

AGENCE REGIONALE DE SANTE
Pays de Loire

Etude des sous-produits de désinfection
et les risques de formation au regard des
ressources, des filières et des réseaux

Phase 1 : Etude bibliographique

Rapport

01630387 | Décembre 2013 | v1





hydratec
groupe setec

11 rue Hoche
49100 ANGERS
Email : hydratec.angers@hydra.setec.fr
T : 02 41 57 05 73
F : 02 41 57 05 97

Directeur d'affaire : MHC
Responsable d'affaire : MHC
N°affaire : 01630387
Fichier : Document1

Version	Date	Etabli par	Vérifié par	Nb pages	Observations / Visa
1	12/12/2013	Bernard LEGUBE	MHC	48	

TABLE DES MATIERES

1 LA DESINFECTION

2 LES DESINFECTANTS CHIMIQUES

2.1. Dichlore gazeux (Cl₂) et hypochlorite de sodium (NaClO ou Eau de Javel NaClO+NaOH) 7

2.2. Ozone (O₃) et radical hydroxyle (OH[°]) 8

3 LA NOTION DE « CT »

LES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION ET LEURS PRECURSEURS DE FORMATION

1 RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES SPD

1.1 – Les sous-produits de chloration 11

1.1.1 Sous-produits formés et retrouvés dans l'eau potable 12

1.2.1 Principaux précurseurs de formation de sous-produits de chloration dans les eaux naturelles 13

1.3.1 Vitesse de formation des sous-produits de chloration..... 14

1.4.1 Effet de la teneur en matières organiques précurseurs 15

1.5.1 Influence du pH 15

1.6.1 Influence de l'ion bromure 16

1.7.1 Influence de la température..... 17

1.8.1 Influence de l'azote ammoniacal..... 18

1.2 – Les bromates 18

1.2.1 Mécanismes de formation des bromates par ozonation 18

1.2.2 Vitesse de formation des bromates 18

1.2.3 Effet du pH..... 19

1.2.4 Effet de la température 20

1.2.5 Effet de la présence d'azote ammoniacal..... 20

1.2.6 Influence de la teneur en matières organiques oxydables..... 21

1.2.7 Influence de l'alcalinité..... 21

2 DIFFERENTES FORMES DE MATIERE ORGANIQUE OXYDABLE VS FORMATION DE SPD

2.1 – Les matières organiques aquatiques : classification et caractérisation 21

2.1.1. Fractionnement des MON aquatiques 21

2.1.2. Caractérisation des MON aquatiques 23

2.2 – Réactivité des matières organiques aquatiques avec les oxydants 24

2.2.1. Réactivité avec le chlore..... 24

2.2.2. Réactivité avec le brome 26

CARACTERISATION DES RESSOURCES AU REGARD DES RISQUES DE FORMATION DE SPD

1 LES DIFFERENTES VOIES DE PREDICTIONS DE FORMATION DES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION

1.1- Chloration	27
1.1.1 Modèles théoriques.....	27
1.2.1 Outils statistiques	28
1.2- Ozonation	29
1.2.1 Importance du « C.t »	29
1.2.2 Outils statistiques	30

2 PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE DANS L'ANALYSE DES EAUX BRUTS POUR ESTIMER LE RISQUE DE FORMATION DE SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION

2.1. - Chloration.....	30
2.1.1. D'après les observations issues de la littérature.....	30
Compte tenu de l'ensemble des observations issues de la bibliographie, les paramètres physico-chimiques à suivre particulièrement dans les eaux brutes pour estimer le risque de formation de sous-produits de chloration sont récapitulés dans le tableau 6.....	30
2.1.2. D'après les observations usines, en général	31
2.2. Ozonation	32
2.2.1. D'après les observations issues de la littérature.....	32
2.2.2. D'après les observations usines, en général	32

CARACTERISATION DES FILIERES DE TRAITEMENT AU REGARD DES RISQUES DE FORMATION DE SPD

1 GRANDES FAMILLES DE FILIERES VS RISQUES DE FORMATION DE SPD

1.1 - Les différentes étapes de traitement capables d'éliminer les matières organiques et/ou les sites précurseurs de sous-produits de chloration (THM et AHA).....	35
1.2 - La pratique optimisée de la désinfection au regard de la formation de bromates	40
1.3 - Les risques de formation de SPD par grande famille de filières.....	40

2 PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE POUR EVALUER LE RISQUE LORS DU TRAITEMENT

CARACTERISATION DES RISQUES DE FORMATION DE SPD EN RESEAU DE DISTRIBUTION

1 DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 - Effet du réseau sur la formation de sous-produits de chloration	40
1.1.1 Rappels	40
1.1.2 Utilisation des modèles court terme (ou de chloration en usine et en réacteur de laboratoire)	40
1.1.3 Modélisation en réseau réel	41
1.1.4 Etude INVS publiée en 2009	42
1.2. Effet du réseau sur la formation de bromates	43

2 PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE POUR EVALUER LE RISQUE D'AUGMENTATION DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION EN RESEAU

