

Substances prioritaires : les rejets de blanchisserie

L'objectif de suppression des substances dangereuses et de la réduction des substances prioritaires dans l'eau est un sujet qui préoccupe les professionnels de la blanchisserie depuis près de 8 ans. e.t.n. faisait déjà le point sur ce sujet, dans ses numéros 256 et 281, au travers d'une étude menée précédemment, et aussi sur certains aspects réglementaires. Les Agences de l'eau avaient en effet demandé aux professionnels de mener des investigations quant aux substances prioritaires présentes dans les eaux de rejet et à leurs origines possibles.



Avec leur soutien, le secteur de la blanchisserie industrielle avait réalisé une première étude, en collaboration avec le CTTN, visant à évaluer l'influence des textiles traités en blanchisserie sur la présence de telles substances dans les rejets.

Ensuite, toujours avec le soutien des Agences de l'eau, le CTTN et l'URBH ont conduit ensemble d'autres recherches, dans le secteur de la blanchisserie hospitalière, en partant d'autres hypothèses de provenances de telles substances.

Pour cela, plusieurs types d'investigations ont été menés :

- en **laboratoire**, pour connaître l'apport des produits lessiviels bruts,
- en **atelier d'essais**, pour évaluer l'impact d'un programme de lavage et des produits lessiviels,
- et enfin en **blanchisserie, en situation réelle**, pour appréhender l'influence

des différents types de traitements possibles et l'apport des salissures.

Il convient tout d'abord de souligner que cette étude a conduit à pointer certaines difficultés concernant les analyses elles-mêmes.

En effet, malgré les progrès techniques réalisés dans le domaine des analyses physico-chimiques, rechercher des traces de telle ou telle substance, de l'ordre du millionième de gramme par litre d'échantillon, voire à une échelle encore plus fine dans quelques cas, reste un exercice délicat, avec une interprétation des résultats parfois épineuse.

NB : pour la plupart des substances, les concentrations se mesurent en microgramme par litre.

Mais, pour quelques autres, comme dans le cas des BDE (diphénylétherbromés), leurs concentrations sont don-

nées en nanogramme par litre, soit le milliardième de gramme par litre.

Et en toute rigueur, il faut aussi garder à l'esprit que les résultats, comme les conclusions tirées de cette étude, sont liés aux essais effectués pour la conduire et aux différents éléments sur lesquels elle se base, l'éventail de ces derniers, bien que représentatifs, n'étant pas exhaustif.

Concernant les eaux de rejet industrielles habituellement soumises à des analyses de ce type (RSDE) :

- des «effets de matrice» apparaissent (trop de substances en présence, risquant de se «masquer» mutuellement, lors des analyses chromatographiques).

Les laboratoires d'analyse ne peuvent respecter les Limites de Quantification imposées par la réglementation en vigueur ;

- les concentrations mesurées se trouvent très souvent proches des Limites de Quantification ;

- les incertitudes de mesures sont, sur certains paramètres, très importantes (supérieures à 50% de la valeur mesurée), ce qui ne permet pas, dans certains cas, d'être assuré de la présence de la substance recherchée ;

- enfin, expédiant deux échantillons du même prélèvement, issu par exemple d'un même module de lavage, dans des conditions parfaitement maîtrisées, les résultats d'analyses sont discordants dans 15 à 25% des cas, au sein d'un même laboratoire.

Pour un exercice identique, destiné à confronter deux ou trois laboratoires, les résultats d'analyses ne sont concordants que dans 38% des cas.



Tentative de bilan à partir de chacun des apports élémentaires : eau, produits lessiviels, produits de nettoyage de sols (en tant que résidus sur bandeaux de lavage), matériels de lavage, textiles traités, salissures présentes.

Parvenir à un bilan **exhaustif** des flux de substances prioritaires retrouvés dans les rejets de blanchisserie, à partir des intrants élémentaires, s'est révélé être inenvisageable.

