

Application d'acide oxalique par évaporation – ce procédé est-il sans risque pour les utilisateurs?

Etude sur les procédés d'évaporation et de pulvérisation de l'acide oxalique dans les colonies

**Thomas Gump^{1,2}, Klaus Drysch¹, Mahmoud Radjaipour¹
et Peter C. Dartsch³**

¹ Institut pour le travail et la médecine sociale, université de Tübingen

² Bezirksklinikum Ansbach, Ansbach

³ Dartsch Scientific GmbH, Horb a.N.

Adresse

Prof. Dr. rer. nat. Peter C. Dartsch, Dartsch Scientific GmbH, Tauchsteinweg 5,
D-72160 Horb am Neckar, E-Mail: info@dartsch-scientific.com

Résumé

L'application d'acide oxalique par évaporation et pulvérisation (sprayage) dans le traitement de la varroatose est une méthode très efficace et que, par ailleurs, les abeilles supportent très bien. Néanmoins, les apiculteurs-trices émettent des inquiétudes quant à la sécurité des utilisateurs-trices, en particulier en ce qui concerne le procédé par évaporation. Jusqu'à aujourd'hui, aucune investigation n'avait été effectuée à ce sujet. La présente étude montre que les concentrations d'acide oxalique relevées dans l'air sur le lieu de travail sont de loin en dessous de la valeur limite prescrite, et ceci pour les deux procédés. Autrement dit, dans le cas d'une application correcte, il n'y a aucun risque pour la santé des apiculteurs-trices.

À l'institut pour le travail et la médecine sociale de l'université de Tübingen, une équipe de chercheurs a étudié pour la première fois les éventuels risques pour la santé que peut représenter l'application par évaporation ou par pulvérisation de l'acide oxalique. Vingt apiculteurs du sud de l'Allemagne ont participé à cette étude en octobre 2001. Pendant les traitements à l'acide oxalique, des échantillons d'air ont été prélevés à proximité de la bouche des apiculteurs-trices. Ces échantillons ont été ensuite analysés dans un laboratoire et leur teneur en acide oxalique a été déterminée. Les résultats obtenus ont été comparés avec la concentration maximale admissible aux postes de travail (valeur CMA) prescrite pour l'acide oxalique sur le lieu de travail. Le Règlement technique pour les substances dangereuses TRGS 900 (Technische Regel für Gefahrstoffe) du Ministère fédéral allemand pour le travail et les affaires sociales limite la concentration maximale de l'acide oxalique dans l'air sur le lieu de travail à 1,0 mg/m³ [4].

La substance en cause

L'acide oxalique est un acide organique très répandu dans la nature. Nous en ingérons quotidiennement par le biais de la nourriture, en particulier en consommant des légumes comme les épinards, les bettes, la rhubarbe et l'oseille qui en contiennent des quantités allant jusqu'à 6,5 g par kg [6]. On le trouve aussi dans l'organisme humain sous la forme de produits de dégradation de la vitamine C et de la glycine (acide aminé). Or, s'il est ingéré en grande quantité, l'acide oxalique peut être toxique pour l'homme. Il peut en particulier provoquer une lésion des reins par la formation de calculs rénaux [5]. C'est pourquoi, il est indispensable de prescrire une valeur limite destinée à protéger la santé des personnes travaillant avec de l'acide oxalique. Si une valeur a dû être prescrite pour cet acide, c'est en raison de sa fréquente utilisation dans l'industrie textile pour le blanchiment de la

laine, en menuiserie comme agent de blanchiment et dans la coiffure en tant qu'additif cosmétique pour les cheveux [1]. Il faut relever par ailleurs que le TRGS 900 recommande également une valeur CMA pour l'acide formique, très utilisé dans le traitement de la varroatose, valeur dont le respect n'a jamais été vérifié jusqu'à aujourd'hui en apiculture [4].

