

# LE POINT DES CONNAISSANCES SUR...

## Chloramines dans les piscines et l'agroalimentaire

### Définition, PRÉVENTION et RÉGLEMENTATION

Le chlore est très largement utilisé pour les opérations de désinfection en raison de ses excellentes propriétés bactéricides, de son faible coût et de la facilité d'emploi de certains de ses dérivés, en particulier l'eau de Javel.

L'INRS a enregistré ces dernières années un nombre important de demandes de travailleurs employés dans des lieux aussi divers que les piscines ou l'industrie agroalimentaire, qui utilisent le chlore et ses dérivés et qui font état le plus souvent d'irritations oculaires et respiratoires.



S. Morillon

Une présence constante des maîtres nageurs à proximité immédiate des bassins.

### RISQUES POUR L'HOMME

Une étude approfondie des circonstances dans lesquelles ces constats étaient enregistrés a conduit à suspecter que la seule présence du chlore ne suffisait pas à expliquer ces troubles. En effet, dans la plupart des cas, le chlore était soit solubilisé dans l'eau avec pour résultat sa transformation en hypochlorite (ou acide hypochloreux selon le pH) ou directement utilisé sous cette forme d'hypochlorite (eau de Javel ou composés assimilés). La tension de vapeur, c'est-à-dire la capacité à se vaporiser dans l'air de l'hypochlorite étant faible, il était a priori difficile de lui associer directement les phénomènes irritatifs enregistrés.

#### ► Une chimie complexe

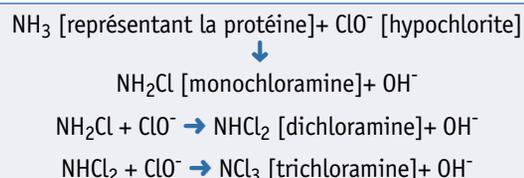
Il a été montré que dans tous les cas il y avait apport de matière azotée sous diverses formes :

- sueur, salive, urine ou autres éléments d'origine humaine dans le cas **des piscines**,
- débris animaux ou végétaux (sang, sève, ...) **dans l'industrie agroalimentaire**.

Ces constats ont conduit à suspecter que les phénomènes d'irritation pouvaient être dus non pas au chlore directement, mais plutôt aux produits de sa réaction avec l'azote contenu dans ces différentes substances et débris, d'origine animale et végétale. Il s'agit d'une chimie très complexe qui voit le chlore dégrader progressivement

des molécules telles que les protéines pour donner naissance à des composés aussi divers que des haloformes (chloroforme, dichlorométhane, etc.), des aldéhydes (en particulier formol) et des chloramines... L'attention a été plus particulièrement attirée par ces **chloramines** qui sont décrites dans la littérature scientifique comme des produits irritants.

La dégradation de ces molécules complexes peut être schématisée sous la forme des réactions successives suivantes :



C'est cette dernière molécule, le **trichlorure d'azote** (ou trichloramine,  $\text{NCl}_3$ ) qui a été suspectée d'être responsable des problèmes d'irritation rencontrés : sa très faible solubilité dans l'eau se traduit par son transfert presque total dans l'atmosphère.

Dans un premier temps une méthode de prélèvement et d'analyse spécifique des chloramines a été mise au point à l'INRS. Elle est basée sur la transformation successive du trichlorure d'azote en hypochlorite en présence de carbonate de sodium, puis sur la réduction de l'hypochlorite en chlorure par le trioxyde de ■■■

■■■ diarsenic. Dans un deuxième temps cette méthode qui permet de doser l'ensemble des chloramines a été modifiée pour effectuer les dosages séparés des chloramines insolubles (trichlorure d'azote) d'une part et des dérivés chlorés solubles d'autre part (essentiellement hypochlorite / acide hypochloreux, monochloramine, dichloramine). La présence du trichlorure d'azote dans l'atmosphère est évidemment liée à son insolubilité dans l'eau, alors que les composés solubles sont mis en suspension sous forme de gouttelettes en raison des phénomènes d'agitation des baignades qui les contiennent.

#### ► Le cas des piscines

Cette méthode de prélèvement et d'analyse a été utilisée dans une vingtaine de piscines pour déterminer les niveaux d'exposition des personnels de surveillance. Les concentrations mesurées sont très variables : inférieures à la limite de détection analytique dans certains cas mais pouvant atteindre des concentrations en trichlorure d'azote voisines de 2 mg par m<sup>3</sup> dans d'autres, alors que les teneurs en chlore actif dans l'eau sont du même ordre dans les deux cas (1 à 2 mg par litre).

