

RÉDUCTION DE L'EXPOSITION DES TRAVAILLEURS AU TRICHLORURE D'AZOTE PAR ACTION SUR LES PROCÉDÉS DANS DEUX SECTEURS D'ACTIVITÉ

- Azote trichlorure
- Chloramine
- Agroalimentaire
- Piscine
- Extraction

► Fabien GÉRARDIN, Gérard HECHT,
Geneviève HUBERT-PELLE, Isabelle SUBRA
INRS, Département Ingénierie des procédés

► François GAGNAIRE
INRS, Département Polluants et santé

► Michel HÉRY
INRS, Direction scientifique

► Nicole MASSIN
INRS, Département Études épidémiologiques

Des secteurs d'activité aussi divers que les établissements aquatiques ou l'industrie des légumes frais prêts à l'emploi sont confrontés à des expositions importantes de leurs salariés au trichlorure d'azote. Depuis 15 ans, l'Institut a mené nombre d'études destinées, d'une part, à caractériser le risque chimique encouru par les travailleurs de ces secteurs et, d'autre part, à proposer des solutions techniques visant la réduction des nuisances et la maîtrise de la qualité des atmosphères de travail. Au-delà des aspects analytiques, toxicologiques et épidémiologiques, ce document décrit des solutions techniques de prévention développées et adaptées à la nature de ces domaines d'activité. Basées sur le principe d'une extraction du trichlorure d'azote par strippage, deux installations pilotes ont été mises en place dans un centre aquatique et dans une usine de production de légumes frais prêts à l'emploi. Des campagnes de mesures destinées à évaluer leur efficacité ont été effectuées.

REDUCTION OF WORKER EXPOSURE TO NITROGEN TRICHLORIDE THROUGH PROCESS-RELATED ACTION IN TWO ACTIVITY SECTORS

Activity sectors as varied as indoor swimming pools and the ready-to-use fresh vegetable industry are faced with high employee exposures to nitrogen trichloride. For 15 years, INRS has conducted many studies aimed at both characterising the chemical risk, to which workers in these sectors are exposed, and proposing technical solutions for reducing pollution and controlling work atmosphere quality. Beyond the analytical, toxicological and epidemiological aspects, this document describes technical prevention solutions that have been developed and adapted to this type of activity field. Based on the principle of nitrogen trichloride stripping, two pilot installations have been set up in an indoor swimming pool and in a ready-to-use fresh vegetable-processing plant. Measurement campaigns have been conducted to evaluate the efficiency of these installations.

- Nitrogen trichloride
- Chloramine
- Food industry
- Swimming pool
- Extraction

INTRODUCTION

Les travaux menés sur les problèmes de pollution des atmosphères de travail par la trichloramine (trichlorure d'azote, NCl_3) dans le secteur des légumes frais prêts à l'emploi et dans celui des établissements nautiques illustrent l'action préventive transversale de l'INRS.

En effet, l'Institut a entrepris depuis 15 ans nombre d'études destinées, d'une part, à caractériser le risque chimique encouru par les travailleurs et, d'autre part, à proposer des solutions techniques visant la réduction des nuisances et la maîtrise de la qualité des atmosphères de travail.

Ce document reprend, de manière synthétique, les travaux effectués sur la thématique de l'exposition des salariés aux chloramines. Une description plus

précise de réalisations techniques destinées à réduire le risque chimique dans les deux secteurs d'activité concernés est également présentée.

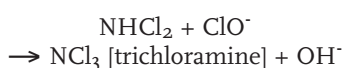
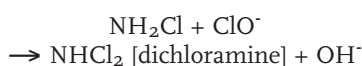
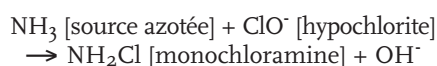
CONTEXTE ET TRAVAUX DE L'INRS

Le chlore est largement utilisé en raison de son faible coût, de ses bonnes propriétés bactéricides et de sa simplicité de mise en œuvre. Des secteurs d'activité aussi divers que les piscines ou l'industrie agro-alimentaire l'emploient sous ses formes les plus variées (gazeuse, eau de javel, etc.). Dans ces activités, l'INRS a enregistré depuis quelques années de nombreuses plaintes provenant des opérateurs, victimes d'irritations oculaires et respiratoires. Une étude plus

approfondie des conditions dans lesquelles ces nuisances apparaissaient a conduit à écarter la seule responsabilité du chlore. En effet, quelle que soit sa forme initiale, le chlore en solution se trouvait sous forme d'hypochlorite (ou d'acide hypochloreux, selon le pH) avec une pression de vapeur très faible. Malgré son caractère irritant, le chlore sous ces formes ne pouvait pas être le seul responsable des troubles observés chez le personnel évoluant dans ces atmosphères de travail.

La présence de matières azotées générées par l'activité humaine (sueur, salive, urine, etc.) dans les piscines et dans les déchets végétaux ou animaux (sève, sang, etc.) dans l'industrie agro-alimentaire a conduit à suspecter que les phénomènes irritatifs pouvaient être dus à des dérivés chlorés issus de la réaction du chlore avec l'azote. Mis en présence de protéines, le chlore dégrade progressivement ces molécules complexes pour donner naissance à des composés de types haloformes, aldéhydes et chloramines. La diversité des composés organiques d'origine biologique explique la complexité de cette chimie. Ces dérivés chlorés ultimes sont décrits dans la littérature et certains, tels que les chloramines, sont présentés comme de puissants irritants.

De manière très schématique, les dernières réactions de formation des chloramines peuvent être représentées sous la forme suivante [1] :



En raison de son caractère très irritant et de sa très faible solubilité dans l'eau, la trichloramine a été suspectée d'être à l'origine des nuisances observées. Cette molécule est responsable de l'odeur caractéristique des halls de piscines.

L'étude des nuisances générées par le trichlorure d'azote dans des secteurs tels que l'industrie des légumes frais prêts à l'emploi ou les établissements nautiques témoigne d'une nouvelle démarche préventive. Ces études pluridisciplinaires ont nécessité la collaboration des chimistes,

des toxicologues, d'épidémiologistes et d'ingénieurs.

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE

La méthode de prélèvement atmosphérique et d'analyse spécifique des chloramines, notamment de la forme dominante dans l'atmosphère le trichlorure d'azote, a été mise au point par l'INRS. Elle est basée sur la transformation successive de ces espèces en hypochlorite en présence de carbonate de sodium (pH élevé, de l'ordre de 12), puis sur la réduction de l'hypochlorite en chlorure par le trioxyde de diarsenic [2]. Les chlorures sont dosés par chromatographie liquide haute performance à détection conductimétrique. Cette méthode de prélèvement, non sélective entre les espèces chlorées minérales (à l'exception des chlorures), a fait l'objet d'améliorations afin de permettre le dosage du trichlorure d'azote, d'une part, et des chloramines plus solubles (hypochlorite/acide hypochloreux, mono et dichloramine), d'autre part [3].

