

ÉVALUATION DES EXPOSITIONS À L'ACIDE PERACÉTIQUE LORS D'OPÉRATIONS DE DÉSINFECTION

L'acide peracétique est largement utilisé pour la désinfection à froid des surfaces et des matériels. Son domaine d'utilisation est très large [1]. Son utilisation est fréquente dans l'industrie agroalimentaire (nettoyage en place, désinfection de bouteilles), dans le domaine médical (désinfection d'endoscopes, stérilisation de matériel sous isolateur) pour le blanchiment chimique des pâtes à papier ou pour le traitement des effluents. Suite à la circulaire du Ministère de la Santé de mars 2001 [2], il remplace progressivement le glutaraldéhyde pour la désinfection des matériels thermosensibles.

Au cours des dix dernières années, l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) s'est intéressé aux problèmes posés par l'acide peracétique en termes de risques pour les salariés exposés à cette substance. La démarche entreprise a consisté à développer une méthode de prélèvement et de dosage pour l'acide peracétique et pour le peroxyde d'hydrogène [3] et à définir une valeur limite d'exposition pour l'acide peracétique [4].

Cette étude de l'INRS a initialement été publiée dans la revue Salles propres et maîtrise de la contamination [5]. Article reproduit avec l'aimable autorisation de cette revue.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

PRÉLEVEMENT ET DOSAGE DE L'ACIDE PERACÉTIQUE

L'acide peracétique résulte de la réaction entre l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène selon :



La réaction est équilibrée. On aura donc toujours, dans les atmosphères de travail, un mélange d'acide acétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide peracétique. Le mode de prélèvement retenu doit prendre en compte ce paramètre.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Le peroxyde d'hydrogène (PH) réagit avec le titane (IV) pour former un complexe jaune [6]. Christensen [7] utilise un fritté de verre imprégné de tétrachlorure de titane pour prélever quantitativement le peroxyde d'hydrogène. Il montre que l'utilisation d'un débit de prélèvement supérieur ou égal à 1 L.mn⁻¹ permet d'éviter l'interférence de l'acide peracétique. Cette méthode a été adaptée par l'INRS de manière à être utilisée pour réaliser des prélèvements individuels. L'adaptation consiste à imprégner des filtres en fibres de quartz (Whatman Q-MA diamètre 25 mm) contenus dans un support filtre (Millipore Mo025Ao). Immédiatement après prélèvement, les filtres sont désorbés par percolation

- Acide peracétique
- Désinfection
- Exposition professionnelle
- Prélèvement
- Mesure
- Valeur limite

► Gérard HECHT, Geneviève HUBERT, Isabelle SUBRA,
INRS, département Ingénierie des procédés
► François GAGNAIRE,
INRS, département Polluants et santé
► Michel HÉRY,
INRS, direction scientifique

ASSESSMENT OF EXPOSURE TO PERACETIC ACID DURING DISINFECTION OPERATIONS

Peracetic acid is widely used for cold disinfection of surfaces and equipment. Its range of usage is very extensive. It is frequently used in the food industry (in-situ cleaning, bottle disinfection), in the medical field (endoscope disinfection, equipment sterilisation in isolators), for bleaching paper pulp or for treating effluents. Following a French Ministry of Health circular of March 2001, peracetic acid is gradually replacing glutaraldehyde for disinfecting thermosensitive equipment.

Over the last 10 years, INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) has addressed the problems raised by peracetic acid in terms of risks to employees exposed to this substance. The adopted approach has involved developing a sampling and dosing method for both peracetic acid and hydrogen peroxide and defining a new limit value for peracetic acid.

- Peracetic acid
- Disinfection
- Occupational exposure
- Sampling
- Measurement
- Limit value

d'acide sulfurique (solution molaire) puis analysés par spectrophotométrie à 410 nm.