Ces mesures et des entretiens avec le personnel de surveillance ont révélé que les symptômes d'irritations oculaire et/ou respiratoire commençaient à apparaître pour des concentrations de chloramines voisines de 0,5 mg par m<sup>3</sup>, ce qui devait être confirmé ultérieurement par des expérimentations sur l'animal et par une étude épidémiologique (voir les travaux de l'INRS ci-après).

Ces essais ont également confirmé qu'en matière de pollution chlorée le **trichlorure d'azote est bien l'espèce largement prédominante dans les atmosphères des halls de piscines**. Concernant les autres polluants (principalement les aldéhydes et les haloformes), les concentrations atmosphériques sont faibles, au moins par rapport aux valeurs d'exposition établies en hygiène du travail.



En règle générale, les niveaux atteints en trichlorure d'azote étaient plus élevés dans les centres ludiques que dans les halls des piscines de type classique. Une température de l'eau plus élevée, un brassage de l'eau produit par des attractions telles que des vagues, des toboggans, des chutes et des jets d'eau constituent autant de paramètres susceptibles de faciliter la libération des chloramines dans l'atmosphère.

#### ► Dans l'agroalimentaire



B. Floret

Lavage des salades.

Pour une conservation de quelques jours dans des conditions optimales, les légumes frais prêts à l'emploi (principalement des salades, mais aussi des carottes, choux, etc.) sont lavés dans une eau légèrement chlorée (30 à 80 mg de chlore par litre d'eau) avant d'être rincés puis conditionnés sous emballage plastique. Comme dans les piscines, des phénomènes d'irritation ressentis par le personnel de ces entreprises ont été rapportés à l'INRS. Il est apparu que la source d'azote était dans ce cas constituée par les déchets végétaux et, en particulier, les protéines de la sève des légumes. Des campagnes de mesure ont montré que les niveaux d'exposition dans cette activité pouvaient être bien supérieurs à ceux mesurés dans les piscines : des expositions en chloramines de 2 à 3 mg par m<sup>3</sup> pour certains postes de travail avec des expositions de courte durée supérieures à 5 mg par m<sup>3</sup>. Les concentrations les plus élevées ont été enregistrées dans les établissements qui pour des raisons économiques pratiquent le recyclage de leur eau de traitement.

Les exigences sans cesse croissantes en matière de sécurité alimentaire laissent penser que ces pratiques de désinfection justement dosée des aliments pourraient se développer dans les années qui viennent.

Ces exigences ne concernent pas seulement les aliments mais aussi les surfaces et les matériels de travail, pour lesquels le chlore, en particulier sous la forme d'alcalins chlorés (produits à base d'eau de Javel additionnés d'agents nettoyants et désinfectants divers), joue un rôle primordial. Sa mise en contact avec des débris végétaux ou animaux se traduit évidemment par la formation de chloramines. Une campagne de mesurage des expositions professionnelles dans huit établissements de la filière agroalimentaire en France (trois abattoirs, deux conserveries, deux usines de production, l'une de poissons fumés, l'autre d'aliments pour animaux domestiques et une cuisine centrale pour collectivités) a montré que les expositions aux dérivés chlorés sont très variables selon les usines et les techniques de travail utilisées. Dans ce secteur des dépassements de la valeur limite d'exposition de 0,5 mg par m<sup>3</sup> du trichlorure d'azote ont été mis en évidence, correspondant généralement à des constats d'irritations.

## Les travaux de l'INRS et ses partenaires

**Pour les piscines** deux études, l'une toxicologique, l'autre épidémiologique, ont été réalisées.

- L'étude toxicologique a été menée sur la base d'un test normalisé appelé test d'Alarie, basé sur le fait que les irritants sensoriels tels que le trichlorure d'azote stimulent les terminaisons nerveuses de la muqueuse nasale et provoquent une sensation de brûlure. Chez l'animal, les irritants respiratoires induisent une diminution de la fréquence respiratoire due à une pause respiratoire réflexe en début d'expiration. Chez la souris, cette diminution de la fréquence respiratoire est fonction de la concentration de l'agent irritant auquel est exposé l'animal. Il est donc possible en exposant des souris à des concentrations connues d'un agent irritant d'établir des courbes effets-concentrations qui permettent de définir la concentration d'agent irritant responsable d'une diminution de 50 % de la fréquence respiratoire. Ces essais réalisés pour le trichlorure d'azote ont ainsi confirmé la valeur limite d'exposition de 0,5 mg par m<sup>3</sup> proposée à la suite des premières mesures. Comparativement aux résultats obtenus avec d'autres produits irritants, **le trichlorure d'azote a été classé dans la catégorie des agents fortement irritants comme le chlore ou le formaldéhyde.**