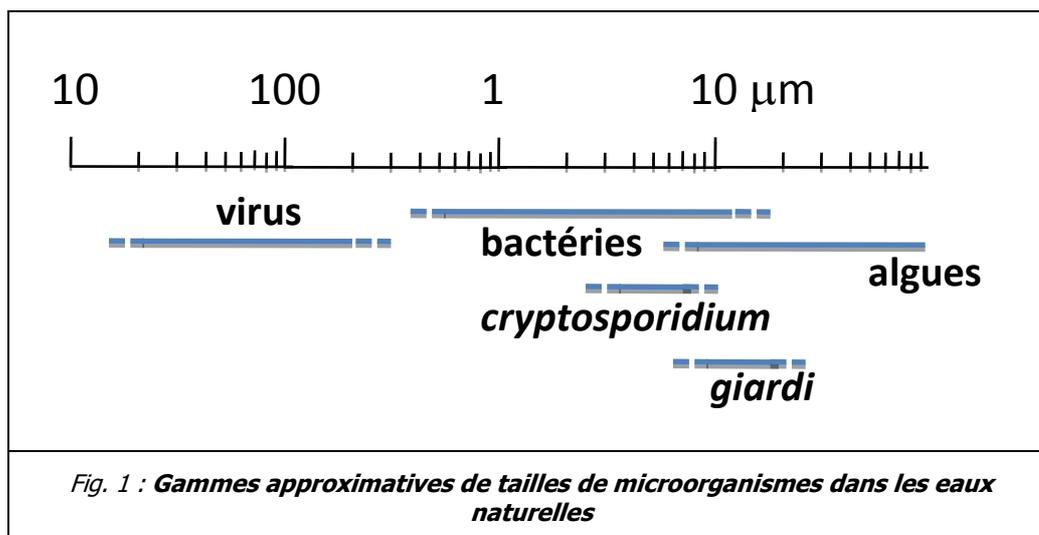
PREAMBULE SUR LA DESINFECTION

Désinfectants chimiques - Notions de « C.t »

1. LA DESINFECTION

La désinfection est une étape primordiale en production d'eau potable, qui est toujours utilisée quelle que soit la filière de traitement et la ressource utilisée¹. C'est la première priorité du traiteur d'eau. Il faut distinguer la désinfection dite « active » ou élimination des germes, pratiquée sur l'usine, de celle dite « passive » ou « de sécurité » qui consiste à maintenir une concentration minimale de désinfectant dans le réseau de distribution². Dans le premier cas, c'est l'effet bactéricide, virulicide ou biocide en général qui est recherché, alors que dans le second c'est l'effet rémanent ou bactériostatique (reviviscences bactériennes) mais également bactéricide (pollutions faibles et ponctuelles).

Les microorganismes font partie des composés en suspension, la grande majorité d'entre eux ne sont pas visibles à l'œil nu, à l'exception de quelques eucaryotes au-delà d'une dimension de 100 µm (algues et agrégats de champignons).



En production d'eau potable, ce sont les bactéries Enterobacteriaceae (ex. E. coli) Vibrionaceae (ex. Vibrio cholerae), Spirillaceae (ex. Campylobacter) et autres familles (ex. Pseudomonas, Legionella, etc.), les algues et les protozoaires (Cryptosporidium et Giardia notamment) qui sont ciblées, ainsi que les virus (Entérovirus, Adénovirus, Reovirus, Rotavirus, Hépatite A, etc.) que certains auteurs ne considèrent pas comme des microorganismes.

La désinfection « active » peut être réalisée par traitements physiques (UV, membranes, clarification conventionnelle) et par voie chimique (chlore et dérivés, ozone, dioxyde de chlore).

¹ B. LEGUBE, P. MOUCHET, Eaux de distribution – Filières de traitement, Techniques de l'Ingénieur, W 5 510, 18 p.

² J. MOLES, Eaux de distribution – Désinfection, Techniques de l'Ingénieur, W 5 500, 30 p.

L'efficacité de ces traitements est variable et dépend du micro-organisme. Par exemple, le chlore sous sa forme acide hypochloreux est suffisamment virulicide avec un « C.t » de 20 mg.min/L (cf. ci-dessous), alors qu'il n'a pratiquement aucune efficacité à cette valeur de « C.t » vis à vis des kystes de cryptosporidium. A l'inverse la microfiltration est très efficace pour retenir les kystes de cryptosporidium alors qu'elle est pratiquement inefficace vis à vis des virus.

La désinfection « passive » ou en réseau n'est pratiquée que par chloration (en France : chlore gazeux, eau de javel ou dioxyde de chlore).

2. LES DESINFECTANTS CHIMIQUES ^{3, 4} ET AUTRES NON CITES

Les principaux désinfectants chimiques utilisés en France pour la production d'eau potable sont le chlore (chlore gazeux et hypochlorite de sodium), l'ozone et le dioxyde de chlore. Notons que le dioxyde de chlore est de moins en moins utilisé à cause de la production de chlorites (réducteur conjugué du dioxyde de chlore) et que la monochloramine est interdite dans ce domaine d'application (elle est toutefois utilisée en circuit de refroidissement).

2.1. DICHLORE GAZEUX (CL₂) ET HYPOCHLORITE DE SODIUM (NACLO OU EAU DE JAVEL NACLO+NAOH)

Le dichlore gazeux est un gaz très soluble dans l'eau qui s'hydrate en acide hypochloreux (HOCl), acide faible en équilibre avec sa base conjuguée l'ion hypochlorite (ClO⁻).



Ces espèces présentent un potentiel d'oxydo-réduction standard qui les classe parmi les oxydants. La répartition des espèces Cl₂, HOCl et ClO⁻ en fonction du pH peut être calculée à partir des valeurs des constantes K. Ainsi, le dichlore ne commence à être significativement présent qu'au-dessous de pH 4, alors que les deux autres espèces sont très majoritaires entre pH 5 et 10, ensemble ou séparément avec les répartitions suivantes :

- à pH 6,5 et 15°C : entre 90 et 95 % de HOCl
- à pH 7,5 et 15°C : entre 60 et 65 % de HOCl
- à pH 8,5 et 15°C : entre 10 et 15 % de HOCl

Notons que quelques autres espèces oxydantes (dont H₂OCl⁺, Cl₂O, Cl₃⁻) sont formées dans l'eau pure mais sont très minoritaires aux valeurs de pH utilisées en désinfection.

L'appellation « chlore » et plus exactement « chlore libre » en traitement des eaux englobe les différentes espèces oxydantes (Cl₂ + HOCl + ClO⁻).

³ M. DORE (1989), Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris.

⁴ J. MOLES, Eaux de distribution – Désinfection, Techniques de l'Ingénieur, W 5 500, 30 p.

