

Etude de l'exposition des opérateurs au SO₂ lors de la mise en œuvre de la technique de conservation par sulfitage du raisin de table stocké en chambre froide

La conservation par sulfitage du raisin de table se fait par des sachets de métabisulfite de sodium qui libèrent du SO₂. Le service de Prévention des Risques de la MSA Midi-Pyrénées Nord s'est interrogé sur la dangerosité de mise en œuvre de ce procédé et a réalisé des mesures gazeuses à différentes étapes du process. L'objectif de l'étude était de déterminer si les opérateurs de tri et de conditionnement du raisin ou les opérateurs affectés au débâchage des palettes conservées en chambre froide pouvaient être exposés à des teneurs de SO₂ dangereuses pour la santé.

ETAT DES LIEUX DE MISE EN ŒUVRE DE LA TECHNIQUE DE CONSERVATION PAR SULFITAGE DU RAISIN DE TABLE

Pour la conservation du raisin de table, des générateurs ou conservateurs contenant du métabisulfite de sodium (Na₂O₅S₂) sont utilisés sur les exploitations agricoles sous forme de sachets plats en carton. Ils sont positionnés sur le plateau de raisin au moment de la mise en chambre froide pour moyenne ou longue conservation.

Il existe 2 tailles de conservateurs, qui sont conseillées en fonction du poids du raisin dans la caisse. En effet, le métabisulfite de sodium ne peut dépasser 2g/kg de raisin dans le cahier de l'appellation AOP chasselas. Ces 2 tailles sont :

- 36 cm * 20 cm, contenant 6g de métabisulfite de sodium, préconisé pour les caisses de raisin de 12 kg,
- 36 cm * 54 cm, contenant 12g de métabisulfite de sodium, préconisé pour les caisses de raisin de 18 kg.

Certains de ces conservateurs sont classés nocifs (associés à des phrases de risque corrosives pour les yeux). Il est parfois précisé également sur l'étiquette que la vente au client ne pourra s'effectuer qu'à minima 24h après retrait du conservateur en contact avec le raisin.



Conservateur ou générateur posé sur le plateau de raisin pour longue conservation

Ce générateur est conçu pour libérer immédiatement une part du SO₂, puis de manière plus progressive tout au long de la conservation.

Une fois la palette remplie de caisses de raisin avec conservateurs, elle est bâchée (enfermée sous bâche) et mise en chambre froide.

Cette opération, appelée « bâchage », peut être réalisée de différentes manières : soit avec des housses plastiques, soit avec du film plastique qui recouvre la palette. Ces derniers sont en général scotchés à une housse de fond plastique positionnée en bas de la palette.

Au contact de l'humidité, du SO₂ est libéré et le conservateur E223 se dépose sur le raisin.



Palette bâchée par une housse ou un film plastique

LE SO₂, CARACTERISTIQUES TOXICOLOGIQUES :

- Données de la fiche toxicologique n° 41 de l'INRS, 2006

Le SO₂ est un gaz qui présente des dangers à l'état pur. Il est classé **toxique par inhalation et corrosif**.

Ses valeurs limites d'exposition sont de :

- **2 ppm (VME) VME ou VLEP-8h, valeur limite moyenne d'exposition** : concentration moyenne autorisée d'une substance estimée sur la durée d'un poste de 8h. Cette valeur sert de référence,
-> pour protéger les travailleurs des effets à long terme,
-> peut être dépassée sur de courtes durées, sous réserve de ne pas dépasser la VLCT.
- **5 ppm en VLE ou VLCT, valeur limite d'exposition à court terme** : concentration maximale d'un produit chimique à laquelle peut être exposée une personne sur une durée de 15 minutes. Cette valeur sert de référence,
-> pour protéger les travailleurs des effets à court terme.

Le seuil olfactif du SO₂ est de 1 ppm.

Une intoxication aiguë peut produire des lésions irréversibles pour la peau et les yeux. Mais également **« L'exposition aiguë est responsable de troubles respiratoires sévères avec œdème pulmonaire et bronchoconstriction. Une hyperréactivité bronchique non spécifique peut persister longtemps après une exposition aiguë. Les expositions chroniques sont caractérisées par des bronchites et pharyngites chroniques. L'exposition à ce gaz peut également exacerber des affections respiratoires préexistantes. Les données actuelles ne permettent pas de considérer le dioxyde de soufre comme un cancérigène direct chez l'homme »**, extrait de la fiche toxicologique n°41 de l'INRS, 2006.

Les conseils de manipulation, extrait de la fiche toxicologique n°41 de l'INRS de 2006, sont notamment :

- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux.
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants, des lunettes de sécurité et des masques à cartouche de type E.