Il en est d'ailleurs de même pour d'autres secteurs économiques, d'après les échanges qui ont eu lieu avec ces derniers.

En effet, c'est une combinaison de paramètres (cf. Cercle de Sinner, e.t.n n°280) qui constitue un procédé de lavage, et engendre des rejets, avec leurs caractéristiques.

Par exemple, les matériels de lavage seuls ne relarguent pas de substance en l'absence de produits lessiviels.

Cette assertion avait été prouvée à 21 reprises au travers des essais réalisés.

De la même façon, les apports du matériel de lavage ou des textiles ne peuvent être isolés ; ce sont les actions combinées des produits lessiviels, de la température, et de la durée du lavage qui ont pour effet de « décrocher » certaines substances de leurs « supports » d'origine.

De plus, pour une grande part des blanchisseries, l'utilisation des tunnels de lavage complique les investigations. Ces derniers comportent des dispositifs assez sophistiqués de réutilisation de l'eau, lesquels permettent d'atteindre des consommations spécifiques de l'ordre de 4 litre/kg de linge traité.

L'attribution des substances relarguées à une charge de linge donnée (avec son programme de lavage et les produits lessiviels employés) n'est donc pas possible.

↳ Les grandes tendances à partir des intrants élémentaires

Toutefois, les différentes approches développées au cours du projet ont permis de dégager quelques grandes tendances.

Produits lessiviels bruts : la logique du secret industriel ne permet pas d'obtenir la composition précise des produits lessiviels ou de nettoyage de sols.

Les laboratoires qui seraient à même de « déformuler » (faire l'analyse complète de la formulation) ne sont de toute façon pas nombreux, et les tarifs de telles analyses sont dissuasifs.

Les différents essais menés en laboratoire ont, pour certaines substances, mis en évidence l'impact des produits lessiviels et détergents et, plus généralement, ont permis d'avancer des hypothèses quant à leurs provenances.

À noter que le transfert de certaines substances (ex. : le DEHP ou « phtalate ») depuis les contenants (ex. : récipients de produits lessiviels) vers le contenu, en est une.

Les produits de nettoyage de sols (détergents et détergents-désinfectants) utilisés avec des bandeaux de lavage : les produits bruts contiennent certaines substances, et dans certains cas, des nonylphénols et des DEHP.

Toutefois, compte tenu des consignes d'utilisation (dosage, dilution des produits pour le nettoyage des sols), ces détergents ne seraient que faiblement responsables des quantités de substances dangereuses mesurées dans les rejets aqueux des blanchisseries qui traitent les bandeaux de nettoyage.

L'eau d'alimentation reste un paramètre essentiel à surveiller, notamment

pour les métaux et plus spécifiquement pour le Zinc.

Il est présent dans les eaux de ville, et sa teneur peut être accentuée par le réseau de distribution interne à la blanchisserie, selon la nature et l'état de ce dernier.

L'impact du **textile** a été étudié lors de la première étude rappelée ci-avant.

Celle-ci avait conduit à conclure que le « décrochage » de substances prioritaires lors du traitement en blanchisserie se produisait pour certains textiles, mais dans des proportions n'expliquant pas la teneur des rejets en sortie de blanchisserie, généralement supérieure à l'apport des textiles eux-mêmes.

La seconde étude, pour sa part, n'a pas conclu à la détection de substances prioritaires relarguées par les **textiles enduits**.

Par ailleurs, il est apparu, dans le cadre de certains essais ciblés, que les **bandeaux de lavage neufs**, apporteraient des BDE (DiphénylEtherBromés), des Nonylphénols et certains métaux.

Les salissures font partie des apports qui ne peuvent pas être quantifiés spécifiquement.

En effet, elles sont « décrochées » du textile, en partie grâce aux produits détergents.

Dès lors, si leur impact a été mis en évidence pour un certain nombre de substances prioritaires, il reste directement lié à l'utilisation de produits lessiviels et aux textiles supports traités.