L'action recherchée du chlore libre est d'inactiver les micro-organismes, ce qui est plus efficace avec l'acide hypochloreux (encore appelé chlore libre actif) qu'avec l'ion hypochlorite (encore appelé chlore libre disponible). La valeur du pH va donc avoir un impact très important sur l'efficacité de la désinfection (on conseille généralement d'effectuer la désinfection à un pH inférieur à 8).

Par contre, l'utilisation de chlore gazeux par rapport à l'eau de javel n'aura aucun impact sur la désinfection puisque c'est la valeur du pH de l'eau à désinfecter qui détermine les espèces présentes.

Outre cette action sur les micro-organismes, le chlore libre étant oxydant, on ne pourra pas éviter que des réactions chimiques d'oxydation se produisent dans l'eau à désinfecter, certaines étant utiles bien que consommatrices de chlore libre (oxydation de Fe^{2+} en $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de Mn^{2+} en MnO_2 , de NO_2^- en NO_3^- , de NH_4^+ en N_2 , etc.), d'autres étant gênantes et peu consommatrices (Br^- en Br_2) ou très consommatrices (action sur les matières oxydables).

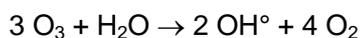
Concernant la réaction du chlore libre avec l'ion bromure, il faut noter que seul HOCl réagit et que la formation de brome libre (HOBr/BrO^-) sera défavorisée lors d'une augmentation du pH.

Concernant la réaction du chlore libre avec les matières organiques oxydables (MO) (cf. § 1.1), la valeur du pH sera également déterminante car :

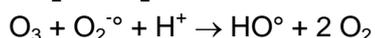
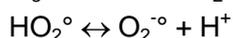
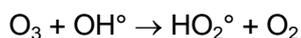
- HOCl est nettement plus réactif avec les MO que ClO^- ;
- les MO à caractère acide réagissent avec les oxydants plus rapidement sous leur forme dissociée (R-COO^- ou R-O^-) que sous leur forme libre (R-COOH ou R-OH) ;
- dans les réactions entre le chlore libre et les MO, l'étape finale conduisant aux SPD halogénés nécessite une hydrolyse basique qui sera donc favorisée lors d'une augmentation du pH.

2.2. OZONE (O_3) ET RADICAL HYDROXYLE (OH°)

L'ozone est un gaz peu soluble dans l'eau, produit *in situ*. Après dissolution l'ozone se décompose partiellement en radicaux hydroxydes, réaction initiée par les ions hydroxydes (OH^-). Cette réaction est très complexe et sa vitesse dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'eau (principalement pH et alcalinité). On peut la résumer simplement par :



Dans l'eau pure, l'ozone peut réagir avec OH° et être totalement consommé



et ainsi de suite ...

Le potentiel standard d'oxydo-réduction de ces deux oxydants (O_3 et OH°) est très élevé ce qui en fait des désinfectants très puissants mais avec des temps de rémanence bien plus faibles que le chlore libre, voire excessivement courts pour le radical hydroxyle. Pour cette raison, l'ozone n'est pas utilisé en désinfection « passive » ou en réseau.

Les propriétés de l'ozone en font toutefois un réactif chimique de choix, utilisé en pré oxydation ou en inter oxydation des filières de production d'eau potable, notamment à partir d'eau superficielle⁵. Ces propriétés sont :

- un pouvoir virulicide élevé ;
- un réducteur conjugué (O₂) favorable ;
- la possibilité de transformer les matières organiques oxydables réfractaires aux bactéries en matières organiques biodégradables ;
- un pouvoir « détoxifiant » significatif ;
- la capacité à oxyder le fer ferreux et le manganèse manganoux.

Les principaux défauts de réactivité de l'ozone sont de ne pas oxyder l'azote ammoniacal et de réagir sur les bromures conduisant à du brome libre et (surtout) à des bromates.

Concernant la formation de bromates, il faut noter que c'est seulement l'ion hypobromite (formé par réaction de l'ozone sur l'ion bromure) qui peut réagir avec l'ozone pour former du bromate. Cette dernière réaction sera donc défavorisée quand le pH diminue (compte tenu de la constante d'acidité de HOBr).

3. LA NOTION DE « C.T »

Il est important de comprendre la notion de « C.t » en désinfection. C'est en fait le résultat d'une simplification de l'application d'un modèle cinétique banal entre deux réactifs, une concentration en oxydant et un nombre de microorganismes.

Le modèle simplifié de CHICK revu par WATSON prévoit que l'abattement de microorganismes ($\ln(N_0/N)$) est directement proportionnel au produit « Cⁿ.t », avec « C » concentration résiduelle en désinfectant chimique (supposée constante), « t » temps de contact entre le désinfectant et les microorganismes, « n » voisin de 1 dans l'eau.

$$\ln(N_0/N) = \square \cdot C^n \cdot t \quad \text{avec } n = 1$$

Autrement dit, quelle que soit la valeur de « C » (par exemple en mg/L) par rapport à « t » (par exemple en minutes), c'est la valeur du produit « C.t » (par exemple en min.mg/L) qui va être déterminante et non « C » et « t » considérés séparément.

La constante \square est une constante cinétique que WATSON appelle coefficient de létalité. Elle dépend notamment du désinfectant, des microorganismes, du pH et de la température. Par exemple, les valeurs de \square pour le couple « O₃/virus » sont en moyenne 100 fois plus faibles que pour le couple « O₃/bactéries entériques », montrant ainsi la plus grande résistance des virus à l'ozone. Comme autre exemple, on peut citer que le couple « HOCl/bactéries entériques » présente un \square 100 fois plus élevé que le couple « ClO⁻/bactéries entériques ».

En théorie (travaux de recherche), les valeurs de « C.t » annoncées pour inactiver 99 % des micro-organismes de type bactéries entériques et virus sont faibles (notamment par rapport aux habitudes pratiquées en production d'eau potable) alors qu'elles sont très élevées pour les

⁵ B. LEGUBE, P. MOUCHET, Eaux de distribution – Filières de traitement, Techniques de l'Ingénieur, W 5 510, 18 p.

protozoaires, ce qui conduit naturellement à éliminer ces derniers plutôt par voie physique (membranes ou UV).