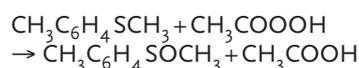
Acide peracétique

En milieu basique, l'acide peracétique (APA) oxyde quantitativement les sulfoxydes organiques en sulfones [8]. La solution retenue pour le prélèvement de l'acide peracétique consiste à imprégner un gel de silice préalablement traité par du carbonate de sodium avec du méthyl-p tolyl sulfoxyde (MTSO). Le gel imprégné est ensuite conditionné dans des tubes de verre (cf. *Figure 1*).

Après prélèvement, les tubes sont désorbés par percolation d'acétonitrile puis analysés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) avec détection UV à 224 nm.

Acide acétique

L'acide acétique ainsi que l'acide peracétique sont prélevés par barbotage dans une solution de méthyl-p tolyl sulfure (MTS) tamponnée [9]. L'acide peracétique est transformé quantitativement en acide acétique selon :



Après prélèvement, la solution est analysée par CLHP (détermination de la concentration en acide peracétique) puis par chromatographie ionique (détermination de la concentration en acide acétique provenant, d'une part, de la décomposition de l'acide peracétique et, d'autre part, de l'acide acétique prélevé). La concentration réelle en acide acétique est obtenue par différence entre la concentration d'acide acétique mesurée et celle d'acide peracétique. Cette manière de procéder ne permet pas de réaliser des prélèvements individuels. Afin de procéder à une estimation complète de l'exposition au poste de travail, il conviendrait de procéder à deux échantillonnages :

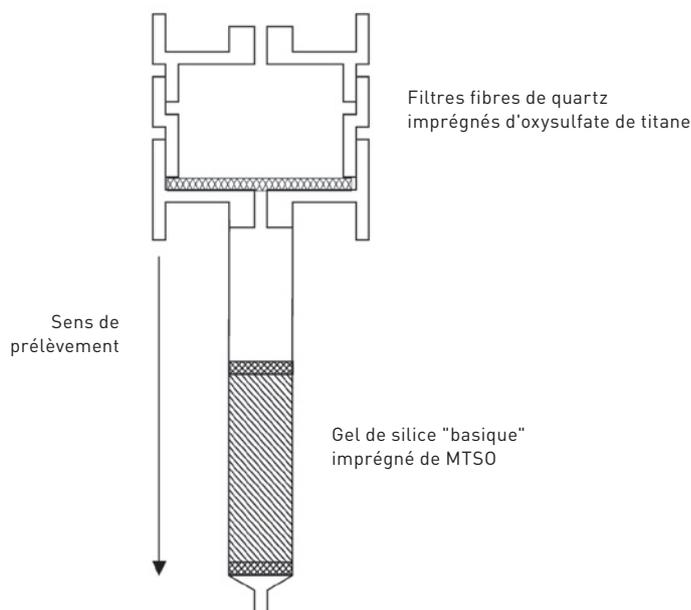
- le premier, selon la méthode décrite sur la *Figure 1*, pour accéder aux concentrations de peroxyde d'hydrogène et d'acide peracétique ;

- le second, sous forme de barbotage, pour obtenir la concentration en acide acétique.

FIGURE 1

Dispositif utilisé pour le prélèvement simultané du peroxyde d'hydrogène et de l'acide peracétique

Device used for simultaneous sampling of peracetic acid and hydrogen peroxide



Cette méthode globale est lourde et coûteuse. Une centaine de prélèvements de ce type a été effectuée dans différents secteurs d'activité. Ils ont été exploités en construisant un indice de pollution (IP) :

$$IP = \frac{C_{APA}}{VLE_{APA}} + \frac{C_{PH}}{VLE_{PH}} + \frac{C_{AA}}{VLE_{AA}}$$

avec : C_{APA} concentration atmosphérique en APA, VLE_{APA} valeur limite d'exposition pour l'APA.

Cet indice est bâti sur le modèle proposé par l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) [10] et permet d'apprécier la contribution individuelle de chaque produit au caractère irritant de l'atmosphère. Cette contribution apparaît sur la *Figure 2* en fonction de l'indice de pollution globale.