ÉVALUATION DE LA POLLUTION DANS LES ATMOSPHÈRES DE TRAVAIL

Dans les établissements nautiques

La méthode a été utilisée dans une vingtaine d'établissements nautiques de manière à évaluer le niveau d'exposition du personnel de surveillance. Cette étude a permis de confirmer la présence majoritaire de la trichloramine, parmi les polluants recensés, à des concentrations très variables : inférieures à la limite de détection dans certains cas, proches de 2 mg.m⁻³ dans d'autres [4]. Les concentrations atmosphériques des autres dérivés chlorés (haloformes, aldéhydes) sont peu élevées par rapport aux valeurs recommandées par les hygiénistes du travail. Les niveaux de pollution les plus importants sont observés dans les centres récréatifs où les activités proposées (toboggans, vagues, jets d'eau) ainsi que les températures élevées favorisent le transfert des chloramines des bassins vers l'atmosphère.

Dans l'industrie agro-alimentaire

Afin de garantir une qualité bactériologique satisfaisante pour les consommateurs, les légumes frais prêts à l'emploi (salades, carottes, etc.) sont

désinfectés dans de l'eau chlorée (30 à 80 mg.L⁻¹ de chlore actif). Le chlore génère des chloramines au contact de la matière azotée issue de la sève (protéines, acides aminés, etc.).

Des campagnes de mesures ont montré que les niveaux d'exposition dans ce secteur étaient supérieurs à ceux enregistrés dans les centres aquatiques non ludiques. Les concentrations atmosphériques en chloramines étaient voisines de 2 mg.m⁻³ pour certains postes, pouvant atteindre 5 mg.m⁻³ pour des expositions de courte durée. Les niveaux d'exposition les plus élevés correspondent à des établissements qui, pour des raisons économiques et environnementales, recyclent leurs eaux de process [5]. Il est d'ailleurs fort probable que cette pratique s'étendra dans les années à venir à l'ensemble de la profession.

ÉTUDE TOXICOLOGIQUE DU TRICHLORURE D'AZOTE

Aucune valeur limite d'exposition n'ayant été publiée dans la littérature, une étude toxicologique a été initiée afin d'estimer la concentration en dessous de laquelle aucun trouble irritatif respiratoire et/ou oculaire ne se produirait. Cette étude a été menée à l'aide d'un test normalisé [6]. Le principe de ce test est basé sur le fait que les irritants sensoriels stimulent les terminaisons nerveuses trigéminalles de la corneé et de la muqueuse nasale. Cette stimulation induit, chez l'animal, 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 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 (RD₅₀). À l'issue de ces essais, en se basant sur les recommandations des hygiénistes américains, l'INRS a proposé une valeur limite d'exposition à « court terme » (instantanée) de 1,5 mg.m⁻³, et une valeur établie pour la durée d'un poste de travail de 0,5 mg.m⁻³ [7]. Cette dernière valeur est proche de celle qui avait été estimée par simple audition du personnel au cours des campagnes de mesures réalisées dans les piscines. Compte tenu des contraintes analytiques qui imposent une durée minimale d'échantillonnage

supérieure à une heure, $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ est la valeur qui a été retenue comme opérationnelle.

De plus, une étude, coordonnée par l'INSERM et consacrée aux nageurs, a montré une augmentation des cassures de l'ADN des lymphocytes sanguins (effet clastogène) lors d'une exposition pendant 4 jours successifs au trichlorure d'azote et autres chloramines. Ainsi, une étude complémentaire destinée à la recherche des éventuels effets clastogènes sur le rat et la souris a donc été réalisée par l'INRS [8]. L'effet clastogène d'un produit peut se mesurer par un test de génotoxicité appelé « test des comètes ». Le principe du test repose sur une électrophorèse de l'ADN en milieu basique qui permet de détecter les cassures portant sur les brins d'ADN. Les résultats mettent en évidence une probable absence d'effet clastogène induit au niveau des lymphocytes des rongeurs exposés à différentes concentrations de NCl_3 . Ces observations sont applicables dans les limites des expérimentations réalisées et des tests utilisés. Ainsi, le trichlorure d'azote ne provoque pas de cassures d'ADN chez les nageurs, le responsable de tels phénomènes est très probablement un autre composé à identifier. Il n'en reste pas moins que ces atmosphères de travail à la composition complexe sont susceptibles de produire cet effet clastogène.

ÉTUDE ÉPIDÉMIOLOGIQUE AUPRÈS DU PERSONNEL DE SURVEILLANCE DE CENTRES NAUTIQUES

Cette étude complète les investigations des chimistes et des toxicologues et constitue la dernière étape de l'étude des nuisances générées par le trichlorure d'azote en termes d'hygiène du travail.

Dans ce cadre, on a considéré 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 [9]. Une estimation systématique de l'exposition de chacun des participants à l'étude a été 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. Les résultats de cette étude montrent que seule la

prévalence des troubles irritatifs présente une nette corrélation avec le niveau d'exposition au trichlorure d'azote. Sur la base de cette étude épidémiologique, la valeur limite d'exposition de $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ proposée par les chimistes et les toxicologues de l'INRS apparaît un peu élevée et pourrait être abaissée à $0,3 \text{ mg.m}^{-3}$.

À l'instar de l'étude menée dans les établissements nautiques, une enquête épidémiologique a été entreprise dans l'industrie agro-alimentaire. Il s'agissait de mettre en regard l'exposition des opérateurs du nettoyage aux différents produits (dérivés chloraminés et, dans une moindre mesure, aldéhydes et ammoniums quaternaires) et la prévalence des troubles oculaires et respiratoires. Les résultats de ces travaux devraient être publiés courant 2006.

SOLUTIONS D'ÉLIMINATION DU TRICHLORURE D'AZOTE DES ATMOSPHÈRES DE TRAVAIL

Dans l'industrie des légumes frais prêts à l'emploi, comme dans les centres nautiques, les formes de prévention classique (ventilation générale des ateliers, substitution de produits) ne sont pas opérantes. Elles entraînent des investissements importants ainsi que d'autres nuisances, probablement moins gênantes mais rendant inconfortables les postes de travail. L'approche préventive alternative consiste à traiter le problème à sa source. Dans ce contexte, deux orientations sont possibles : d'une part, limiter la formation des chloramines dans le milieu aqueux, d'autre part, les extraire des eaux de process (de lavage) ou de baignade. La première voie semble peu réaliste en raison de l'apport inéluctable de matières azotées dans les milieux réactionnels (bacs de lavage des légumes, bassins des piscines) et la formation quasi inévitable de chloramines. La seconde piste est plus intéressante puisqu'il est concevable d'extraire du milieu aqueux les formes les plus volatiles de ces composés.

Ainsi, le choix d'une solution d'élimination des chloramines par strippage semble être la voie la plus simple

à mettre en œuvre, sans provoquer de modification majeure des procédés existants. Cette technologie, par son principe, est la plus adaptée aux piscines et à l'industrie agro-alimentaire qui ne disposent pas toujours de personnel qualifié pour assurer un fonctionnement durable d'installations techniques complexes.