- Données de Wikipédia (https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tabisulfite_de_sodium), 21/08/2019

Le métabisulfite de sodium libre, lorsque mélangé avec de l'eau du dioxyde de soufre (SO₂), un gaz à odeur âcre désagréable **qui peut également provoquer des difficultés respiratoires chez certaines personnes**. « Pour cette raison, le métabisulfite de sodium est maintenant moins utilisé comparativement à d'autres produits tels que

le peroxyde d'hydrogène qui est de plus en plus populaire pour une stérilisation efficace et inodore. Cependant, le dioxyde de soufre libéré dans l'eau est un agent réducteur fort qui est également très efficace ».

Il est utilisé notamment comme agent de conservation et antioxydant dans les aliments, connu sous le nom de **E223**. « Il peut provoquer des **réactions allergiques** chez les personnes qui sont sensibles aux sulfites, y compris des réactions asthmatiques et l'anaphylaxie^{6,7}.

La dose journalière admissible est jusqu'à 0,7 mg par kg de poids corporel⁹.

Le méta bisulfite de sodium n'a pas d'effets secondaires, il est oxydé dans le foie en sulfate inoffensif et excrété dans l'urine¹⁰ ».

ANALYSE DES MESURES DE SO2 AUX DIFFERENTES ETAPES DU PROCEDE DE CONSERVATION PAR SULFITAGE :

Protocole de mesures et objectif :

Des mesures de SO2 gazeux ont été réalisées, par le service Prévention des Risques Professionnels de la MSA Midi-Pyrénées Nord, à l'aide d'une pompe Draeger et des ampoules de SO2. Elles ont eu lieu entre le 08/09/2017 et le 27/12/2017 sur 4 exploitations du secteur du chasselas de Moissac, ainsi qu'entre le 07/09/2018 et le 29/01/2019 également sur 4 exploitations mais dont 3 étaient différentes à celles de 2017.

Il a été mesuré notamment le taux de SO2 en ambiance de chambre froide, sous bâche et au débâchage, à différentes durées de conservation.

L'objectif était de déterminer si les opérateurs de tri et conditionnement ou les opérateurs affectés au débâchage pouvaient être exposés à des teneurs dangereuses pour la santé.

Résultat des mesures réalisées :

Sur 4 exploitations, il a été relevé la présence de SO2 dans l'atmosphère des chambres froides (de 0 à 1 ppm selon l'étanchéité du bâchage et le nombre de palettes).

Au débâchage des palettes, les opérateurs peuvent être exposés jusqu'à 2 ppm, selon la taille du conservateur et la durée de conservation (mesurée jusqu'à 50 jours uniquement).

Sous la bâche, il a été mesuré, sur 7 exploitations, entre 0 et 8 ppm de SO2, des émissions potentiellement dangereuses si un salariés venait à débâcher mais sans que la VLCT ne puisse être dépassée. En effet, nous considérons que les opérateurs sont à 50 cm de la palette, que le gaz est volatil et que les concentrations mesurées au débâchage sont au maximum de 2 ppm.

Des mesures, on peut également observer que la teneur en SO2 sous bâche devient inférieure à 5 ppm (VLCT) :

- au-delà de 10 jours de frigo, pour les conservateurs de grande taille (36*54),
- au-delà de 7 jours de frigo, pour les conservateurs de petite taille (36*20).

En conclusion, une vigilance s'impose donc auprès des opérateurs qui débâchent.

A noter que :

- 30 min après la pose du conservateur, on mesure déjà une émission de 1 ppm de SO2.
- pour les 2 types de conservateurs, des pics d'émission puis des baisses sont observées successivement ce qui laisse interpréter que la décroissance d'émission de SO2 n'est pas linéaire au fil du temps.
- une mesure est à 7 ppm pour 40 jours de conservation avec un 36*54, la seule ayant une valeur si importante à ce délai. Nous faisons le choix de ne pas la considérer, résultant probablement d'une erreur de mesure. Il conviendrait de tout de même de vérifier cette hypothèse.

Le stockage des déchets de conservateurs peut émaner du SO2. Il a été mesuré à 1 ppm.

De même que le stockage des conservateurs non encore utilisés. En effet, il a été mesuré une émanation de 3 ppm de SO2 sous le plastique d'emballage d'un paquet de conservateur 36*20, de l'année précédente. Ceci met en évidence un potentiel de légère exposition (cutanée et respiratoire) pour l'opérateur qui venait à bâcher.

PROCEDURE DE CONSERVATION PAR SULFITAGE RECOMMANDEE :

De l'analyse des mesures, un groupe de travail composé de techniciens viticoles en raisin de table, Médecins du Travail et Conseiller en Prévention des Risques Professionnels de la MSA a défini la procédure suivante de conservation du raisin de table par sulfitage. Celle-ci a pour vocation de protéger les travailleurs en même temps que de les informer du risque substantiel.