20 apiculteurs-trices ont effectué 244 traitements à l'acide oxalique

En octobre 2001, dans le cadre de la présente étude, 20 apiculteurs ont effectué des traitements à l'acide oxalique en compagnie de chercheurs. Dix apiculteurs ont utilisé l'évaporateur Varrox®, produit par la société Andermatt Biocontrol SA, conformément aux instructions d'utilisation annexées à l'appareil. Les ruches à un corps ont été traitées avec 1 g d'acide oxalique, celles à deux corps avec 2 g d'acide oxalique [11]. Dix autres apiculteurs ont appliqué le procédé par pulvérisation (sprayage) d'une solution à 3 % d'acide oxalique, méthode qui a fait ses preuves [10]. Chaque apiculteur a traité 10 à 21 colonies (total des colonies traitées: 244). Les apiculteurs ont eu besoin pour les traitements d'environ 100 minutes (8 minutes par colonie) avec le traitement par évaporation et en moyenne 111 minutes (9 minutes par colonie) pour le procédé par pulvérisation. Pendant toute la durée du travail, l'appareil de prélèvement des échantillons a filtré des particules d'acide oxalique en suspension dans l'air de la zone de travail.

Méthode d'analyse

Afin de pouvoir comparer les valeurs de mesure avec une valeur CMA, la méthode de prélèvement des échantillons doit satisfaire à certaines exigences fixées dans le TRGS 402 du Ministère fédéral allemand du travail et des affaires sociales [3]. Dans le cas de l'acide oxalique, il faut prélever lors de la prise d'échantillons toutes les particules en suspension dans l'air qu'une personne normale respirerait sur le lieu où elle se tient sans masque de protection respiratoire. Ces fractions de particule inspirables sont définies dans les courbes de discrimination de la norme DIN EN 401 [7]. Dans la présente étude, nous avons utilisé des méthodes standard afin de garantir la conformité à la DIN EN 401. L'appareil de prélèvement des échantillons a été développé par le « Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitssicherheit (BIA) ». Les particules d'acide oxalique ont été séparées de l'air au moyen d'une méthode d'analyse mise au point par l'Occupational Safety and Health Administration (OSHA, USA) au moyen d'un filtre en cellulose estérifiée (dimension des pores 0,8 μm) [9]. Les membranes filtrantes ont été placées dans la tête de l'appareil de prélèvement. Celle-ci a été reliée à une pompe de prélèvement de l'air à flux constant de même qu'à un appareil de mesure volumétrique (fig. 3). Fixée

sur un support, la tête de l'appareil de prélèvement a été placée aussi près que possible du lieu où se forme l'aérosol d'acide oxalique, sans pour autant déranger l'apiculteur dans ses travaux: dans le cas du procédé par évaporation, à une distance de 1 m et légèrement au-dessus du trou de vol par lequel l'évaporateur Varrox® a été introduit dans la colonie (fig. 5 et 6); dans le cas du procédé par pulvérisation, à une distance de 1 m du lieu de pulvérisation, environ à hauteur d'épaule de l'apiculteur (fig. 4). Au terme du prélèvement des échantillons, les filtres contenant l'acide oxalique ont été portés au laboratoire de l'institut du travail et de médecine sociale de l'université de Tübingen, où ils ont été analysés. L'acide oxalique a été extrait du filtre au moyen d'eau bi-distillée et mesuré avec une méthode éprouvée au moyen d'une chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) [8].

Résultat: l'ensemble des mesures se situe en dessous de la valeur limite

L'évaluation des mesures a donné un résultat sans équivoque: chez aucun des 20 participants, la valeur limite de $1,0 \text{ mg/m}^3$ n'a été atteinte (tableau 1); les valeurs relevées n'atteignaient même pas la moitié de cette limite. Dans le cas du procédé par évaporation, la valeur moyenne des dix mesure se situait à $0,23 \text{ mg/m}^3$ et pour la pulvérisation à $0,22 \text{ mg/m}^3$. Aucune différence significative n'a été constatée entre les deux procédés (fig. 1). Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces résultats, il faut donner une brève définition des valeurs CMA: celles-ci sont définies de sorte qu'il ne soit porté aucun préjudice à la santé d'une personne travaillant huit heures par jour, sa vie durant, sur un lieu de travail où la concentration dans l'air de la substance en cause ne dépasse pas la valeur limite fixée [4]. Selon cette définition, un apiculteur-trice devrait donc théoriquement pouvoir travailler toute l'année, 40 heures par semaine à son rucher et traiter ses ruche à l'acide oxalique, sans pour autant mettre sa santé en danger.