Tableau 1 : Valeurs de « C.t » (en min.mg/L) pour la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine par le chlore et l’ozone

Valeurs de « C.t » pour inactivation à 99 %, d’après bibliographie ⁶			Valeurs de « C » et « t » pratiquées <i>a minima</i> ⁷		
Microorganismes	Chlore libre actif pH 6 à 7	Ozone pH 6 à 9	Microorganismes	Chloration	Ozonation
E. coli	0,034 à 0,05	0,02	Bactéries entériques	C= 0,1 à 0,2 mg/L t = 10 à 15 min	C = 0,1 à 0,2 mg/L t = 1 à 2 min
Polio 1	1,1 à 2,5	0,1 à 0,2			
Rotavirus	0,01 à 0,05	0,006 à 0,06	Virus	C= 0,3 à 0,5 mg/L t = 30 à 45 min	C = 0,4 mg/L t = 4 min
Giardia lamblia	47 à 150	0,5 à 0,6			
Giardia muris	30 à 630	1,8 à 2			
Cryptosporidium	7200	2,5 à 3			

⁶ Par exemple : P. PIRIOU, P. ECHAVIDRE (2004), Les problèmes de désinfection en zone rurale : la problématique du choix de désinfectant, TSM n°12, pp. 24 - 40

⁷ Par exemple : M. PRADOS, D. CLERET, A. GAID (2004), Comment concevoir et exploiter les traitements pour limiter les sous-produits de désinfection, TSM n°5, pp. 18 - 28

LES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION ET LEURS PRECURSEURS DE FORMATION

Les sous-produits de désinfection (SPD) faisant l'objet de cette étude sont, d'une part, les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques (AHA) formés lors de la chloration, et d'autre part, les bromates formés principalement par ozonation. Ces deux groupes de SPD seront donc abordés séparément dans les paragraphes qui suivent.

1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES SPD

1.1 – LES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

La réaction haloforme est connue depuis très longtemps comme étant une réaction conduisant à la formation de CHX_3 par réaction d'un dihalogène (X_2) sur l'acétone en milieu aqueux basique.

La découverte dans les années 70 de la présence de chloroforme (CHCl_3) dans les eaux potables a conduit à une multitude de travaux et (probablement) à des dizaines de milliers de publications sur le sujet. Aujourd'hui de nombreux sous-produits de la chloration ont été identifiés^{8,9,10,11}, l'ensemble étant quantifié par la mesure des composés organo-halogénés totaux (TOX ou AOX).

Leur présence peut poser un problème de santé publique en raison des effets sanitaires mis en évidence et de la prévalence de l'exposition. Certaines études épidémiologiques confortent maintenant une association entre l'exposition aux sous-produits de chloration et l'apparition de cancers de la vessie et colorectal chez l'homme.

L'OMS et de nombreux pays imposent le contrôle des sous-produits de chloration dans les eaux potables distribuées, en ciblant quelques composés principaux comme les trihalométhanes, les acides haloacétiques et autres organo-halogénés. L'Union Européenne et la France ont choisi de n'inclure dans les paramètres de qualité obligatoire (limite de qualité) que les THM totaux à une concentration maximale admissible de 100 $\mu\text{g/L}$ au robinet du consommateur, pour le total des concentrations massiques des quatre chlorés et bromés (cf. tableau 2).

⁸ D. MOULY et al. (2010), L'exposition des Français aux sous-produits de chloration, TSM n°12, pp. 51-60

⁹ M. FIELDING (1996), La désinfection, ses sous-produits et leur contrôle, TSM, N° 7-8, pp. 524-529 ;

¹⁰ A. DEGUIN (1996), Maîtrise de la désinfection de l'eau et des sous-produits de désinfection, TSM n° 7-8, pp. 516-523.

¹¹ S. GABORIT et al. (2011), L'évolution des sous-produits de désinfection en réseau d'eau potable, TSM n°11, pp. 73-88.

1.1.1 Sous-produits formés et retrouvés dans l'eau potable

Les THM et les AHA représentent entre 25 à 50 % des TOX, c'est pourquoi ce sont les cibles de la réglementation actuelle (THM) et future (AHA). Les autres classes significatives de sous-produits de chloration connus sont les haloacétonitriles (environ 2 % des TOX), l'hydrate de chloral (environ 1 à 2 % des TOX), le chlorure de cyanogène (environ 1 % des TOX) ; les halocétones, halonitrométhanés, haloamides, furanones, chlorophénols, chloropicrine, nitrosamines et autres divers composés sont très peu présents (tableau 2).

Tableau 2 : Principaux sous-produits de chloration identifiés dans les eaux potables chlorées (les iodo-composés ne sont pas listés)¹²

Groupes	Sous-produits
Trihalométhanes (THM)	trichlorométhane ou chloroforme (TCM) bromodichlorométhane (BDCM) chlorodibromométhane (CDBM) tribromométhane ou bromoforme (TBM)
Acides haloacétiques (AHA)	acide monochloroacétique (AMCA) acide dichloroacétique (ADCA) acide trichloroacétique (ATCA) acide bromoacétique (AMBA) acide dibromoacétique (ADBA)
Haloacétonitriles (HACN)	monochloroacétonitrile (MCAN) dichloroacétonitrile (DCAN) monobromoacétonitrile (MBAN) bromochloroacétonitrile (BCAN) dibromoacétonitrile (DBAN) bromodichloroacétonitrile (BDCAN) trichloroacétonitrile (TCAN)
Halocétones	Chloroacétone dichloropropanone trichloropropanone dichlorobutanone trichlorobutanone
Chlorofuranones	3-chloro-4-(dichlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) 3-chloro-4-(bromochlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (BMX-1) 3-chloro-4-(dibromométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (BMX-2) 3-bromo-4-(dibromométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (BMX-3)

¹² D. Mouly et al. (2008), Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine en France, INVS, 73 p. www.invs.sante.fr

Divers	trichloroéthanal (chloral) chloropicrine chlorophénols acide E-2-chloro-3-(dichlorométhyl)-4-oxobuténoïque (EMX) chlorure de cyanogène N-nitrosodiméthylamine (NDMA) chloroacétamide chloronitrométhane bromonitrométhane dichloronitrométhane
--------	---

1.1.2 Principaux précurseurs de formation de sous-produits de chloration dans les eaux naturelles

L'acétone n'étant pas présente dans les eaux destinées à la production d'eau potable, d'autres composés organiques potentiellement présents dans les eaux ont été recherchés comme possibles précurseurs de formation des sous-produits de chloration. Dans les années 80, les premiers travaux de recherche sur ce sujet ont porté sur les composés aromatiques, notamment phénoliques, sur les méthyl-cétones et sur les acides aminés ; travaux qui ont eu le mérite de mieux appréhender les mécanismes.