Une expertise technique dans les deux secteurs d'activité a été menée afin de proposer à chacun des solutions technologiques prenant en considération leurs contraintes. Souhaitant disposer de compétences techniques pointues, l'Institut a collaboré avec deux écoles d'ingénieurs. Compte tenu du caractère expérimental de la démarche de prévention, le dimensionnement des dispositifs de strippage, pour ces deux secteurs, a été conduit avec l'objectif d'atteindre une valeur d'exposition moyenne de $0,25 \text{ mg.m}^{-3}$ en NCl_3 dans les ambiances de travail, soit la moitié de la valeur limite. En fonction du retour d'expériences, il sera envisagé d'optimiser les installations ou de proposer d'autres voies d'amélioration pour réduire de manière plus significative le risque chimique dans ces domaines d'activité.

CAS DES ÉTABLISSEMENTS NAUTIQUES

Les locaux techniques des piscines sont, pour la plupart, peu spacieux et la mise en place d'une tour de strippage sur le circuit de recyclage de l'eau est rarement possible. Les établissements sont systématiquement équipés de bacs tampon (réservoirs destinés à amortir les variations de niveaux des baignoires en fonction de leur fréquentation) qui peuvent être, après aménagements spécifiques, le lieu de dégazage de la trichloramine. Au-delà des installations conçues empiriquement par les exploitants (arrivée de l'eau polluée en cascade dans le bac tampon), qui conduisent à des efficacités d'extraction très intéressantes [14], quatre contacteurs gaz/liquide adaptables aux bacs tampon des piscines ont été étudiés [15].

Description des contacteurs

L'étude conduite en laboratoire visait l'évaluation de l'efficacité d'extraction des quatre contacteurs gaz/liquide, deux dispositifs avec la phase liquide pour phase continue et deux autres avec la phase gaz comme phase continue (cf. Figure 1).

Soufflage par fond de bac (1) : le tube d'arrivée d'air est un tube annulaire placé en fond de cuve, de façon à distribuer le gaz sur une surface plus importante.

Système venturi (2) : le venturi est un appareil constitué d'un système convergent-divergent traversé par le liquide à traiter. La dépression de la phase liquide au niveau du col du venturi permet d'aspirer le gaz naturellement.

Système de cascade (3) : un déversoir, occupant un quart de la périphérie du réservoir, est placé au niveau du piquage d'arrivée de la pompe de tournen-rond. Le distributeur d'air est un simple tube en L. Il est perforé sur toute la partie horizontale du L et vient se placer sous le déversoir.

Système de répartition de l'eau en pluie (4) : l'arrivée d'eau à traiter se fait sur la face supérieure du bac. L'extrémité de la tuyauterie d'eau est munie d'un distributeur de style « pommeau de douche ». Le distributeur d'air est le même tube en L que précédemment.

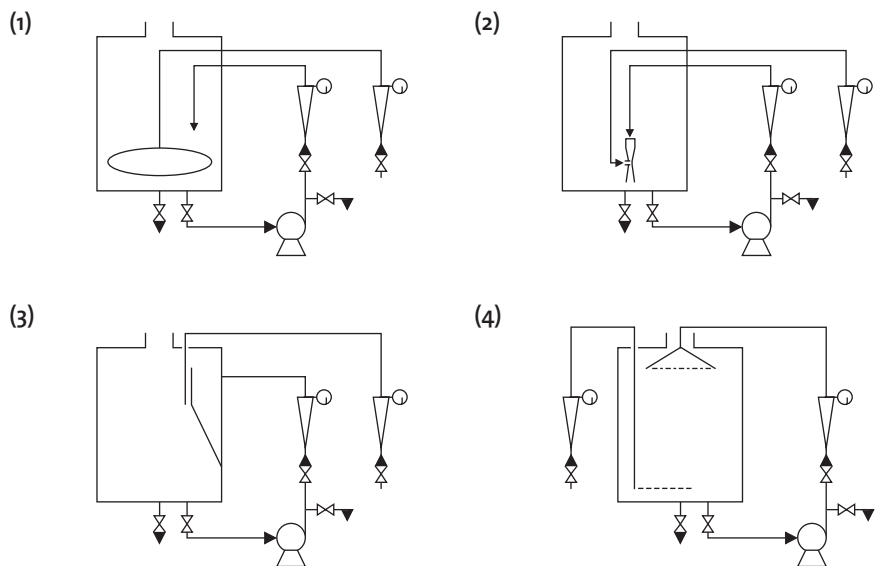
Les performances des quatre systèmes sont assez similaires, leurs efficacités sont élevées (de 75 à 99 %). Les trois adaptations proposées pour les bacs tampon (répartition de l'eau en pluie dans le ciel, soufflage de gaz en fond de bac tampon et strippage à l'aide d'un système venturi) permettent d'améliorer de 20 % les performances de strippage d'un bac tampon standard (équipé d'un système de cascade, comme dans la plupart des bacs aujourd'hui).

C'est dans la façon dont les débits de gaz de strippage sont mis en œuvre que réside la véritable différence entre les quatre diffuseurs testés.

Les systèmes « gaz en phase continue » sont de conception très simple (leurs coûts d'investissement et de fonctionnement sont donc réduits). Les systèmes « liquide en phase continue » ont des performances très proches de celles d'un étage d'échange parfait (efficacité supérieure à 99 %) quelle que soit leur plage de fonctionnement, mais les technologies

FIGURE 1

Principe de fonctionnement des contacteurs gaz/liquide étudiés Operating principle of gas/liquid contactors studied



de diffusion du gaz dans un liquide sont plus complexes que pour un strippage avec le gaz en phase continue, l'investissement et le coût de fonctionnement de ces ensembles sont donc plus élevés.

Application : aménagement de bacs tampon d'un centre nautique

À l'issue des travaux menés à l'échelle du laboratoire sur les différents types de contacteurs gaz/liquide, une application a été réalisée dans un centre nautique à vocation essentiellement ludique. Caractéristiques du centre nautique étudié (cf. Tableau I) :

- Fréquentation Maximale Instantanée (FMI) : 250 personnes ;
- température de l'air moyenne : 26 – 27°C ;
- humidité relative moyenne : 65 ± 10 % ;
- filtres diatomées ;
- ventilation générale du hall : 35000 m³.h⁻¹ ;
- volume du hall : environ 16 000 m³.

Cet établissement dispose d'un bassin dit « sportif » pour des activités de natation traditionnelles et d'un bassin dit « ludique » pour toutes les activités récréatives. Ces deux bassins possèdent un bac tampon individuel qui a été aménagé en contacteur gaz / liquide. Le bac tampon « sportif » de 26 m³ de volume utile collecte les eaux issues du bassin sportif et de la pataugeoire, soit un débit

d'eau total traversant le bac de 190 m³.h⁻¹. Le bac tampon « ludique » de 26 m³ de volume utile recueille les eaux issues du bassin ludique et du toboggan soit, un débit d'eau total traversant le bac de 220 m³.h⁻¹.