- Positionner le générateur ou conservateur et bâcher la palette, dans la chambre froide avec, de préférence, des **gants en enduit en nitrile** (afin d'éviter une exposition manu portée vers les yeux notamment). Ce lieu n'étant pas ventilé mais la teneur en SO₂ dégagée étant encore faible (sauf évaluation contraire de l'employeur fonction du nombre de palettes en conservation), il n'est pas nécessaire de porter un masque à cartouches de type E.
- Débâcher la palette dans **un endroit ventilé à l'écart de présence humaine immédiate** (éviter la salle de triage/conditionnement). Porter des **gants enduits nitriles**. Laisser la **palette s'aérer** avant d'ôter les générateurs.
 - si < 10 jours de conservation (mais conseillé 15 jours), ne pas débâcher plus de 15min d'affilé, ni sur un total de 2h cumulé dans la journée (afin de ne pas dépasser une exposition aux valeurs limites)
- Pour enlever le conservateur, garder les **gants enduits nitriles**.
- Au ciselage du raisin ayant subi une conservation, **se laver les mains au minimum après le travail** et de manière efficace pour enlever les résidus (penser au-dessous des ongles pour éviter de manu porter vers les yeux). **Eviter de consommer les raisins qui viennent d'être débâchés, et ce pendant 24h.**
- Stocker les paquets de générateurs neufs ainsi que leur déchet de préférence **à l'extérieur** de l'atelier de conditionnement, dans un **endroit ventilé**.

Pour les personnes réalisant ces opérations et ayant des affections respiratoires préexistantes (asthmatiques, personnes ayant une bronchite chronique, un emphysème, un seul poumon ou gros fumeur avec pathologie...), une visite avec le Médecin du Travail est conseillée afin d'analyser l'exposition réelle et de déterminer les moyens de prévention appropriés.

CONCLUSION

Cette étude met en évidence que les opérateurs de tri et conditionnement ou les opérateurs affectés au débâchage de palettes de raisin de table ayant subi une conservation par sulfitage ne sont généralement pas exposés à des teneurs de SO₂ dangereuses pour la santé.

En effet, les concentrations de SO₂ mesurées à différentes phases du process restent globalement en deçà des valeurs réglementaires bien qu'il ne faille pas négliger le fait qu'elles puissent être importantes sous bâche. De la prudence s'impose donc à la mise en œuvre de ce procédé de conservation par sulfitage imposant que les taches soient réalisées en milieu en milieu aéré et avec le port de gants pour éviter que des résidus de SO₂ ne soient manu portés notamment vers les yeux et les muqueuses.

Une affiche informative a été réalisée par le groupe de travail et communiquée aux professionnels.

** Participants à l'élaboration du document : techniciens viticoles (GA, KG et MP), Dr Bernard Lafon – Médecin de Travail MSA MPN, Valérie FURLAN – conseillère en Prévention des Risques Professionnels MSA MPN, Gérard BERNADAC, Médecin du Travail conseiller national en charge du risque chimique.*