Ces composés précurseurs n'étant pas suffisamment présents dans les eaux naturelles pour pouvoir expliquer à eux seuls le potentiel de formation de THM et de TOX de ces eaux, de nouveaux travaux de recherche se sont alors orientés vers l'étude de la réactivité des substances humiques naturelles extraites d'eaux de surface.

La littérature est trop riche dans ce domaine pour être examinée et citée d'une manière exhaustive, le tableau 3 résume quelques résultats^{13,14,15} obtenus principalement au laboratoire de recherche de Poitiers. Ces résultats montrent que les substances humiques aquatiques naturelles et les peptides et protéines, doivent être considérés comme les principaux précurseurs de formations de THM et TOX, compte tenu de leurs participation déterminante au COD des eaux naturelles (cf . § 1.3).

¹³ M. DORE (1989), Chimie des oxydants et traitement des eaux, technique et Documentation, Lavoisier, Paris.

¹⁴ L. HUREKI, J-P. CROUÉ, B. LEGUBE (1994), Chlorination studies of free and combined aminoacids, Water Research, 28 (12), pp. 2521-2531.

¹⁵ B. LEGUBE et al (1990), Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises, Revue des Sciences de l'Eau, 3 (4), pp. 399-424.

1.1.3 Vitesse de formation des sous-produits de chloration

Les mécanismes connus de la formation de THM et de TOX par les précurseurs modèles simples (résorcinol, méthyl-cétone, acide aminé) font généralement intervenir plusieurs phases :

- une étape primaire de chloration, qui consiste en une substitution électrophile d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore ;
- une ou plusieurs étapes secondaires de chloration conduisant à l'introduction d'un ou plusieurs atomes de chlore dans la molécule, ces deux étapes conduisent à la formation de chlorophénols (cas des phénols) ou de chlorocétones (cas des méthyl-cétones) ou encore de chloramines organiques (cas des acides aminés) ;
- une étape d'hydrolyse acide ou basique accompagnée parfois d'une perte de CO₂, conduisant au chloroforme (tous les cas), aux acides mono-, di- et tri-chloroacétiques (cas des phénols) et aux chloronitriles (cas des acides aminés).

Les étapes d'hydrolyse conduisant aux produits finaux (TCM, AMCA, ADCA, ATCA, MCAN, DCAN, TCAN, etc., tableau 2) sont généralement cinétiquement déterminantes. La vitesse globale de réaction dépend du précurseur modèle et du pH. Elle est très rapide pour le résorcinol (diphénol) à pH neutre et très lente pour l'acétylacétone.

Pour les substances humiques naturelles aquatiques, ce sont plusieurs sites aromatiques (polyphénoliques) et méthyl-cétoniques qui réagissent chacun à leur vitesse et avec leurs différentes étapes. Le mécanisme est donc plus compliqué et seule une approche globale de la vitesse de consommation de chlore et/ou de formation du chloroforme est décrite en bibliographie. En présence de chlore libre résiduel, la consommation en chlore ainsi que la formation de TCM, ADCA et ATCA se poursuit pendant plusieurs dizaines, voire centaines, d'heures^{16,17,18,19} comme observé également en eau traitée pour la consommation en chlore²⁰. Dans ce cas, en présence de chlore libre, la consommation de chlore et la formation de sous-produits de chloration en 2 heures ne représente environ qu'un tiers du potentiel total. En absence de chlore libre résiduel après quelques heures, la consommation en chlore est bien évidemment stoppée mais la formation de sous-produits peut continuer légèrement à cause des réactions d'hydrolyse qui se poursuivent même en absence de chlore libre résiduel.

Tableau 3 : Réactivité du chlore libre sur les principaux précurseurs de sous-produits de chloration à pH proche de la neutralité

¹⁶ M. DORE (1989), Chimie des oxydants et traitement des eaux, technique et Documentation, Lavoisier, Paris.

¹⁷ J-P. CROUE (1987), Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, N°89.

¹⁸ P. RACAUD, S. RAUZY (1994), Etude de la cinétique de formation des principaux sous-produits de chloration, TSM n°5, pp. 243-249

¹⁹ H. GALLARD, U. VON GUNTEN (2002), Chlorination of natural organic matter : kinetics of chlorination and of THM formation, Water Research 36, pp. 65-74.

²⁰ A. JADAS-HECART et al. (1992), Demande en chlore d'une eau potable : modélisation et applications pratiques, Water Research, 26 (8), pp. 1073-1084.