L'ensemble des contacteurs préalablement étudiés présente des efficacités d'extraction satisfaisantes. Cependant, le choix d'un système de soufflage (strippage) d'air en fond de bac tampon a été proposé pour des raisons de commodité de dimensionnement. Il est plus aisé de dimensionner un appareil type colonne à bulles plutôt qu'un dispositif basé sur le principe du déversoir.

Le système proposé (cf. Figure 2) repose sur l'introduction d'air au fond de chaque bac tampon à l'aide d'un surpresseur et d'un diffuseur constitué d'une sorte de râtelier de conduits perforés et placés à l'horizontale.

Dans la mesure où les bacs tampon disposent d'une hauteur d'eau d'au moins 1,5 m, chacun a été considéré comme un étage théorique d'un point de vue transfert de matière. Ainsi, à partir de bilans matière, le débit d'air de strippage nécessaire pour obtenir une efficacité d'élimination du trichlorure d'azote dissous de 70 % a été évalué à environ 1 000 Nm³.h⁻¹ par bac (cf. Figure 3) [9]. Ce débit d'air devrait permettre de limiter l'exposition des

TABLEAU I

Caractéristiques principales des différents bassins de la piscine

Main characteristics of different swimming pool baths

Bassins	Volume (m ³)	Surface (m ²)	Température de l'eau (°C)	Débit d'eau recyclée (m ³ .h ⁻¹)
Sportif	536	312	28	165
Ludique	296	450	29	190
Pataugeoire	11	-	29	25
Spa	12	-	-	60
Toboggan	43	-	34	30

FIGURE 2

Description de l'aménagement d'un bac tampon

Description of buffer tank installation

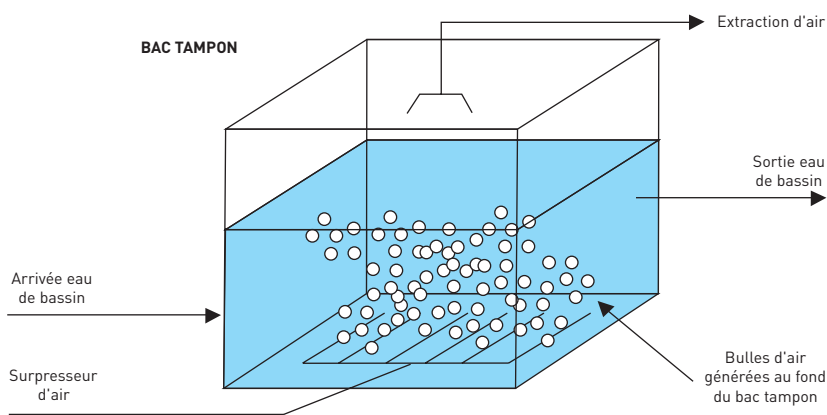
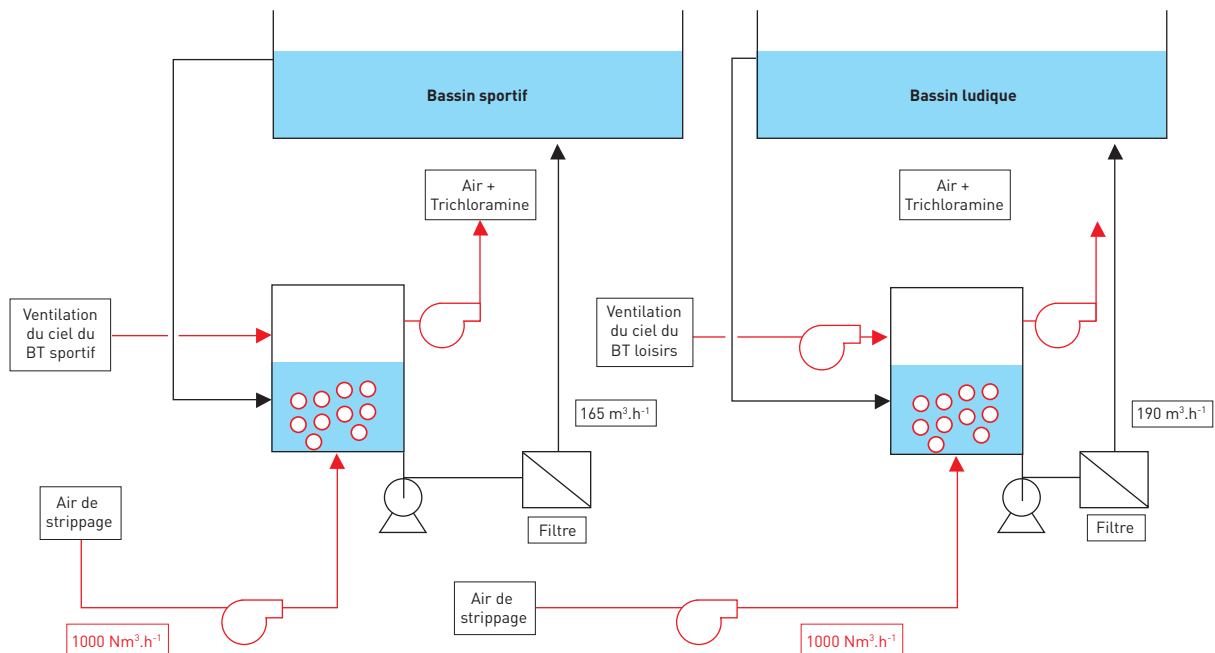


FIGURE 3

Principe de l'aménagement des deux bacs tampon de l'établissement

Installation principle for two facility buffer tanks



salariés à des teneurs inférieures ou égales à 0,25 mg.m⁻³ en NCl₃ dans le hall de la piscine.

Le diffuseur proposé est constitué de 10 conduits en polyéthylène de diamètre 150 mm placés en parallèle et piqués sur une nourrice. Chacun des conduits est percé de 50 trous de diamètre 15 mm répartis de manière homogène sur la partie supérieure du tube. La perte de charge induite par l'appareil est faible, de l'ordre de quelques centaines de Pascals, et négligeable par rapport à la hauteur d'eau.

Évaluation de l'efficacité des dispositifs

L'aménagement des deux bacs tampon de l'établissement nautique par des systèmes de soufflage d'air a été suivi d'une évaluation pratique de l'efficacité d'extraction. Ainsi, une campagne de mesures a été entreprise sur site afin de réaliser d'une part, un bilan matière des flux de trichlorure d'azote entrants et sortants (phases gaz et liquide) sur chacun des bacs tampon, et d'autre part, évaluer l'exposition des maîtres nageurs au NCl₃ avec le dispositif de strippage en fonctionnement.