- L'étude épidémiologique a porté sur une population de 334 maîtres-nageurs employés dans 63 établissements, dont 17 centres ludiques et 46 piscines classiques avec bassins d'apprentissage et de natation. Une estimation systématique de l'exposition de chacun des participants à l'étude était effectuée par mesurage de la concentration en trichlorure d'azote dans l'atmosphère. L'objectif était de comparer ce niveau d'exposition à la prévalence des troubles signalés par les participants : irritations oculaire et respiratoire, bronchite chronique, dyspnée, asthme, etc. Une spirométrie était également effectuée, avant et après administration de doses croissantes de métacholine, afin de mettre en évidence une éventuelle hyper-réactivité bronchique. Les résultats révèlent que seule la prévalence des troubles irritatifs présente une nette corrélation avec le niveau d'exposition au trichlorure d'azote comme le montre très clairement la figure 1. La première valeur limite d'exposition de 0,5 mg par m<sup>3</sup> proposée initialement par l'INRS pourrait être abaissée à 0,3 mg par m<sup>3</sup> à la lumière des résultats de cette étude épidémiologique.

**Dans l'agroalimentaire**, compte tenu des contraintes environnementales et de la ressource limitée en eau, il est probable que les entreprises qui pratiquent le recyclage de l'eau seront de plus en plus nombreuses dans les années à venir. C'est pourquoi l'INRS en association avec plusieurs laboratoires et universités (**INRA d'Avignon, ENSIC de Nancy, Université de Rennes I**), a souhaité étudier dès maintenant les possibilités d'évolution des procédés afin d'éviter qu'une meilleure gestion de la ressource en eau ne se traduise par une dégradation des conditions de travail. Par analogie avec une technique utilisée dans les piscines, c'est finalement la mise en place d'une tour de strippage qui a été retenue dans une usine pratiquant le recyclage complet de l'eau. Les enseignements de cette réalisation, subventionnée par la **CNAMTS** (Caisse Nationale d'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés), dans le cadre de l'aide aux projets innovants en matière d'hygiène et de sécurité, devraient concourir à l'amélioration des conditions de travail dans ce secteur d'activité.

Suite aux publications des travaux de l'INRS consacrés à l'industrie agroalimentaire, dans la revue internationale "The Annals of Occupational Hygiene" en 1994 et 1998, une collaboration s'est engagée avec le **NIOSH** (National Institute for Occupational Safety and Health).

Aux Etats-Unis où les exigences en matière de désinfection sont très élevées, de nombreux aliments font l'objet de traitements analogues à ceux des légumes frais prêts à l'emploi en France. C'est en particulier le cas de la volaille avant congélation. Une campagne de mesures effectuée par le NIOSH dans un abattoir américain de dindes, à laquelle l'INRS a participé en réalisant les analyses des prélèvements de chloramines atmosphériques, a permis d'objectiver les constats du personnel de fabrication : les niveaux d'exposition à certains postes de travail étaient très élevés.

*Tous ces travaux de l'INRS s'inscrivent dans le cadre d'un important programme de recherche relatif à l'exposition aux produits chimiques au cours des opérations de nettoyage et de désinfection dans l'industrie agroalimentaire.*

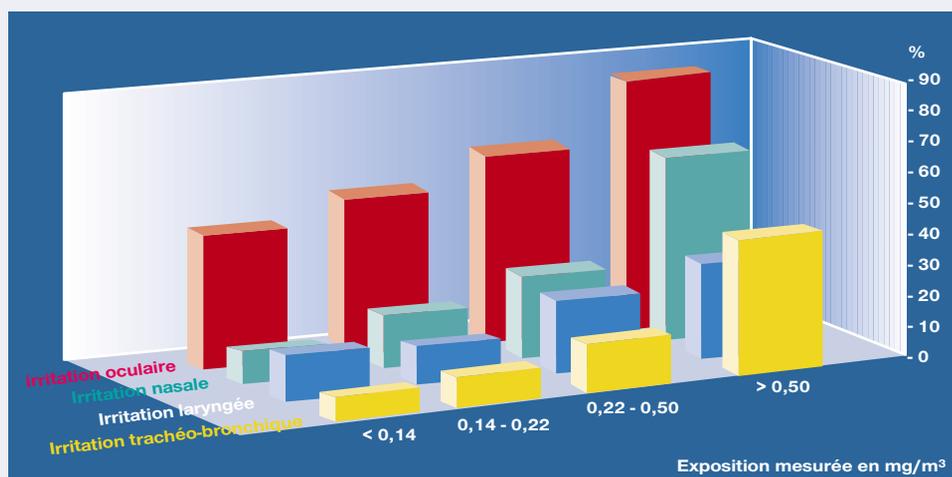


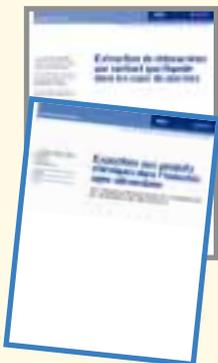
Fig.1 - Prévalence des signes d'irritation selon le niveau d'exposition mesurée. N. Massin - INRS/EE 1997