Sur cette figure, il est à noter que, quel que soit l'indice de pollution mesuré, la contribution de l'acide acétique ne dépasse jamais 10 % du total. Sa prise en compte complique considérablement l'analyse et ne permet pas de réaliser des prélèvements individuels. Compte tenu de ces contraintes et de sa faible contribution à l'indice de pollution, nous avons décidé de ne pas le prendre en compte. Nous préconisons donc que l'évaluation de l'exposition au poste de travail se fasse en utilisant le

dispositif de prélèvement de la *Figure 1*. Cette position pourrait être revue en cas d'évolution à la baisse de la valeur limite d'exposition (VLE) de l'acide acétique.

VALEURS LIMITES

Les valeurs limites d'exposition du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique en France et aux États-Unis sont regroupées dans le *Tableau I*.

Actuellement, aucun pays n'a adopté de valeur limite pour l'acide peracétique. L'INRS a mené une étude toxicologique afin d'estimer la concentration en dessous de laquelle aucun trouble irritatif respiratoire et/ou oculaire ne se manifestait. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un test normalisé [12]. Le principe de ce test est basé sur le fait que les irritants sensoriels stimulent les terminaisons nerveuses trigéminées de la cornée et de la muqueuse nasale. Cette stimulation induit, chez l'animal, une diminution de la fréquence respiratoire (bradypnée) due à une pause respiratoire réflexe en début d'expiration. Chez la souris, cette bradypnée est fonction de la concentration de l'agent irritant auquel l'animal est exposé. Des courbes effets-concentrations permettent de définir la concentration d'agent irritant responsable d'une diminution de 50 % de la fréquence respiratoire (RD_{50}). Les

FIGURE 2

Contribution de l'acide peracétique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique à l'indice de pollution

Pollution index contributions of peracetic acid, hydrogen peroxide and acetic acid

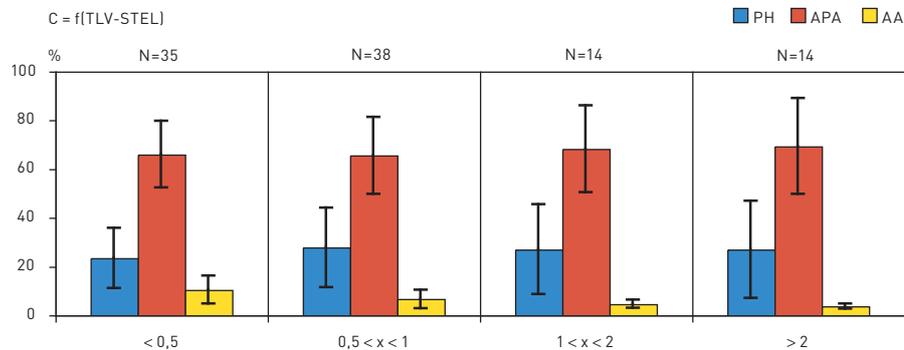


TABLEAU I

Valeurs limites des polluants analysés lors de l'intervention (d'après [10, 11])

Valeurs exprimées en ppm (1 ppm = 1cm³.m⁻³)

Limit values for pollutants analysed during operation (according to [10, 11])

	France		États-Unis	
	VME	VLE	TLV-TWA	TLV-Stel
Peroxyde d'hydrogène	1		1	
Acide peracétique	-	-	-	-
Acide acétique	-	10	10	15

TABLEAU II

Mesures d'exposition à l'acide peracétique et au peroxyde d'hydrogène lors des opérations de stérilisation de matériel

Measurements of peracetic acid and hydrogen peroxide exposure during equipment sterilisation operations