Toutefois, dans l'objectif de réaliser des bilans matière sur les bacs tampon, une méthode de prélèvement et d'analyse fiable et sensible du trichlo-

rure d'azote en solution a été mise au point. En effet, Soulard et col. ont montré qu'il n'existait pas de méthode absorptiométrique valable pour déterminer les concentrations aqueuses des différentes formes de chloramines dans un mélange [17]. D'autres techniques, telles que la chromatographie de partage à polarité de phases inversée sur une silice greffée octadécyle avec une détection UV, permettent d'évaluer les concentrations importantes des différentes formes de chloramines en solution avec une limite de détection élevée ($\sim 10^{-5}$ mol.L⁻¹), ces composés n'absorbant que très peu dans l'UV [18]. Cette technique est insuffisante dans le cas des piscines où la concentration en NCl₃ dans les eaux de baignade est de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-6}$ mol.L⁻¹ (10 - 100 µg.L⁻¹).

Méthode de prélèvement et d'analyse du trichlorure d'azote en solution :

Le principe de la méthode est basé sur une extraction de ce produit à l'air dans une colonne garnie de laboratoire [19, 20]. La trichloramine, une fois transférée dans la phase gaz, est piégée et analysée par la méthode traditionnelle de mesure atmosphérique des chloramines [3]. Par un bilan matière simple, il est possible de déterminer la concentration aqueuse en trichlorure d'azote. Cette technique, simple et fiable de par sa conception, permet d'évaluer des concentrations en NCl₃ dissous très faibles de l'ordre de 10^{-7} mol.L⁻¹ alors que les techniques classiques (UV, colorimétrie, etc.)

sont 100 fois moins sensibles. Au-delà de sa sensibilité, cette technique de prélèvement en continu permet d'écarter les doutes concernant la représentativité d'un échantillonnage réalisé à l'aide d'un simple flacon. En effet, la grande volatilité du trichlorure d'azote conduit à penser qu'une quantité de matière non négligeable peut être perdue entre le moment du prélèvement manuel de la solution et celui de son analyse. Cependant, les temps d'échantillonnage de l'eau à analyser étant voisins d'une à deux heures, la concentration aqueuse déterminée ne sera qu'une valeur moyenne. La mise en œuvre du dispositif n'est pas plus contraignante que la réalisation de prélèvements atmosphériques de chloramines dans les halls des piscines.

Efficacité des dispositifs de strippage :

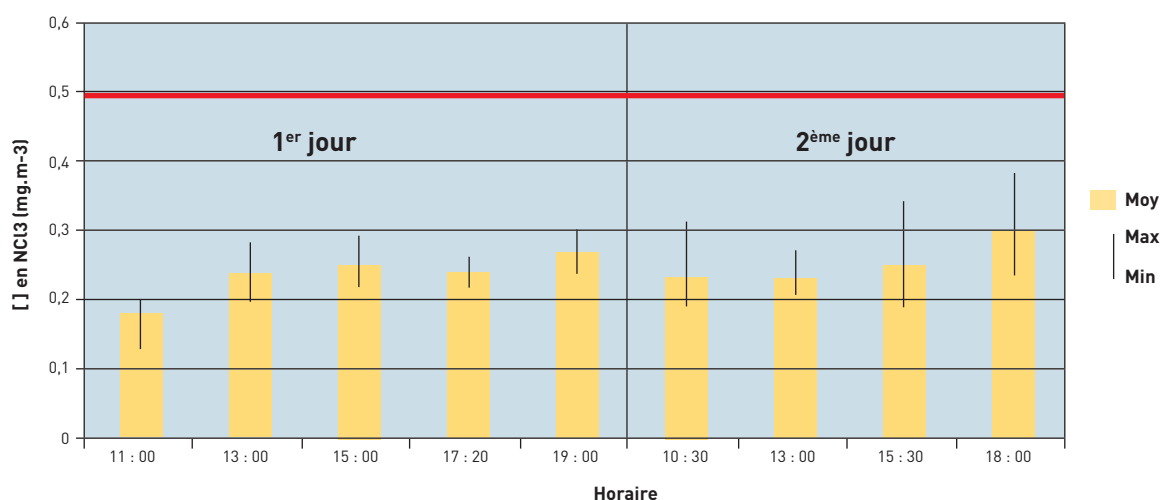
À la mise en fonctionnement des dispositifs de strippage, les mesures de concentration en NCl₃ réalisées sur l'air et sur les eaux en entrée et sortie des bacs tampon « sportif » et « ludique » ont mis en exergue un abattement d'environ 75 % de la trichloramine dissoute [21]. Ces rendements sont supérieurs aux rendements initialement prévus (70 %). En effet, le propriétaire de l'établissement a mis en place des surpresseurs délivrant des débits d'air de strippage de l'ordre de 1 600 Nm³.h⁻¹ au lieu de 1 000 Nm³.h⁻¹. Les concentrations aqueuses en NCl₃ en sortie de bacs tampon sont faibles, de l'ordre de

quelques µg.L⁻¹. Le flux de trichloramine extraite est de l'ordre de 10 g.h⁻¹ pour chaque dispositif. De plus, l'air de strippage, dont la température en sortie de surpresseurs est proche de 40°C, permet un réchauffement des eaux de baignade de quelques dixièmes de degré. Par ailleurs, il est confirmé que le strippage ne permet pas une réduction significative des concentrations des autres formes de chloramines (formes solubles non volatiles) dans l'eau mais, à l'instar de ce qui a été observé dans l'industrie agro-alimentaire, cette technologie n'engendre pas de surconsommation de désinfectant (eau de javel).

L'incidence de tels dispositifs sur l'exposition du personnel de surveillance a été évaluée par des prélèvements d'air situés aux postes de travail au cours de la journée par périodes de 2 heures. Les résultats des mesures indiquent que l'exposition moyenne, de l'ordre de 0,2 mg.m⁻³, demeure nettement inférieure à la valeur limite de 0,5 mg.m⁻³ avec une fréquentation en baigneurs d'environ 800 personnes par jour (cf. Figure 4). Les précédentes campagnes de mesures réalisées dans ce centre nautique indiquaient des concentrations moyennes en trichloramine qui pouvaient atteindre 0,8 mg.m⁻³.

FIGURE 4

Évaluation de la concentration en NCl₃ dans le hall pendant deux jours Evaluation of NCl₃ concentration in hall over two days



CAS DE L'INDUSTRIE DES LÉGUMES FRAIS PRÊTS À L'EMPLOI

Une entreprise, particulièrement affectée par les nuisances liées à l'émission de trichloramine dans les halls de travail, a fait l'objet d'étude et d'application.

Description générale du procédé

Le schéma traditionnel de préparation en continu (16 h/jour) des légumes frais prêts à l'emploi se décompose en trois opérations unitaires principales. Sur chaque ligne, on retrouve successivement :

Le parage qui consiste à découper manuellement les légumes pour ne garder que la partie consommable du produit ;

le lavage-rinçage qui est réalisé en continu dans des bacs contenant de l'eau à 1,5°C, chlorée entre 30 et 80 mg.L⁻¹ pour le lavage. Pour des raisons économiques et environnementales, les eaux de lavage et de rinçage sont totalement recyclées ;

le séchage qui est effectué par centrifugation des légumes avant conditionnement en sachets plastiques sous atmosphère inerte.

