A. WEBER, A. ECHT - Case reports : Epidemic eye and upper respiratory irritation in poultry processing plants. *Annals of Occupational and Environmental Hygiene*, 1995, 10, pp. 43-49.
3. M. HERY, G. HECHT, J.M. GERBER, J.C. GENDRE, G. HUBERT, V. BLACHERE, J. REBUF-FAUD, M. DOROTTE - Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1994, 156, pp. 285-292.
4. G. HECHT, M. HERY, I. SUBRA, S. AUBERT, J.M. GERBER, G. HUBERT, V. OURY, M. DIEUDONNE - Exposition aux chloramines lors du conditionnement des légumes frais prêts à l'emploi. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 173, pp. 381-387.
5. N. MASSIN, A. BOHADANA, P. WILD, J.P. TOA-MAIN, G. HUBERT - Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine*, 1998, 55, pp. 258-263.
6. Formaldéhyde. In : American Conference of Governmental Industrial Hygienists - *Documentation of the Threshold Limit Values*. Cincinnati, ACGIH, 1992.
7. M. HERY, J.M. GERBER, G. HECHT, I. SUBRA, C. POSSOZ, S. AUBERT - Exposure to chloramines in a green salad processing plants. *Annals of Occupational Hygiene*, 1998, 42, pp. 437-451.
8. J.P. GUENIER, P. SIMON, J. DELCOURT, M.F. DIDIERJEAN, C. LEFEVRE, J. MULLER - Air sampling of aldehydes, application to chromatographic determination of formaldehyde and acetaldehyde. *Chromatographia*, 1984, 18, pp. 137-144.
9. F. GAGNAIRE, S. AZIM, P. BONNET, G. HECHT, M. HERY - Pouvoir irritant du trichlorure d'azote chez la souris. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1994, 156, pp. 293-295.
10. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France - *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1999, 174, ND 2098, pp. 59-77.
11. Valeurs limites d'exposition aux substances dangereuses de l'ACGIH aux Etats-Unis et de la commission MAK en Allemagne. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1996, 163, pp. 197-227.
12. Les Maladies Professionnelles. Paris, Comité français d'éducation pour la santé, 1996, 233 p.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part des Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, 3^e trimestre 1999, n° 176 - ND 2109 - 1 200 ex.
N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-0830-6