## COMMENT PROTÉGER LES HOMMES ? QUELLES MESURES DE PRÉVENTION METTRE EN PLACE ?

### Dans les piscines :

La grande volatilité du trichlorure d'azote est une propriété qui est utilisée dans certains établissements pour améliorer la qualité de l'air des halls de piscine. Certains établissements ont prévu dans le bac tampon (réservoir situé dans les parties techniques des piscines et destiné à amortir les variations de niveau des bains en fonction de leur fréquentation) des dispositifs de chute destinés à favoriser le dégazage de l'eau au cours de sa recirculation (nécessaire à son chauffage et à son traitement). Ces dispositifs peuvent dans certains cas prendre la forme plus élaborée d'une colonne de strip-page dans laquelle eau et air circulent à contre-courant. L'INRS a

### Les publications INRS



■ **ND 2117** "Extraction de chloramines par contact gaz/liquide dans les eaux de piscines."

■ **ND 2109** "Expositions aux produits chimiques dans l'industrie agroalimentaire : les risques professionnels lors d'opérations de nettoyage et de désinfection."

■ **ND 2087** "Exposition aux chloramines lors du conditionnement des légumes frais."

■ **ND 1964** "Pouvoir irritant du chlore et du trichlorure d'azote chez la souris."

■ **ND 1963** "Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine."

■ **TS 592** Les risques chimiques du nettoyage. "Travail et sécurité", janvier 2000, p. 20-21.



■ **TS 572** Maîtres nageurs : un taux élevé de signes d'irritations oculaires et respiratoires. "Travail et sécurité", mai 1998, p. 36-39.

## CHLORAMINES dans les piscines et l'agroalimentaire

### La réglementation

#### EN CE QUI CONCERNE LA PROTECTION DES SALARIÉS

EXPOSÉS dans l'industrie agroalimentaire et les piscines s'appliquent notamment les dispositions concernant la prévention du risque chimique des **articles R231 et suivants du Code du travail Titre 2 Chapitre 3, Règles d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail**. Par ailleurs tant en matière de piscines que d'agroalimentaire il existe de nombreuses dispositions réglementaires visant à protéger le public (consommateurs ou utilisateurs).



mené l'expertise de trois de ces installations de piscines en exploitation. Le résultat le plus spectaculaire a été obtenu dans un établissement où une recirculation importante a été mise en place dans le bac tampon : les concentrations mesurées vont de 0,3 à 0,7 mg par m<sup>3</sup> au lieu de 1,3 à 1,7 mg par m<sup>3</sup> en l'absence de tout dégazage.

Ces contacteurs gaz-liquide constituent donc une solution intéressante, peu coûteuse et assez simple à mettre en œuvre. Leur dimensionnement reste néanmoins relativement empirique.

### Dans l'agroalimentaire :

Dans certains établissements où un nettoyage préliminaire poussé à l'eau était effectué, les expositions étaient faibles. La prévention dans ces établissements est d'autant plus importante que l'utilisation de produits chimiques ne se limite pas au chlore et à ses dérivés mais concerne également des produits fortement irritants et/ou allergisants, en particulier des aldéhydes ou des ammoniums quaternaires.

Compte tenu de son efficacité, de son coût modique, de sa facilité d'emploi, on peut supposer que le chlore restera utilisé d'une façon importante dans les années à venir. En matière d'hygiène du travail, des aménagements des procédés ou des postes de travail et la mise en place de bonnes pratiques d'utilisation des produits devraient limiter les risques de cette utilisation. L'INRS envisage de réaliser une étude épidémiologique de morbidité consacrée au personnel du nettoyage dans l'industrie agroalimentaire. Les pratiques professionnelles de ce secteur d'activité seront ainsi étudiées de façon approfondie ce qui conduira à proposer de nouvelles actions de prévention.

#### AUTEURS

Michel HÉRY avec Graziella DORNIER

#### COORDINATION

Martine PUZIN

#### ONT COLLABORÉ À CETTE FICHE

RÉALISATION : F. CAUSSE.

#### CONTACTS

SERVICE PRÉVENTION DE VOTRE CRAM,  
INRS, tél. : 01 40 44 30 00.  
e-mail : hery@inrs.fr  
Date de parution : Septembre 2000