Les salissures sur les bandeaux de lavage sont pourvoyeuses de métaux, de nonylphénols et, dans une plus faible proportion, de BDE (DiphénylEtherBromés). Les essais réalisés en production, en tunnel de lavage, montrent que les salissures présentes sur des draps apportent également des BDE.

Les machines (laveuses-essoreuses) avaient fait l'objet d'essais lors du premier projet.

Aucun relargage de substance n'avait pu être mis en évidence sans utilisation de produits lessiviels.

➤ Quelles sont les lignes de production à l'origine de substances prioritaires et lesquelles ?

Une autre approche a consisté à reconstituer les flux de substances recensés par l'INERIS (résultats issus des campagnes de mesures nationales) en production, à partir de simulations de cycles de lavage en laveuse-essoreuse, ou à partir de prélèvements directement tirés de bains de lavage, dans les modules d'un tunnel de lavage, en blanchisserie.

Il apparaît alors que le lavage des bandeaux de sol est très impactant, concernant la présence de certaines substances dans les rejets.

En effet, si la masse de bandeaux ne représente que **8% du tonnage journalier** des deux blanchisseries considérées, la proportion de substances apportées par ces articles peut atteindre jusqu'à **40% dans les rejets de la blanchisserie**

Les essais en tunnel de lavage, réalisés en production, ont permis de désigner les programmes de lavage de draps et de bandeaux de nettoyage de sols comme étant les principaux contributeurs, pour le DEHP, les TBT, le Plomb, le Zinc, le Cuivre, le Nickel, les Nonylphénols et les BDE.

➤ Les produits médicamenteux et phytosanitaires



Essais réalisés en laboratoire (préparation de l'échantillon), visant la mise en évidence des interactions éventuelles entre les produits, en excluant tout autre paramètre : textiles, matériel de lavage, salissures. Les températures, durées et concentrations pratiquées en blanchisseries ont été respectées lors des essais simulés en laboratoire, à partir de produits lessiviels seuls.

À la demande des agences de l'eau, une recherche exploratoire sur la présence de telles substances dans les rejets de

blanchisseries hospitalières, a été menée, à titre exploratoire et en complément de la problématique des substances prioritaires.

Elle a mis en évidence la présence d'antiépileptiques, d'anti-inflammatoires, d'antibiotiques destinés à traiter les infections respiratoires et urinaires, ainsi que des produits administrés pour des cas d'arythmie et d'hypertension.

Ces médicaments peuvent être considérés comme provenant directement des salissures présentes sur le linge traité.

En ce qui concerne les produits phytosanitaires, le glyphosate et surtout l'AM-PA (acide aminométhylphosphonique) son dérivé, sont les plus présents.

➤ Pour résumer, voici les pistes d'investigation possibles lorsque qu'une substance prioritaire est quantifiée dans les rejets aqueux de blanchisserie

Après s'être assuré de la reproductibilité et la répétabilité des mesures, l'analyse fine des résultats d'analyse et des calculs de flux, en relation avec les données de production, et la vérification des consommations d'eau, doivent être réalisées.

La présence de substances prioritaires doit donc alerter le blanchisseur qui pourrait en maîtriser l'origine, pour quelques-unes d'entre-elles. Mais typiquement, il ne sera pas envisageable de maîtriser l'apport des substances dangereuses par les salissures, par exemple.

Le DEHP («phtalate») pourrait provenir des contenants.

Il a aussi été quantifié dans certains mouillants.

Une part provient du lavage des bandeaux usagés, et de certains produits de nettoyage de sols.

C'est donc bien les salissures et, plus spécifiquement les salissures des bandeaux de sol, ainsi que des draps, qui apportent cette substance.

Les étains cations : les concentrations mesurées sont très faibles et proches des LQ.