RESULTAT DES MESURES

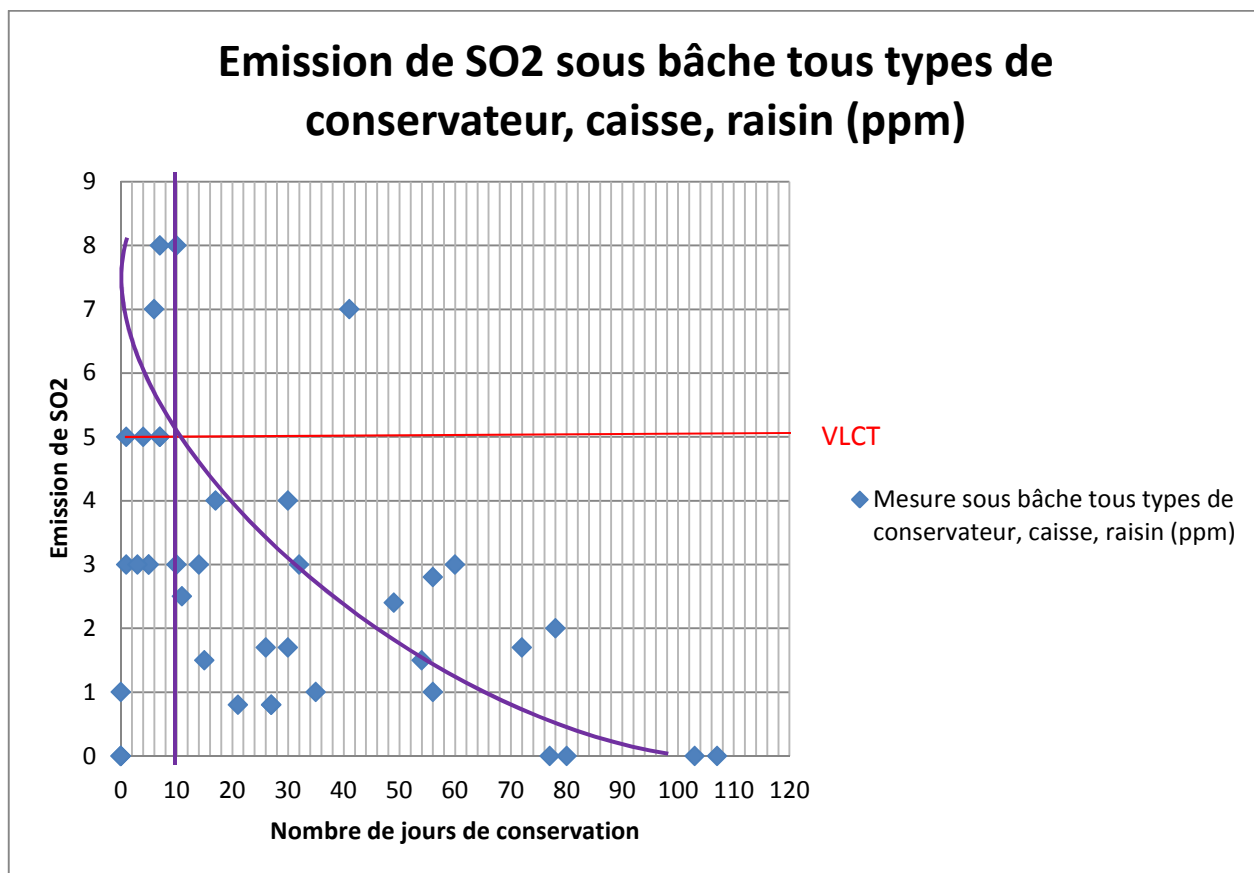
Teneur en SO2 dans la chambre froide (ambiance générale) sur différentes exploitations

Mesures de 2017, 4 exploitations

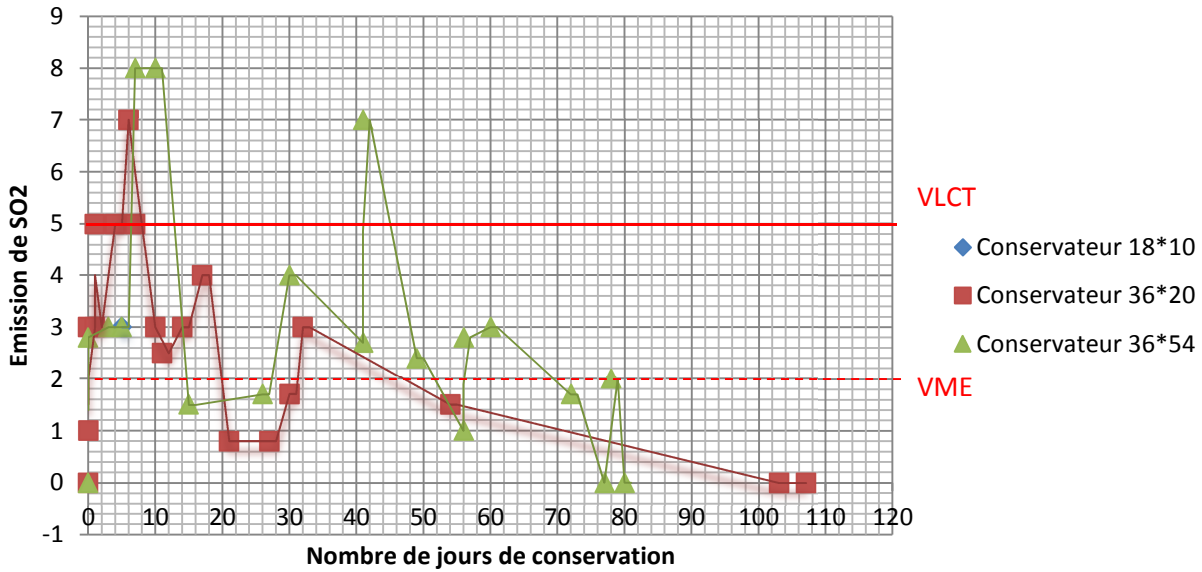
Nb palettes dans la chambre froide	Teneur en SO2 (ppm)	durée du bâchage
2,5	0,5 ppm	6 jours
21	0,5 ppm	5 jours
48	1 ppm	15 jours
48	0,5 ppm	36 jours
90	0 ppm	45 jours

Teneur en SO2 sous bâche selon la durée de conservation, toutes exploitations

Mesures de 2017 et 2018, 7 exploitations



Emission de SO2 par taille de conservateur



Emission de SO2 par variété de raisin et taille de conservateur