Le recyclage total des eaux de lavage génère progressivement une augmentation de la concentration en matières azotées dans les bacs. La cinétique de formation des chloramines est favorisée, contribuant à l'accroissement de la teneur en trichlorure d'azote dans les ambiances de travail.

Modifications proposées

L'analyse approfondie du procédé suivie d'un bilan matière exhaustif sur l'atelier ont conduit à proposer la mise en place d'un dispositif destiné à extraire (stripper) le trichlorure d'azote dissous au niveau de la boucle de recyclage de l'eau de lavage [10]. Le dispositif est une colonne garnie d'éléments simples (anneaux Pall) dans laquelle circule, à contre-courant, l'eau de process et l'air extérieur. La tour (colonne) a été dimensionnée avec une efficacité d'extraction de 98 % afin d'obtenir, à terme, une concentration de 0,25 mg.m⁻³ en trichloramine dans les atmosphères de travail (pour une valeur limite de 0,5 mg.m⁻³) [11]. Cette installation est prévue pour traiter les eaux de lavage de deux lignes de fabrication de salades. La chloration ne se fait plus directement dans le bac, mais en amont de la colonne avec une régulation ad-hoc. La tour de 10 m de hauteur et 1 m de diamètre fonctionne en mode arrosé (phase gaz continue) avec

FIGURE 5

Ligne de fabrication de salades Salad processing line

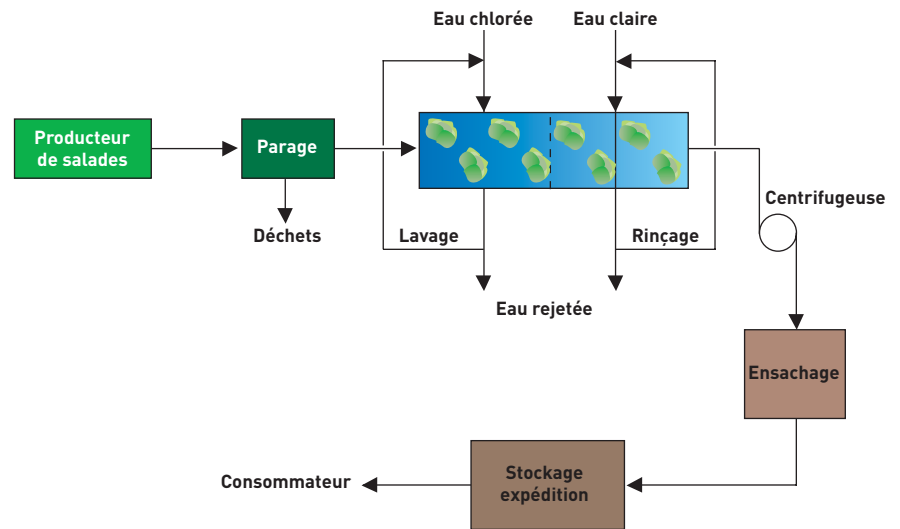


FIGURE 6

Caractéristiques principales de la tour de strippage Main characteristics of stripping column



- débit eau traitée = 70 m³.h⁻¹
- débit d'air de strippage = 3500 m³.h⁻¹
- mode arrosé (engorgement 70%)
- garnissage anneaux Pall 1,5''
- hauteur garnissage = 4,7 m
- hauteur tour ≈ 10 m
- diamètre = 1 m

- efficacités d'extraction :
 - HClO < 1%
 - NH₂Cl < 1%
 - NHCl₂ ≈ 3%
 - NCl₃ ≈ 98%

un débit d'eau de 70 m³.h⁻¹ et un débit d'air de 3 500 m³.h⁻¹ (cf. Figures 6 et 7).

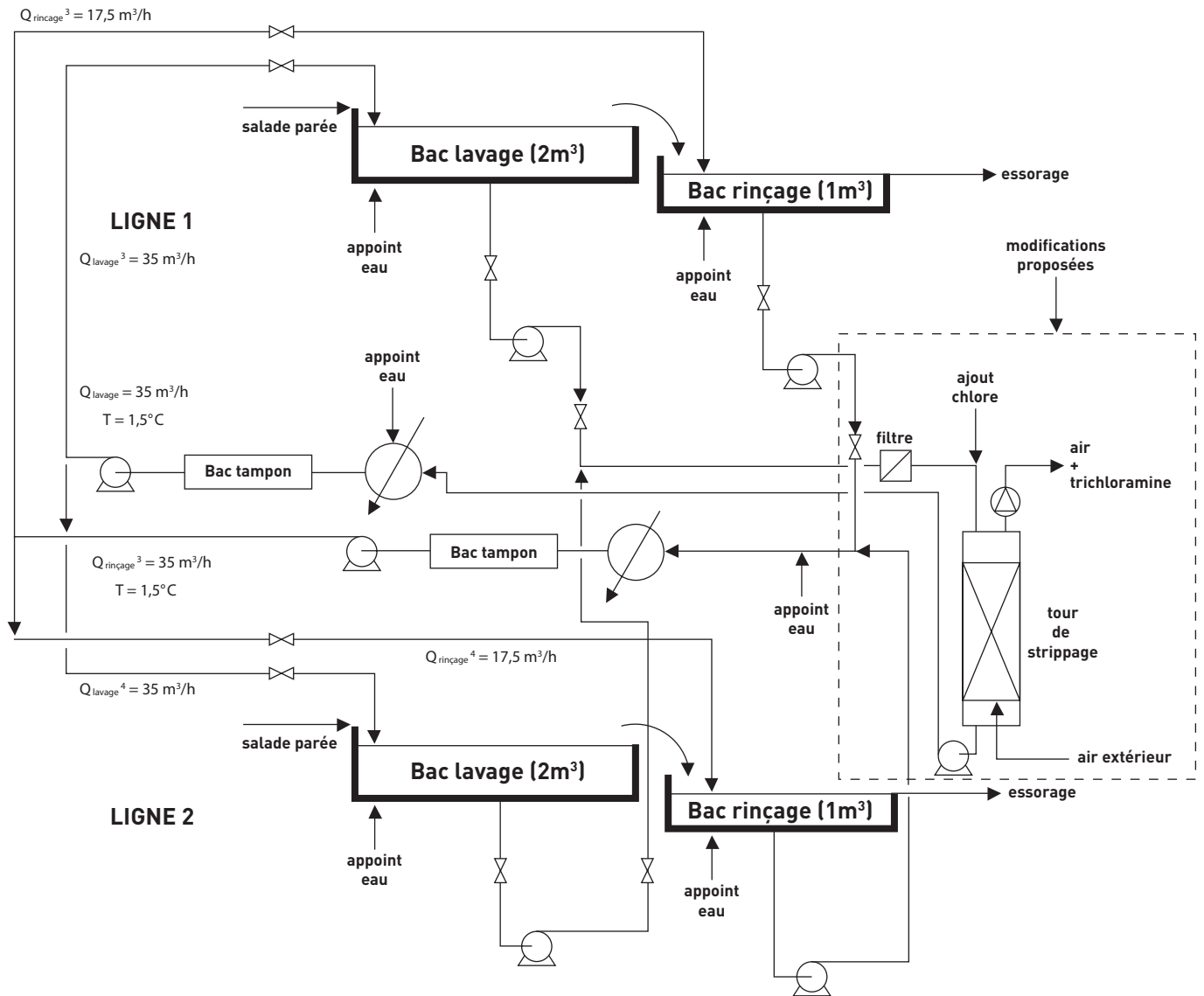
Une étude complémentaire a montré que l'utilisation d'air extérieur (souvent chaud dans cette région) pour le strippage ne génère qu'une faible augmentation de température de l'eau de lavage (environ 1°C). Ce réchauffement peut être facilement compensé par le groupe