Signification des résultats pour la pratique apicole

Avec les méthodes d'évaporation et de pulvérisation de l'acide oxalique, les apiculteurs-trices ont à leur disposition des traitements dont l'efficacité dans la lutte contre la varroatose a été prouvée et, qui plus est, sont bien supportés par les abeilles [11]. Néanmoins, des inquiétudes sont émises, en particulier au sujet du procédé par évaporation, selon lesquelles ces procédés pourraient mettre en danger la santé des utilisateurs-trices. C'est pourquoi certains scientifiques très prudents déconseillent d'utiliser ces méthodes ou recommandent des mesures de protection, comme le port d'un équipement de protection ABC, qui – il faut le mention-

ner - rend les travaux à la ruche impraticables. Notre étude écarte désormais toutes les réserves émises vis-à-vis des deux procédés quant aux risques éventuels pour la santé, à condition toutefois qu'ils soient appliqués conformément aux instructions d'utilisation.

Quels sont les risques résiduels?

Lors de l'évaluation des risques, il faut faire la distinction entre un effet dit systémique et une irritation locale. Systémique signifie que l'acide oxalique pénètre dans la circulation sanguine et peut ainsi aller jusqu'aux reins, provoquant éventuellement à cet endroit une lésion par la formation de calculs rénaux. Cet effet indirect, qui ne se perçoit pas immédiatement, distingue l'acide oxalique des autres acides organiques, tel l'acide formique ou l'acide lactique, et est à l'origine du scepticisme émis par certains scientifiques qui craignent pour la sécurité des utilisateurs-trices. Mais, en respectant la valeur CMA, l'apiculteur-trice est protégé contre de tels effets. Les résultats de la présente étude montrent qu'un effet systémique de l'acide oxalique chez les apiculteurs-trices est plus qu'improbable dans le cas des deux procédés, même sans mesures de protection spéciales, comme le port d'un masque de protection des voies respiratoires.

Mesures de protection recommandées

En d'autres termes, l'apiculteur-trice ne doit se protéger que contre une éventuelle irritation locale causée au contact de l'acide oxalique, à l'instar de l'application d'acide formique ou d'acide lactique. Une irritation locale signifie qu'en cas de contact de la peau ou des muqueuses avec de l'acide oxalique, une irritation apparaît immédiatement à cet endroit. Aussi faut-il éviter tout contact direct de l'acide oxalique avec la peau en portant des gants imperméables et résistants aux acides. Il est également recommandé de porter des lunettes de protection pour éviter le contact direct de particules d'acide oxalique avec la muqueuse des yeux. En outre, l'apiculteur doit se protéger contre des irritations des voies respiratoires provoquées par des concentrations, certes de courte durée, mais très élevées d'acide oxalique présent dans l'air ambiant. Il est donc judicieux de porter un masque de protection des voies respiratoires. La société Andermatt Biocontrol SA, fabricant de l'évaporateur Varrox®, recommande comme mesure de précaution un masque de protection de la qualité „FFP3 SL“. Selon la norme européenne EN 149, celui-ci protège contre les particules solides et liquides dans des concentrations 50 fois supérieures à la valeur CMA. Les résultats de la présente étude attestent cependant qu'un masque de protection de la qualité „FFP2 SL“ est entièrement suffisant, car celui-ci protège contre les particules solides et liquides dans des concentra-

tions 10 fois supérieures à la valeur CMA. De telles concentrations, même de courte durée, ne sont jamais atteintes. La plupart des 20 participants ont utilisé les masques de protection „FFP3 SL“ mis à disposition; d'autres ont utilisé leur propre masque de protection de diverses qualités. Cette mesure de protection n'a pas eu de grande influence sur les résultats de mesures (voir méthodes d'analyse). Aucun des participants ou des personnes non protégés se tenant à proximité n'a constaté, pendant ou après les traitements à l'acide oxalique, des irritations de la muqueuse, de toux irritative ni de larmes dans les yeux. Ils n'ont pas non plus senti d'odeurs d'acide incommodantes.