Familles de précurseurs potentiels	Consommation de chlore (temps de réaction)	Formation de THM (temps de réaction)	Formation de TOX (temps de réaction)
Acides carboxyliques (acétique, malonique)	<0,1 à 3 mg Cl ₂ /mg C (15 h)	Faible	Faible
Alcools aliphatiques	Faible	Faible	Faible
Aldéhydes et cétones (acétone, acétylacétone)	0,2 à 5 mg Cl ₂ /mg C (15 h)	Faible	Faible
Hydrates de carbone (sucres)	Faible	Faible	Faible
Acides aminés (leucine, acide aspartique, tyrosine)	2,5 à 9 mg Cl ₂ /mg C (72 h)	3 à 400 µg CHCl ₃ /mg C (72 h)	12 à 500 µg Cl ⁻ /mg C (72 h)
Peptides, protéines	3 à 3,5 mg Cl ₂ /mg C (72 h)	15 à 100 µg CHCl ₃ /mg C (72 h)	12 à 150 µg Cl ⁻ /mg C (72 h)
Composés aromatiques (phénol, résorcinol, acide salicylique, aniline)	5 à 10 mg Cl ₂ /mg C (15 h)	150 à 4500 µg CHCl ₃ /mg C (72 h)	700 à 1500 µg Cl ⁻ /mg C (72 h)
Substances humiques naturelles extraites d'eau de surface (Cébron, Gartempe, Villejean, Seine)	1,2 à 1,6 mg Cl ₂ /mg C (72 h)	100 à 200 µg CHCl ₃ /mg C (72 h)	100 à 170 µg Cl ⁻ /mg C (15 h)

1.1.4 Effet de la teneur en matières organiques précurseurs

Bien évidemment, plus la concentration en matière organique précurseur est élevée dans une eau, plus la consommation en chlore est grande (il faudra appliquer une dose de chlore plus élevée pour atteindre la valeur souhaitée de « C.t ») et plus la formation de sous-produits de chloration est importante.

1.1.5 Influence du pH

La valeur du pH sera également déterminante car :

- HOCl est nettement plus réactif que ClO⁻ ;
- les composés organiques à caractère acide réagissent avec les oxydants plus rapidement sous leur forme dissociée (R-COO⁻ ou R-O⁻) que sous leur forme libre (R-COOH ou R-OH) ;

- dans les réactions entre le chlore libre et les MO, l'étape finale conduisant aux SPD halogénés nécessite une hydrolyse basique qui sera donc favorisée lors d'une augmentation du pH.

C'est ainsi qu'avec les phénols la formation de chloroforme sera maximisée entre pH 7 et 8 (dépendant du pK_a des phénols) et avec les cétones vers pH 12. Avec les acides fulviques (partie des substances humiques), la production de chloroforme augmente progressivement avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 11 (ex. Figure 2).

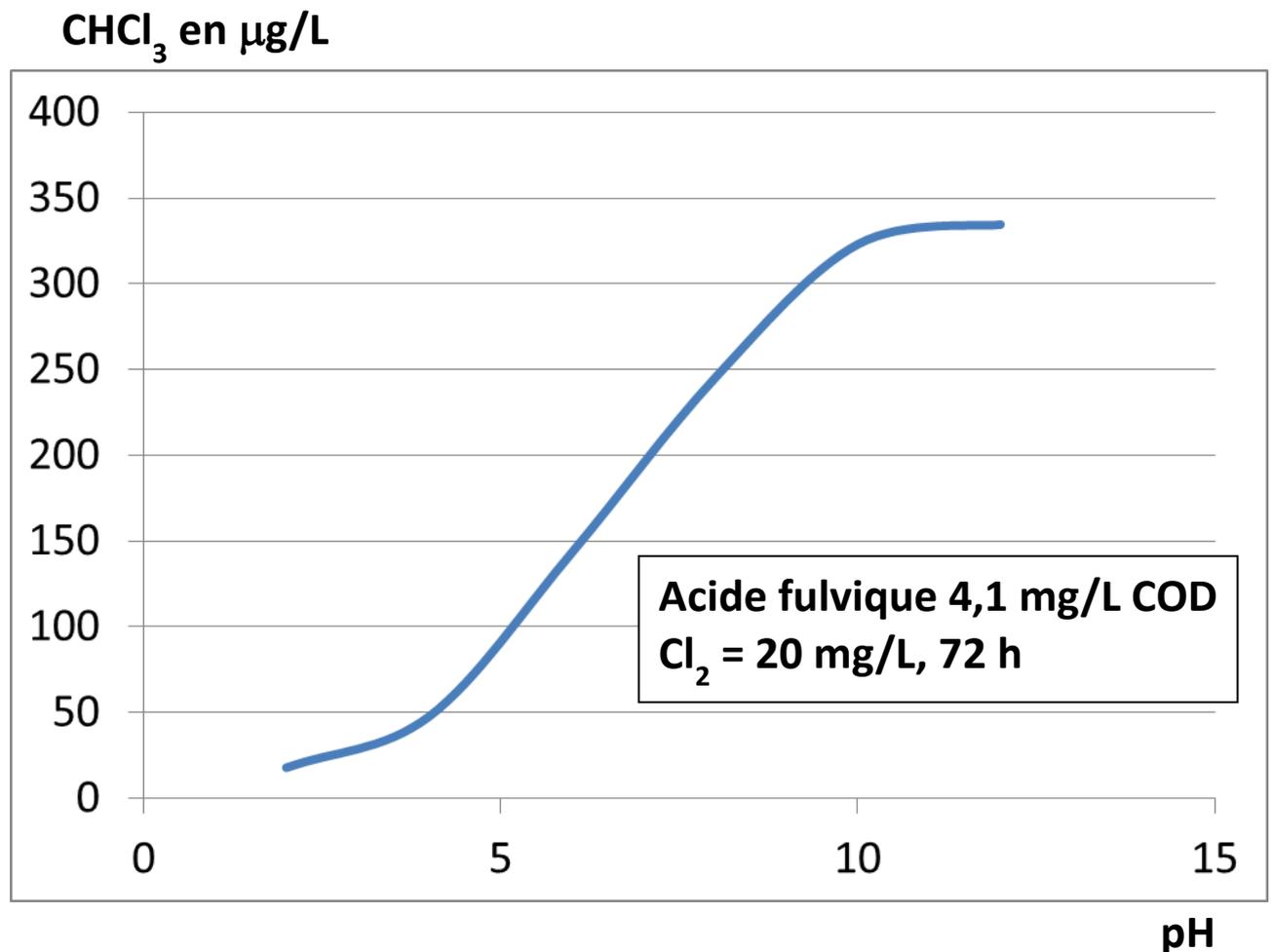


Figure 2 : **Effet du pH sur la chloration d'un acide fulvique extrait d'une eau de surface**

1.1.6 Influence de l'ion bromure

L'acide hypochloreux est capable d'oxyder rapidement l'ion bromure en acide hypobromeux (à cause des différences de potentiel standard d'oxydo-réduction entre les deux couples).