froid existant sur le circuit. Le calorifugeage de la tour est donc inutile.

La mise en place d'un filtre, sur poche ou sur cartouches, sur la boucle de recyclage permet de réduire la charge de matières en suspension, évitant un encrassement rapide de la colonne et limitant la source de matières azotées.

FIGURE 7

Schéma du procédé de lavage modifié
Diagram of modified washing process



Évaluation de l'efficacité du dispositif

Installée sur le site de production, la tour de strippage a fait l'objet d'une part, d'une validation de son fonctionnement selon une approche « procédé », c'est-à-dire par un bilan matière sur la phase gaz visant à évaluer le flux de chloramines extrait ainsi que par un suivi du réchauffement et de l'évaporation de l'eau de process en fonction du temps [12]. Ainsi, le flux de chloramines extrait peut atteindre, au cours de périodes de forte production, 10 voire 15 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ confirmant les valeurs préalablement estimées lors de l'étude préliminaire du procédé.

D'autre part, le bon fonctionnement de l'installation a été confirmé par une évaluation de l'exposition aux chloramines des opérateurs évoluant dans l'atelier de production. Des prélèvements gazeux dans l'ambiance de travail ont été réalisés pendant deux jours avec la tour à l'arrêt et deux jours avec la tour en fonctionnement.

Avec des quantités de matière traitée voisines au cours des différents jours de la campagne de mesures, l'abatement de la teneur en NCl_3 gazeux dans l'atelier est significatif. Ainsi, dès la mise en fonctionnement de la tour de strippage vers 9 h, la concentration gazeuse en trichlorure d'a-

zote décroît jusqu'à des valeurs proches de $0,25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, teneurs voisines des concentrations prévues lors de l'étude préalable. Il est important de remarquer que cette technologie ne provoque qu'un réchauffement modéré de l'eau de process ($\sim 2^\circ\text{C}$) et n'engendre pas de surconsommation de l'agent désinfectant, l'hypochlorite de sodium. Ces observations ont été confirmées lors d'une campagne de mesures supplémentaire destinée à vérifier le bon fonctionnement du dispositif après un an de service [13].

L'efficacité de la tour demeure satisfaisante même si la valeur de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a été légèrement dépassée au cours d'un

FIGURE 8

Évolution de la concentration en trichloramine dans l'atelier de production (J1-J2 : tour à l'arrêt, J3-J4 : tour en fonctionnement)
 Variation in trichloramine concentration in processing shop (J1-J2: column shut down, J3-J4: column operating)

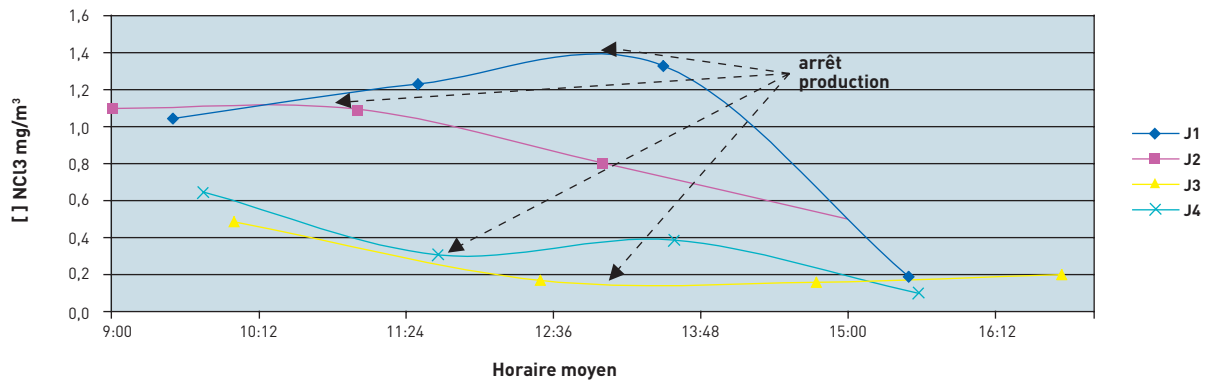
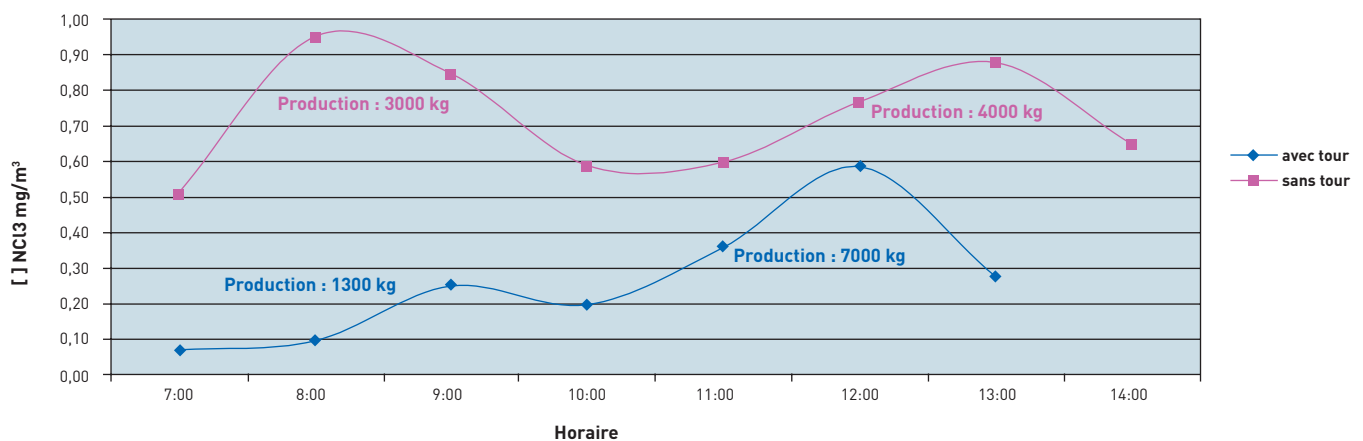


FIGURE 9

Évolution de la concentration en trichloramine dans l'atelier de production après un an de fonctionnement de l'installation de strippage
 Variation in trichloramine concentration in processing shop after one year of stripping facility operation



poste avec une production très forte. Cette baisse de performance s'explique essentiellement par un encrassement du garnissage (chute du débit d'air de strippage) dû au passage de l'eau de process non filtrée dans la tour. En effet, la spécificité de l'activité de production de la salade prête à l'emploi (eau très chargée en matière organique) engendre des difficultés quant au choix d'un système de filtration efficace.