Les flux simulés sont toujours très inférieurs au seuil A (seuil -flux journalier exprimé en gramme/jour- à partir du-

quel une surveillance pérenne doit être mise en œuvre). La dégradation du TBT (tributylétaincation) par une action des Ultra-violetts, par exemple, donne des DBT (dibutylétaincation) puis des MBT (monobutylétaincation).

Cette dégradation explique que, dans l'étude réalisée, la plupart des essais montrent une présence plus importante des MBT par rapport au TBT.

En ce qui concerne le TBT, il n'est pas apporté par les produits lessiviels, ni par les produits de sol.

Il pourrait être apporté par les salissures. Les DBT et MBT : il n'est pas exclu que les produits lessiviels en apportent.

La salissure contenue dans les bandeaux de nettoyage des sols est une des contributions.

Certains produits de sols peuvent également en apporter.

Les métaux : les résultats de mesures et les simulations de flux retrouvés en blanchisserie (selon les résultats de la base de données INERIS) sont, la plupart du temps, cohérents.

Si les résultats peuvent être reconnus comme plus fiables, c'est surtout grâce à la méthode d'analyse spécifique des métaux qui est différentes de celles relatives aux autres substances.

Le plomb provient de certains produits lessiviels, mais aussi d'interactions entre produits lessiviels, avec le matériel de lavage et le linge traité. Les produits de nettoyage des sols ne semblent pas en être responsables.

Cette substance apparaît lors du lavage des bandeaux usagés.

La salissure présente sur ces bandeaux en est aussi une source.

Le zinc provient de l'eau d'alimentation, des produits de sol, et de l'interaction «produits lessiviels/matériel de lavage/draps», ainsi que du lavage des bandeaux usagés. Les salissures présentes sur des draps et surtout sur des bandeaux de lavage, en sont aussi responsables.

Le nickel provient, de façon significative, du lavage des bandeaux usagés, mais il n'est pas apporté par les produits de nettoyage de sols ou les produits lessiviels. L'interaction «produits lessiviels/matériel de lavage/draps» n'en fait pas apparaître.

Mais la salissure apportée par les bandeaux de sol peut être responsable de l'apport de cette substance.

Le cuivre apparaît lors des lavages de bandeaux usagés ou de draps propres. Les salissures, surtout dans les bandeaux de lavage, en sont responsables.

Certains produits de sol contiennent du cuivre dans des concentrations inférieures à la LQ.

Cette substance provient également de l'eau d'alimentation (de manière moins importante que le zinc).

Le cadmium, le chloroforme, 2 chlorophénol, et 2.4.6 trichlorophénol n'apparaissent que lors du lavage des bandeaux de nettoyage usagés, en tunnel de lavage et, la plupart du temps, dans de très faibles quantités. Les salissures pourraient en être partiellement responsables.

Les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ont été très peu quantifiés et, lorsque des concentrations sont données, celles-ci restent très proches des LQ.

Parmi les trois substances, le fluoranthène a été quantifié lors du lavage de bandeaux de nettoyage, mais les produits de nettoyage de sol utilisés ne participent pas à cet apport, ou seulement de façon anecdotique.

Notons que le naphthalène et l'anthracène n'ont quasiment jamais été quantifiés.

Les BDE (diphénylétherbromés), lorsqu'ils sont détectés, les quantités mesurées sont proches des LQ. Le BDE209 a été quantifié lors de tests de lavages, dans tous les bains, et surtout lors du traitement de draps et de bandeaux de nettoyage.

Les salissures pourraient aussi en apporter. Les BDE47 et BDE99 n'ont quasiment jamais été quantifiés, exceptés lors d'essais en production réelle, en tunnel de lavage.

Les alkylphénols en général, ont posé des difficultés aux laboratoires d'analyses. Les effets de matrice ont engendré dans plusieurs cas, un relèvement des Limites de Quantification.

Pour ces substances, les laboratoires recevant les mêmes échantillons donnent très souvent des résultats très différents, tant en ce qui concerne un même laboratoire, qu'entre deux laboratoires distincts.