La forme des particules d'acide oxalique peut-elle provoquer des lésions?

Avec le procédé par pulvérisation, l'acide oxalique se diffuse dans l'air ambiant sous la forme de brouillard. Dans le procédé par évaporation par contre, il se comporte de façon un peu plus complexe: lors de ce phénomène, un aérosol se forme par sublimation d'acide oxalique dihydraté; cet aérosol se lie en partie à des particules liquides (brouillard) ou à des particules solides (poussières) en suspension dans l'air. Puis, il se précipite, par exemple dans la ruche, et c'est à ce moment-là que des cristaux d'acide oxalique se forment. Ceux-ci peuvent avoir des formes bizarres sous le microscope. Les spécialistes se sont donc demandé si ce n'était pas éventuellement la forme de ces cristaux qui étaient plus dangereuse pour les apiculteurs que l'acide oxalique dilué. Cette hypothèse peut désormais être écartée, car les cristaux d'acide oxalique ne sont pas stables dans un milieu aqueux. L'acide oxalique est si soluble dans l'eau (102 g/l à 20 C°) que les cristaux se mettent en solution lorsqu'ils entrent en contact avec la peau ou des muqueuses. Aussi est-il exclu que la peau, les muqueuses ou même les abeilles soient blessées par la forme des cristaux ou irrités de façon mécanique par ceux-ci.

Importance de l'aération sur le lieu de travail

Dans le cadre de notre étude, les traitements à l'acide oxalique ont été appliqués principalement à ciel ouvert, ce qui assure une aération suffisante sur le lieu de travail. Néanmoins, cinq des vingt apiculteurs ont traité leurs colonies en partie dans un rucher pavillon où l'aération n'était pas optimale (4 avec le procédé par pulvérisation, un avec le procédé par évaporation). Bien que les valeurs fussent pour ces apiculteurs loin en dessous de la valeur limite, les résultats de mesures se sont avérés significativement plus élevés que pour les apiculteurs ayant travaillé exclusivement à l'extérieur. La valeur moyenne de ces cinq mesures se situait à 0,30 mg/m³ (fig. 2). Ces résultats montrent ainsi que les apiculteurs peuvent par

une aération suffisante encore mieux se protéger sur le lieu de travail. Aucun des 20 apiculteurs n'a effectué les traitements uniquement à l'intérieur, de sorte que la présente étude n'est pas représentative de ce point de vue-là. L'évaporation de l'acide oxalique à l'intérieur du rucher devrait cependant représenter une exception, l'évaporateur Varrox® étant généralement introduit par le trou de vol, donc de l'extérieur.

Influence du lieu de séjour de l'apiculteur

Lors du procédé par évaporation, il y a des temps morts pendant lesquels l'apiculteur-trice peut s'éloigner du rucher. De cette façon, il lui est possible d'éviter les aérosols d'acide oxalique. Au cours de nos essais, nous avons récolté d'autres données qui ne figurent pas ici, mais qui attestent que les apiculteurs sont beaucoup moins exposés aux aérosols d'acide oxalique s'ils s'éloignent de la ruche pendant l'évaporation.

Perspectives

Dans le cadre de cet essai, d'autres échantillons ont été prélevés, dont l'évaluation n'est pas encore terminée. Nous pensons tirer de ce matériel des informations supplémentaires au sujet de la sécurité des utilisateurs-trices. Les résultats seront publiés dans la presse spécialisée en temps voulu.