Hôpital	Acide peracétique		Peroxyde d'hydrogène	
	Moyenne (étendue)		Moyenne (étendue)	
A	0,04 [0,02-0,07]		0,11 [0,01-0,24]	
B	0,01 [0,01-0,02]		0,07 [0,01-0,19]	
C	0,03 [<0,01-0,04]		0,05 [<0,01-0,09]	
D	<0,01 [<0,01-<0,01]		<0,01 [<0,01-<0,01]	
E	0,07 [0,03-0,17]		0,50 [0,21-1,24]	

TABLEAU III

Mesures d'exposition à l'acide peracétique et au peroxyde d'hydrogène lors des opérations de vidange ou de remplissage des bacs

Measurements of peracetic acid and hydrogen peroxide exposure during tank emptying or filling operations

Hôpital	Acide peracétique		Peroxyde d'hydrogène	
	Moyenne (étendue)		Moyenne (étendue)	
A	0,03 [0,01-0,07]		0,10 [0,01-0,36]	
B	0,09		0,86	
C	0,03 [0,01-0,07]		0,08 [0,02-0,22]	
D	0,19 [0,01-0,54]		0,06 [0,01-0,31]	

hygiénistes américains préconisent l'établissement d'une valeur limite d'exposition (concentration à ne pas dépasser) à 0,1 RD₅₀ et celui d'une valeur limite de moyenne d'exposition (VME, concentration moyenne sur un poste de travail de 8 heures) à 0,03 RD₅₀ [13]. Une valeur de 5,4 ppm a été trouvée pour la RD₅₀ de l'acide peracétique, ce qui classe ce composé parmi les produits très fortement irritants. L'étude a aussi montré que, lors de l'exposition à un mélange de vapeurs d'acide acétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide peracétique, ce dernier était le principal agent responsable de l'irritation observée. Sur la base de la valeur de la RD₅₀ de l'acide peracétique et des recommandations des hygiénistes américains, l'INRS a proposé une valeur limite d'exposition à court terme (instantanée) de 0,5 ppm et une valeur limite de moyenne d'exposition de 0,2 ppm [4].

MESURES D'EXPOSITION

Les mesures d'exposition reportées dans les tableaux suivants ont été réalisées en milieu hospitalier (stérilisation d'endoscopes, reconstitution de cytotatiques sous isolateur...) et dans des entreprises spécialisées dans l'embouteillage d'eaux aromatisées. Les concentrations reportées sont exprimées en ppm (1 ppm = 1 cm³.m⁻³). Toutes les mesures correspondent à des expositions individuelles. Les hôpitaux ou entreprises sont désignés arbitrairement dans les tableaux par une lettre.

STÉRILISATION D'ENDOSCOPES

La circulaire de la direction de la Santé DGS/5C/DHOS/E2/2001/138 [3] a classé le glutaraldéhyde dans les produits inefficaces contre les agents transmissibles non conventionnels (risque prion) et susceptibles de fixer fortement l'infectiosité résiduelle. L'acide peracétique ayant été classé dans les produits ayant une efficacité partielle, il tend à remplacer le glutaraldéhyde pour la désinfection des matériels.

Les endoscopes sont stérilisés par trempage dans une solution d'acide peracétique. Les *Tableaux II et III* regroupent les résultats de mesures d'exposition réalisées dans cinq hôpitaux pendant des

opérations de stérilisation de matériel et pendant des opérations de vidange ou de remplissage des bacs.

Hormis dans l'hôpital E, les concentrations atmosphériques relevées sont faibles. Cette situation n'a rien de surprenant compte tenu de la courte durée des opérations (comprise entre 5 et 10 minutes). En ce qui concerne cet hôpital, la pollution est due à l'absence de ventilation de la pièce affectée à la stérilisation. Cette pièce est occupée par un lave-endoscopes automatique et deux bacs de désinfection manuelle. La pollution s'accumule dans cette pièce durant la nuit et, pendant les consultations, la salle fait office de volume de dilution de la pollution.