CONCLUSION

Compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre, de son efficacité et de son faible coût, on peut supposer que le chlore restera très employé dans les années à venir. La mise en place de bonnes pratiques d'utilisation des produits chlorés, ainsi que les aménagements des procédés, devraient permettre de limiter les nuisances liées à cette utilisation.

Dans le secteur de l'agro-alimentaire comme dans les centres nautiques, des

adaptations simples des installations existantes, basées sur le strippage, permettent de maintenir des teneurs atmosphériques en trichlorure d'azote dans les ambiances de travail de l'ordre de $0,25 \text{ mg.m}^{-3}$. Les coûts d'investissement et de fonctionnement de ce type d'installation sont généralement inférieurs aux autres systèmes de traitement des eaux (UV, charbon actif). Dans un souci de continuité d'amélioration des conditions de travail, il sera utile d'optimiser les procédés décrits dans ce document. La limitation de l'exposition des salariés à NCl_3 à une valeur de $0,15 \text{ mg.m}^{-3}$ serait une réponse de prévention satisfaisante pour les hygiénistes.

De plus, au-delà des bonnes performances d'élimination du NCl_3 , il est fort probable que les contacteurs gaz/liquide mis en place dans ces deux secteurs d'activité contribuent à réduire l'exposition du personnel à d'autres produits nocifs, tels que les haloformes.

Enfin, certains industriels cherchent à abandonner la désinfection des eaux de process par le chlore et envisagent de le substituer par l'ozone. L'INRS a suivi le pilotage d'un procédé de lavage des légumes à l'eau ozonée et mis en

évidence la forte exposition des opérateurs lors des phases de nettoyage de l'installation. À ce jour, il n'existe pas de procédé sûr en termes d'hygiène du travail et l'adaptation des lignes de fabrication existantes à l'utilisation de l'ozone nécessite d'importantes modifications.

Reçu le : 05/07/2005

Accepté le : 05/10/2005

Remerciements

L'Institut a collaboré avec l'École Supérieure de Chimie Physique et Électronique de Lyon (ESCPE) pour l'étude relative aux piscines et avec l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (ENSIC) pour l'étude menée dans l'industrie agroalimentaire.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MORRIS J.C., WEIL I. and BURDEN R.P., *The formation of monochloramine and dichloramine in water chlorination*. 117th meeting, J. Amer. Chem. Soc., Detroit, Michigan, 1950.

[2] HÉRY M., HECHT G., GERBER J.M., GENDRE J.C., HUBERT G., REBUFFAUD J., *Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools*, Annals of Occupational Hygiene, 39 (1995), 427-439.

[3] HÉRY M., GERBER J.M., HECHT G., SUBRA I., POSSOZ C., DIEUDONNÉ M., ANDRÉ J.C., *Exposure to chloramines in a green salad processing plant*, Annals of Occupational Hygiene, 42 (1998), 437-451.

[4] HÉRY M., HECHT G., GERBER J.M., GENDRE J.C., HUBERT G., BLACHÈRE V., REBUFFAUD J., DOROTTEM., *Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine*, INRS, Cahiers de Notes Documentaires, 156 (1994), 285-292.

[5] HECHT G., HÉRY M., SUBRA S., AUBERT S., GERBER J.M., HUBERT G., OURY V., DIEUDONNÉ M., *Exposition aux chloramines lors du conditionnement des légumes frais prêts à l'emploi*, INRS, Cahiers de Notes Documentaires, 173 (1998), 381-387.

[6] 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).

[7] GAGNAIRE F., AZIM S., BONNET P., HECHT G., HÉRY M., *Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride*, Journal of Applied Toxicology, 14 (1994), 405-409.

[8] NADIF R. (sous la responsabilité de), *Effets sur la santé de l'exposition aux sous-produits de la désinfection de l'eau*, Rapport scientifique final INSERM U420 (2001).

[9] MASSIN N., BOHADANA A., WILD P., HÉRY M., TOAMAIN J.P., HUBERT G., *Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools*, Occupational and Environmental Medicine, 55 (1998), 258-263.

[10] GÉRARDIN F., *Traitement des eaux de lavage*, Dossier technique (1999).

[11] PROVOST E., CARRÉ M.C., MIDOUX N., PÈRE A., VIRIOT M.L., *Conception d'une tour de lavage d'eaux chargées en chloramines et destruction de chloramines par voie photochimique*, Rapport final convention INRS-ENSIC (1999).

[12] GÉRARDIN F., SUBRA I., MASSON A., *Intervention à l'usine CRUDI à Torreilles (66)*, les 3, 4, 24 et 25 juillet 2001, Compte rendu d'intervention (2003).

[13] GÉRARDIN F., SUBRA I., *Intervention à l'usine CRUDI à Torreilles (66)*, les 15 et 16 mai 2003, Compte rendu d'intervention (2003).

[14] GÉRARDIN F., GERBER J.M., HÉRY M., QUENIS B., *Extraction de chloramines par contact gaz/liquide dans les eaux de piscines*, INRS, Cahiers de Notes Documentaires, 177 (1999), 21-29.

[15] GÉRARDIN F., MULLER-RODRIGUEZ N., QUENIS B., *Stripping de la trichloramine dans les bacs tampons des piscines - Étude de différents contacteurs gaz/liquide*, Cahiers de Notes Documentaires, 184 (2001), 25-36.

[16] GÉRARDIN F., *Proposition d'aménagement du bac tampon à la piscine Aquarive à Quimper (29)*, Document de Travail (2001).

[17] SOULARD M., BLOC F., HATTERER A., *Étude expérimentale critique de trois méthodes absorptiométriques pour le dosage des halogènes et des halogénamines en solution aqueuse*, Analusis, 9 (1981), 35-46.

[18] BRUNETTO M., COLIN C., ROSSET R., *Chromatographie en phase liquide des chloramines*, Analusis, 15 (1987), 393-398.

[19] GÉRARDIN F., SUBRA I., *Mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse du trichlorure d'azote en phase aqueuse*, Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail, 194 (2004) 39-50.

[20] GÉRARDIN F., SUBRA I., *Development of method to sample and analyse nitrogen trichloride in the aqueous phase*, soumis à la revue Journal of Environmental Monitoring - Royal Society of chemistry.

[21] GÉRARDIN F., SUBRA I., *Intervention à la piscine Aquarive à Quimper (29)*, les 02 et 03 mars 2004, Compte rendu d'intervention (2004).