Traduction : E. Fasnacht (FAM)

Littérature

- [1] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (2002): GESTIS-Stoffdatenbank (<http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>).
- [2] Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (1997a): TRGS 901: Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz. BArbBl. (4), 42-53. Zuletzt geändert BArbBl. 4/2001.
- [3] Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (1997b): TRGS 402: Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. BArbBl. (11), 27-33.
- [4] Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (2000): TRGS 900: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz. BArbBl. (10), 34-63. Zuletzt geändert BArbBl. 3/2002.
- [5] von Burg, R. (1994): Toxicology update: Oxalic acid and sodium oxalate. *J. Appl. Toxicol.* 14 (3), 233-237.
- [6] Ciba-Geigy AG (1977): Wissenschaftliche Tabellen Geigy: Teilband Körperflüssigkeiten. 8. Aufl., Ciba-Geigy, Basel.
- [7] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2002): MAK- und BAT-Werte-Liste 2002: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. In: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Mitteilung 38. Wiley-VCH, Weinheim
- [8] Khaskhali, M. H., Bhangar, M. I., Khand, F. D. (1996): Simultaneous determination of oxalic and citric acids in urine by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B* 675, 147-151.
- [9] Occupational Safety and Health Administration (1993): Chemical sampling information: Oxalic acid (http://www.osha-slc.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_259000.html).
- [10] Radetzki, T. (1994): Oxalsäure, eine weitere organische Säure zur Varroabehandlung. *Allg. Dtsch. Imkerztg.* 28 (12), 11-15.
- [11] Radetzki, T., Bärmann M. (2001): Verdampfungsverfahren mit Oxalsäure, Feldversuch mit 1509 Völkern. *Allg. Dtsch. Imkerztg.* 35 (9), 20-23

Tab. 1: Concentrations d'acide oxalique dans l'air sur le lieu de travail [mg/m^3] des vingt apiculteurs participant à l'étude. Les valeurs inscrites en rouge correspondent aux traitements à l'acide oxalique qui ont été effectués en partie à l'intérieur.

Apiculteur	Applic. par évaporation	Applic. par pulvérisation
1	0,05	0,23
2	0,01	0,25
3	0,36	0,39
4	0,09	0,22
5	0,04	0,04
6	0,35	0,41
7	0,34	0,10
8	0,23	0,12
9	0,12	0,25
10	0,12	0,07

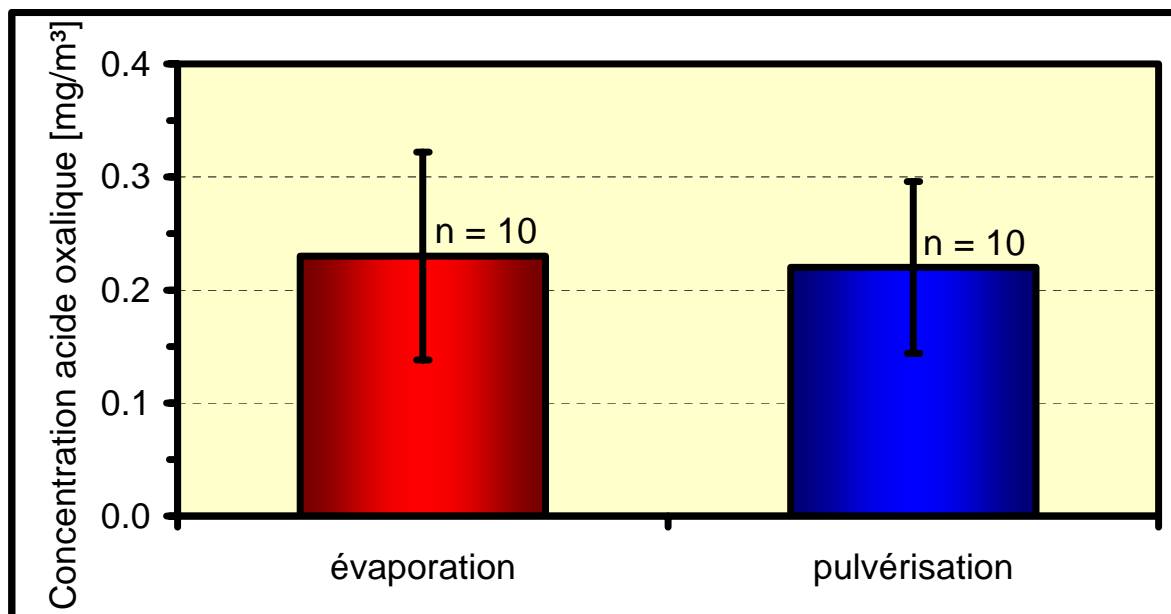


Fig. 1: Les valeurs moyennes des concentrations d'acide oxalique mesurées dans l'air pour l'évaporation et la pulvérisation sont resp. de 0.23 et 0.22 mg/m³. Le nombre de mesures indépendantes est indiqué par «n». A titre de comparaison, la valeur CMA valable pour l'acide oxalique se situe à 1,0 mg/m³.