Les opérations de vidange et de remplissage des bacs sont de courte durée (de l'ordre de quelques minutes). En règle générale, les opérations de désinfection sont conduites dans des locaux plutôt exigus. Les bacs de désinfection ne disposent pas, pour la plupart, d'un système de vidange intégré. La vidange est alors réalisée par renversement du bac dans un évier et cette situation peut être à l'origine d'accidents dus à des débordements de produit sur l'opérateur.

RECONSTITUTION DE CYTOSTATIQUES SOUS ISOLATEUR

De nombreux hôpitaux sont équipés d'isolateurs rigides pour la reconstitution de cytostatiques lors des traitements anticancéreux. Un isolateur est composé d'un sas de stérilisation des produits et des matériels, d'une boîte à gants qui constitue le volume de travail et d'un sas de sortie. Les produits et les matériels sont introduits dans le sas et stérilisés par nébulisation d'acide peracétique. Après stérilisation, le sas est purgé à l'air stérile puis les produits sont introduits dans l'espace de travail. À intervalles réguliers, l'ensemble de l'isolateur est stérilisé par nébulisation d'acide peracétique. Les concentrations relevées lors des opérations de reconstitution et lors des phases de stérilisation sont présentées dans les *Tableaux IV et V*.

Les expositions mesurées lors des opérations de reconstitution sont faibles. Elles sont, dans tous les cas, inférieures au dixième de la VLE (valeur proposée par l'INRS) pour l'acide peracétique et

TABLEAU IV

Mesures d'exposition à l'acide peracétique et au peroxyde d'hydrogène pendant les opérations de reconstitution de cytostatiques
Measurements of peracetic acid and hydrogen peroxide exposure during cytostatic reconstruction operations

Hôpital	Acide peracétique	Peroxyde d'hydrogène
	Moyenne (étendue)	Moyenne (étendue)
A	<0,01 (<0,01-<0,01)	0,02 (<0,01-0,03)
C	0,02 (0,01-0,02)	0,03 (0,01-0,04)
D	0,02 (0,01-0,05)	0,02 (0,01-0,05)
E	0,01 (<0,01-0,02)	0,05 (0,01-0,11)
F-1	0,01 (<0,01-0,02)	0,01 (<0,01-0,01)
F-2	0,01 (<0,01-0,02)	0,01 (<0,01-0,01)

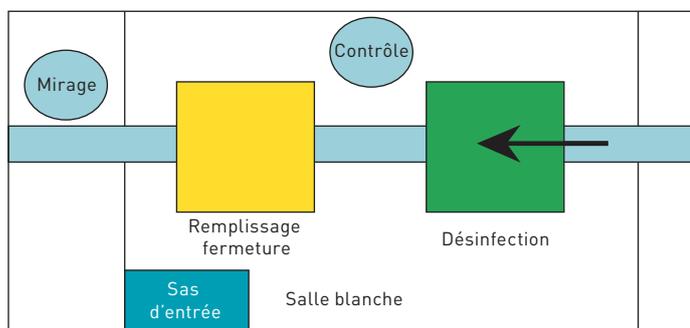
TABLEAU V

Mesures d'exposition à l'acide peracétique et au peroxyde d'hydrogène pendant les opérations de stérilisation de l'isolateur
Measurements of peracetic acid and hydrogen peroxide exposure during isolator sterilisation operations

Hôpital	Acide peracétique	Peroxyde d'hydrogène
	Moyenne (étendue)	Moyenne (étendue)
A	0,05 (0,01-0,13)	0,08 (0,02-0,24)
B	0,02 (0,01-0,07)	0,01 (0,01-0,01)
C	0,06 (0,01-0,17)	0,13 (0,01-0,84)
D	0,12 (0,01-0,18)	0,11 (0,01-0,20)
E	0,26 (0,03-0,84)	0,23 (0,06-1,40)
F-1	0,46 (0,06-2,20)	0,05 (0,01-0,22)
F-2	0,01 (<0,01-0,02)	0,01 (<0,01-0,01)

FIGURE 3

Schéma simplifié d'une chaîne d'embouteillage d'eaux aromatisées
Simplified diagram of aromatised water bottling line



au dixième de la VME pour le peroxyde d'hydrogène.