Plus que pour les autres substances recherchées, il est indispensable de prendre en compte ces difficultés de mesures pour investiguer leurs provenances.

Les nonylphénols et octylphénols apparaissent pour tous les essais.

La part directement imputable au nettoyage des bandeaux de nettoyage de sols chargés (produits résiduels et salissures) est importante dans le flux global d'une blanchisserie.

Mais, cela ne provient que pour une très faible partie, des produits de nettoyage de sols eux-mêmes.

Ces substances ont aussi été quantifiées dans certains des produits de blanchiment utilisés.

Il est donc difficile de conclure quant à l'apport des salissures.

Toutefois une tendance se dessine quant à la possible provenance du lavage des bandeaux de nettoyage de sols, identifiée lors de différents essais de ce type.

Les NP10E et NP20E (nonylphénols éthoxylés) apparaissent dans de nombreux essais, sauf dans les mélanges de produits lessiviels préparés en laboratoire.

Comment éviter de retrouver des substances prioritaires dans les rejets aqueux de blanchisseries ?

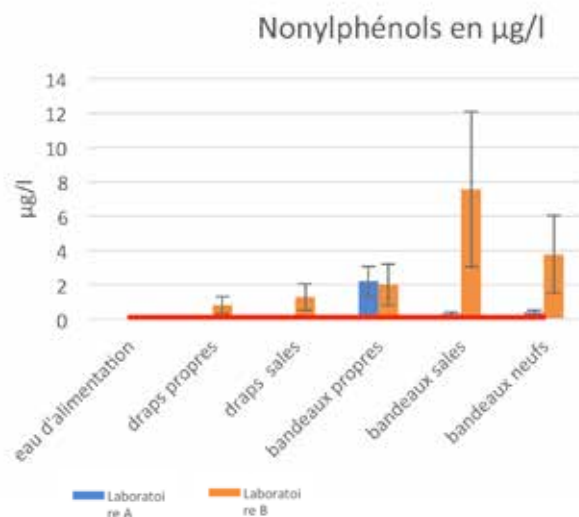
C'est une question que beaucoup d'acteurs se posent. Même si, comme cela a été vu à plusieurs reprises, c'est l'action combinée de plusieurs facteurs qui conduit au relargage de telles substances, la première des démarches à engager serait, lors des actes d'achats, de demander une analyse systématique des produits livrés avec le cas échéant, des vérifications aléatoires.

Toutefois, des facteurs (tels que les salissures, les produits de nettoyage de sols, etc.) ne faisant pas partie du périmètre de la blanchisserie sont difficilement contrôlables et maîtrisables.

Il conviendrait donc de sensibiliser toutes les parties intéressées (fabricants, fournisseurs, acheteurs, service de nettoyage, décisionnaires, etc.) de l'in-

fluence directe de ces éléments sur les rejets aqueux de blanchisserie, et entrer dans une démarche partenariale de progrès sur ce sujet.

Exemple de résultats d'analyses :



Graphique des concentrations (en microgramme par litre) en nonylphénols, avec les barres d'incertitudes de mesures :

- Tests réalisés en laveuse-essoreuse.
- Deux échantillons constitués de manière rigoureusement identique, ont été envoyés dans 2 laboratoires différents (A & B).
- LQ : limite de quantification.
Alimentation : eau d'alimentation analysée (nonylphénols)
- Démarche observée : Les «draps sales» de même que les «bandeaux sales» arrivent en blanchisserie et subissent un premier lavage. Ils subissent ensuite un second lavage.
- Les résultats sont alors notés «draps propres» et «bandeaux propres».
- Les «bandeaux neufs» ont également subi un lavage. Pour chaque phase d'essais les nonylphénols ont été recherchés.

Cet exemple illustre la difficulté de mesure et d'interprétation des résultats. Toutefois, la présence de nonylphénols dans les bandeaux peut être fortement suspectée.