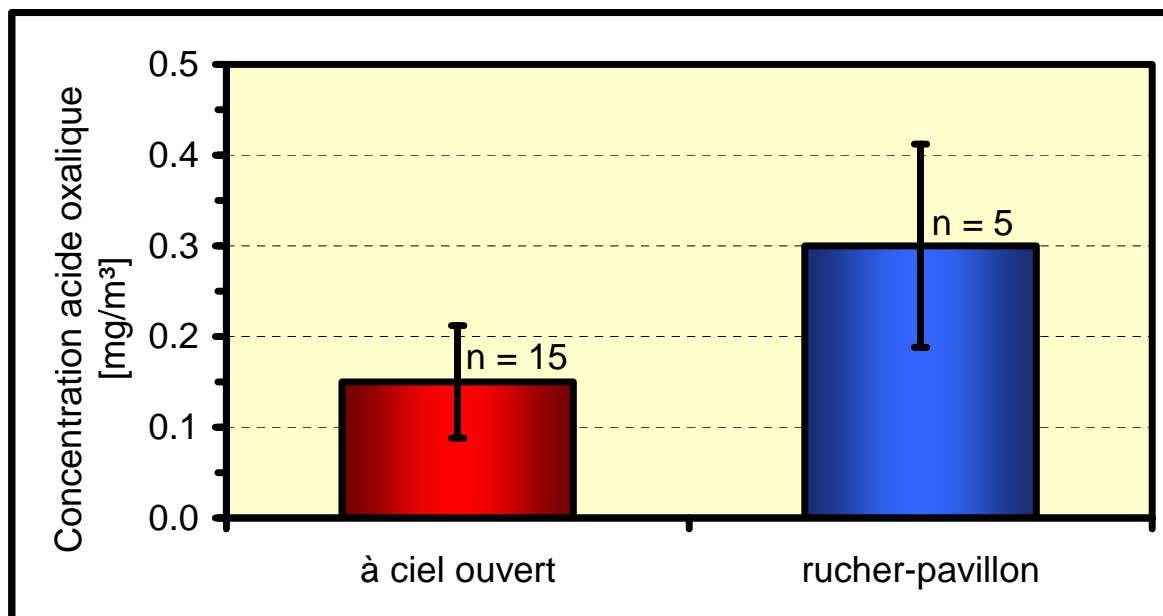


Fig. 2: Les valeurs moyennes des concentrations d'acide oxalique mesurées dans l'air du groupe ayant travaillé «à ciel ouvert» et de celui ayant travaillé dans un rucher-pavillon (apiculteurs qui ont effectué une partie de leurs traitements à l'intérieur du rucher) sont resp. de 0.15 et 0.30 mg/m³. Le nombre des mesures indépendantes est indiqué par «n». A titre de comparaison, la valeur CMA valable pour l'acide oxalique se situe à 1,0 mg/m³.



Fig. 3: Aperçu de l'appareillage de mesure.



Fig. 4: Les têtes de prélèvement des échantillons sont placées, au moyen de supports, à côté du lieu de travail de l'apiculteur en train de pulvériser (sprayer) un cadre avec une solution d'acide oxalique.



Fig. 5: L'appareil de prélèvement des échantillons est placé devant une ruche. L'évaporateur d'acide oxalique a été introduit dans le trou de vol de celle-ci et le processus d'évaporation est en cours. Se tenant à quelque distance de la ruche, l'apiculteur observe le déroulement du traitement.



Fig. 6: L'apiculteur introduit l'évaporateur Varroax® dans le trou de vol. Devant celui-ci, on aperçoit la tête de l'appareil de prélèvement des échantillons sur son support. À droite, pompe de prélèvement de l'air et appareil de mesure volumétrique.