Les opérations de stérilisation des isolateurs peuvent être responsables d'expositions fortes. C'est notamment le

cas dans les hôpitaux E et F. Ces expositions sont généralement dues à une mauvaise étanchéité du système, non pas de l'isolateur proprement dit mais de l'environnement de l'isolateur (système de nébulisation, raccords, vannes...). Des

mesures d'exposition ont été réalisées dans l'hôpital F avant (F-1) et après (F-2) remise en conformité de l'isolateur. Les résultats sont éloquentes.

EMBOUTEILLAGE D'EAUX AROMATISÉES

Le conditionnement d'eaux aromatisées en bouteilles plastiques nécessite une stérilisation des bouteilles avant remplissage. Un schéma succinct d'une chaîne d'embouteillage est présenté *Figure 3*. Les bouteilles sont généralement extrudées sur place. Elles sont stérilisées avec une solution d'acide peracétique. Elles sont ensuite rincées avec une eau stérile, remplies puis bouchonnées. La salle blanche est maintenue en surpression par rapport au reste de l'atelier. Un employé est affecté en permanence à l'intérieur de cette salle pour contrôler le bon déroulement des opérations et pour pouvoir intervenir rapidement le cas échéant. À l'extérieur de la salle blanche, un employé contrôle le niveau de remplissage des bouteilles (poste de mirage). Les concentrations atmosphériques mesurées au poste de contrôle et au poste de mirage sont présentées respectivement dans les *Tableaux VI et VII*.

Les concentrations atmosphériques relevées dans les usines d'embouteillage sont supérieures à celles rencontrées en milieu hospitalier. Selon les entreprises, elles varient de 0,2 à 2,5 VLE pour l'acide peracétique et de 0,2 à 2,2 VME pour le peroxyde d'hydrogène. Il n'apparaît pas de corrélation entre la concentration en acide peracétique et celle en peroxyde d'hydrogène.

Les concentrations mesurées varient de 0,04 à 0,5 VLE pour l'acide peracétique et de 0,05 à 0,5 VME pour le peroxyde d'hydrogène. Dans l'entreprise C, les concentrations au poste de mirage sont supérieures à celles mesurées dans la salle blanche. Dans ce cas, le système de pressurisation de la salle blanche vient polluer le poste de mirage.

CONCLUSION

Les mesures d'exposition réalisées au cours de ces différentes enquêtes nous ont permis de mieux appréhender les problèmes posés par l'utilisation de l'acide peracétique.

TABLEAU VI

Mesures d'exposition à l'acide peracétique et au peroxyde d'hydrogène à l'intérieur de la salle blanche (poste de contrôle)
Measurements of peracetic acid and hydrogen peroxide exposure in a clean room (control station)

Entreprise	Acide peracétique	Peroxyde d'hydrogène
	Moyenne (étendue)	Moyenne (étendue)
A	0,13 [0,09-0,16]	0,28 [0,25-0,31]
B	0,20 [0,15-0,29]	0,69 [0,59-0,87]
C	0,16 [0,08-0,24]	0,05 [0,02-0,06]
D	0,85 [0,48-1,33]	1,70 [1,24-2,26]

TABLEAU VII

Mesures d'exposition à l'acide peracétique et au peroxyde d'hydrogène à l'extérieur de la salle blanche (poste de mirage)
Measurements of peracetic acid and hydrogen peroxide exposure outside a clean room (visual inspection station)

Entreprise	Acide peracétique	Peroxyde d'hydrogène
	Moyenne (étendue)	Moyenne (étendue)
A	0,02 [0,01-0,02]	0,05 [0,04-0,05]
B	0,09 [0,06-0,12]	0,14 [0,12-0,16]
C	0,28 [0,22-0,34]	0,04 [0,02-0,06]
D	0,21 [0,19-0,22]	0,55 [0,43-0,67]

Les opérations de désinfection d'endoscopes, réalisées dans des salles correctement ventilées, conduisent à des faibles expositions des salariés. Le principal problème réside dans la conception des bacs servant à la désinfection (problème de vidange) et dans la ventilation des locaux. De manière générale, il est recommandé de capter les polluants à la source en utilisant des bacs ou des éviers avec système de captage intégré.