Comme l'acide hypobromeux est très réactif avec les composés organiques, plus réactif que l'acide hypochloreux, des faibles concentrations en bromures suffiront à induire la formation

d'organo-bromés et d'organo-mixtes (chlorobromés) lors de la chloration d'eaux contenant des MO oxydables et des bromures.

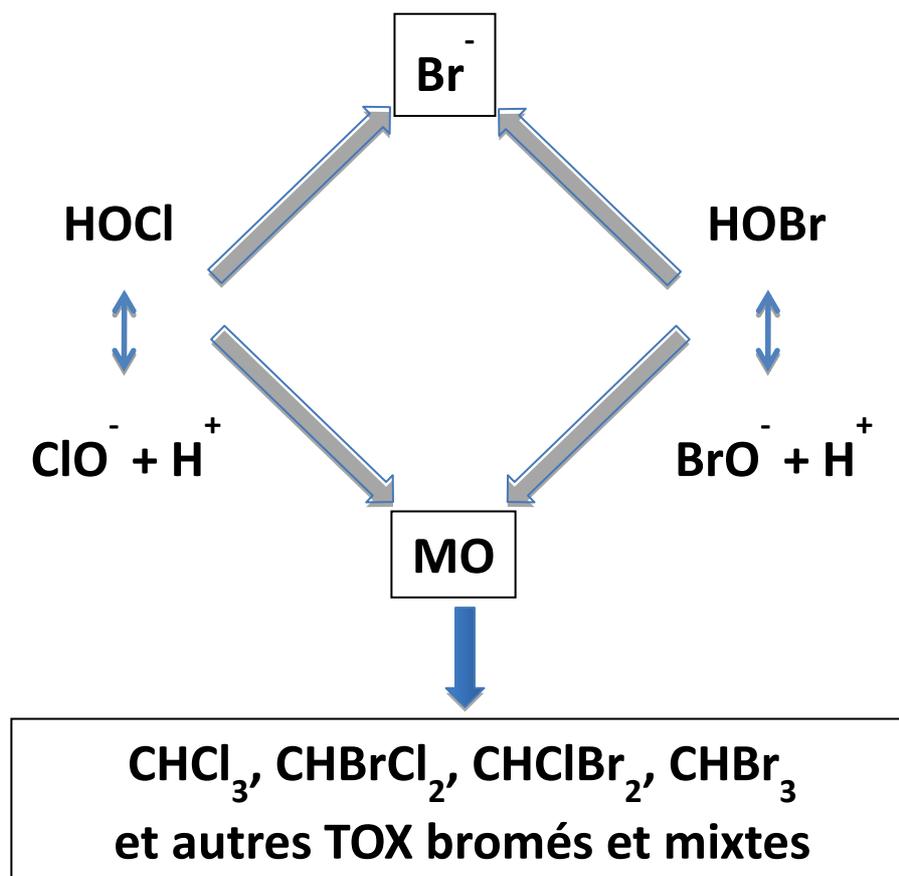


Figure 3 : *Influence des bromures sur la formation de sous-produits de chloration*

En outre, le brome étant plus lourd que le chlore, la formation d'organo-bromés (ou mixtes), aux dépens d'organo-chlorés, augmentera artificiellement la concentration totale en THM ou HAA exprimée en $\mu\text{g/L}$.

1.1.7 Influence de la température

Il y a deux effets de la température sur la formation des sous-produits de chloration qui sont antagonistes :

- l'augmentation de la température accélère les vitesses de réaction généralement en doublant les vitesses par tranche de 10°C (Loi d'Arrhenius),
- l'augmentation de la température augmente la constante d'équilibre des couples acide/base (Loi de Van t'Hoff), ce qui revient à diminuer la proportion de chlore réactif (HOCl) dans le chlore libre ($\text{HOCl} + \text{ClO}^-$) à pH constant, donc à diminuer le potentiel de réactivité sur les composés organiques.

1.1.8 Influence de l'azote ammoniacal

La présence d'azote ammoniacal va contribuer à la consommation rapide de chlore aux dépens de la formation de sous-produits, mais va seulement retarder cette formation. Une fois le « break-point » satisfait, soit pour une valeur donnée du « C.t » (cf. préambule) en chlore libre, l'influence initiale de l'azote ammoniacal (comme tout autre composé inorganique consommateur de chlore) sera négligeable. Notons que la monochloramine réagit sur les matières organiques oxydables en formant majoritairement de l'acide dichloroacétique (ADCA).

1.2 – LES BROMATES

L'établissement du premier mécanisme de formation des bromates par ozonation date de 1983, mais c'est seulement en 1986 que des travaux d'une équipe japonaise sur la toxicité du bromate de potassium ont éveillé les inquiétudes de l'OMS sur le potentiel carcinogène du bromate de potassium, travaux confirmés par une équipe américaine fin des années 90. C'est pourquoi la directive européenne de 1998 a classé les bromates dans les paramètres obligatoires avec un objectif de 10 $\mu\text{g/L}$ à atteindre en 2008, aujourd'hui limite de qualité de la réglementation française.

Les bromates dans les eaux potables distribuées ont deux origines, les impuretés de l'eau de Javel et la formation lors de l'ozonation à partir des bromures. Les bromures sont naturellement présents dans les eaux dans un rapport environ 1000 fois plus faible que les chlorures.

1.2.1 Mécanismes de formation des bromates par ozonation

Les réactions clés conduisant à la formation de bromates par l'ozone (O_3) et le radical hydroxyle (OH^\bullet) sont présentées dans la figure 4 suivante, reconstruite à partir des travaux publiés^{21,22}.