Concernant la reconstitution de cyostatiques sous isolateur, l'utilisation d'acide peracétique n'induit pas d'exposition excessive tant que les matériels sont correctement entretenus et vérifiés. Il est néanmoins rappelé que toutes les opérations de nettoyage ou de manipulation avec de l'acide peracétique ne peuvent être réalisées que dans des locaux équipés d'une ventilation générale avec dispositifs mécaniques d'extraction et apport d'air de compensation (article R 232-5-7 du code du travail)

Selon la conception de la chaîne d'embouteillage, la désinfection de bouteilles peut conduire à de fortes expositions. Là aussi, une ventilation adaptée doit être mise en place afin de remédier à cet état de fait.

Reçu le : 16/04/2007

Accepté le : 02/07/2007

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ECETOC, 2001. Peracetic acid and its equilibrium solutions, *Joint Assessment of Commodity Chemicals (JACC)*, Report n° 40, Brussels.
- [2] Circulaire DGS/5C/DHOS/E 2/2001/138 du 14 mars 2001 relative aux précautions à observer lors de soins en vue de réduire les risques de transmission d'agents transmissibles non conventionnels.
- [3] HECHT G., HÉRY M., HUBERT G. and SUBRA I. – Simultaneous sampling of hydrogen peroxide and peracetic acid in workplace. *Annals of Occupational Hygiene*, 2004, **48**, pp. 715-721.
- [4] GAGNAIRE F., MARIGNAC B., HECHT G. and HÉRY M. – Sensory irritation of acetic acid, hydrogen peroxide, peroxyacetic acid and their mixture in mice. *Annals of Occupational Hygiene*, 2002, **46**, pp. 97-102.
- [5] HECHT G. – Exposition du personnel lors des désinfections à l'acide peroxyacétique. Salles Propres et maîtrise de la contamination, 2006, **44**, pp. 42-47.
- [6] OSHA. Analytical methods manual, 2nd edition, 1990. Method VI-6. Salt Lake City, UT : Occupational Safety and Health Administration.
- [7] CHRISTENSEN C.S., BRODSGAARD S., MORTENSEN P. et al. – Determination of hydrogen peroxide in workplace air : Interferences and method validation. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, **2**, pp. 339-343.
- [8] DI FURIA F., PRATO M., SCORRANO G. et al. – Gas-liquid chromatographic method for the determination of peracids in the presence of large excess of hydrogen peroxide. Part 2 : Determination in alkaline solutions. *The Analyst*, 1988, **113**, pp. 793-795.
- [9] HECHT G., HÉRY M. – Generation of controlled atmospheres for the determination of irritant potency of peroxyacetic acid. *Annals of Occupational Hygiene*, 2002, **46**, pp. 89-96.
- [10] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses de l'ACGIH aux États-Unis et de la Commission MAK en Allemagne - Cahiers de Notes Documentaires, 176, 3^{ème} trimestre 1999, ND 2114, pp. 59-90.
- [11] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France - INRS, 2006, ED 984.
- [12] American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, Standard test method for estimating sensory irritancy of airborne chemicals, In Annual Book of ASTM Standards, Designation E 981-84 (Reapproved 1996), ASTM (1984).
- [13] SCHAPER M. – Development of a database for sensory irritants and its use in establishing occupational exposure limits. *American Industrial Hygiene Association*, 1993, **54**, pp. 488-544.