1.2.2 Vitesse de formation des bromates

Les étapes initiales du mécanisme de formation du bromate par l'ozone sont relativement lentes, notamment l'étape transformant l'ion hypobromite (BrO^-) en ion bromite (BrO_2^-). En absence de concentrations significatives en radical hydroxyle (provoquée par exemple par un procédé d'oxydation avancé de type $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou O_3/UV), il faudra donc un résiduel d'ozone et un temps de contact significatifs pour voir apparaître des bromates en traitement des eaux (autres conditions de concentration en bromure et de pH favorables). C'est la raison pour laquelle la

²¹ U.VON GUNTEN, J. HOIGNÉ (1994), Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters : interaction of ozone and hydroxyl radicals reactions, Environ. Sci. Technol., 28 (7), pp. 1234-1242.

²² U.VON GUNTEN, V. OLIVERAS (1998), Advanced oxidation of bromide-containing waters : bromate formation mechanisms, Environ. Sci. Technol., 32 (1), pp. 62-70.

formation des bromates n'est visible qu'en présence d'une valeur significative du « C.t » (cf. Préambule et Figure 5), donc jamais ou très rarement en pré-ozonation²³.

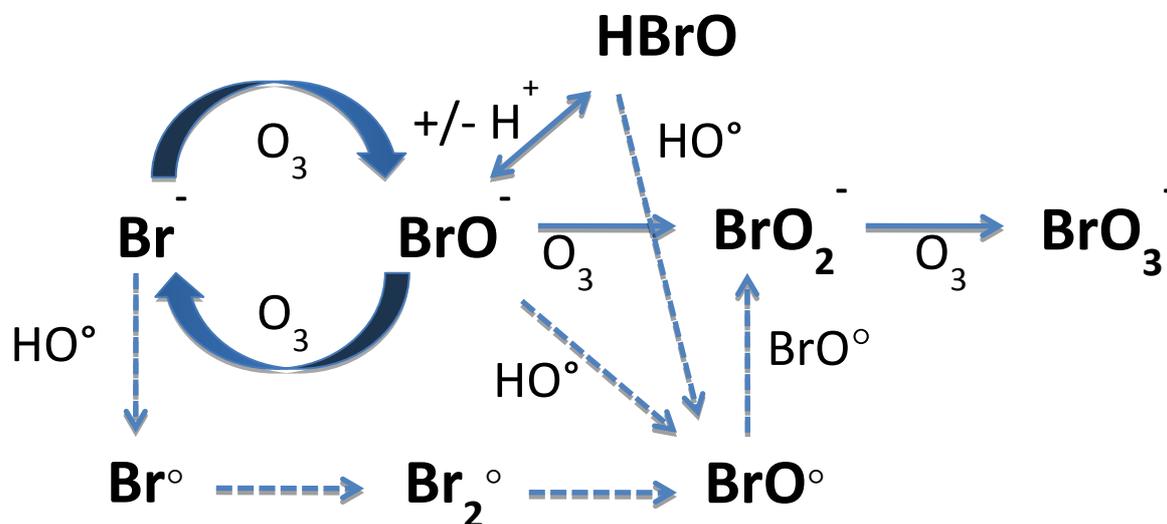


Figure 4 : Mécanismes connus de formation du bromate par l'ozone et le radical hydroxyle

1.2.3 Effet du pH

Si l'ion hypobromite (BrO^-) réagit avec l'ozone et le radical hydroxyle pour former l'ion bromite (BrO_2^-) qui est oxydé immédiatement en ion bromate, l'acide hypobromeux (HOBr) ne réagit qu'avec le radical hydroxyle et ne réagit pas avec l'ozone. Comme une diminution du pH va conduire à une diminution de la concentration formée en BrO^- (aux profit de HOBr) et à une diminution de la production de radicaux hydroxyles (cf. Préambule), la formation de bromates sera défavorisée à faible pH, toutes autres conditions identiques (« C.t », Br^- , température, etc.) (Figure 5).

²³ B. LEGUBE et al. (2001), Sous-dossier : les bromates – B. Inventaires et préconisations, TSM n°6, pp. 70-79.

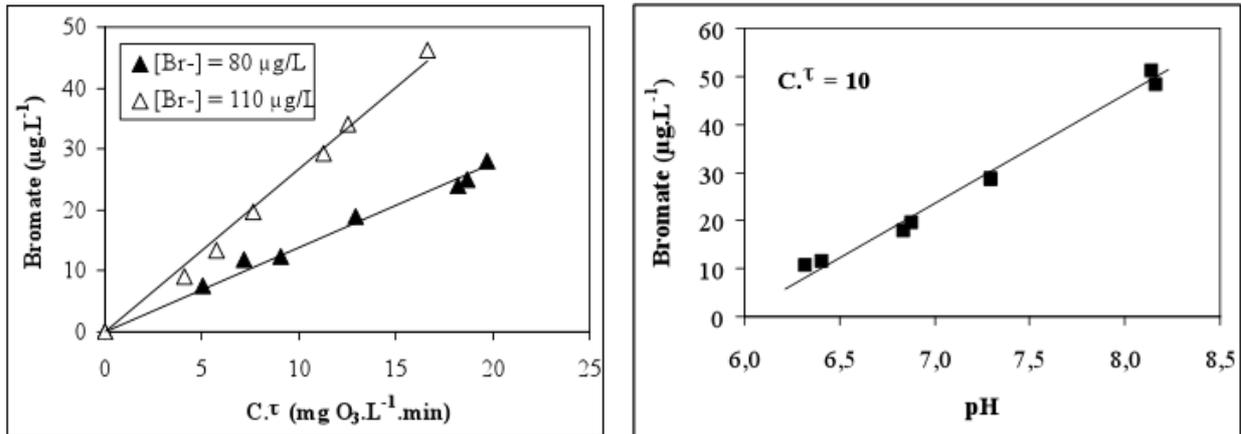


Figure 5 : Effet du « C.t », de la concentration en bromure et du pH sur la formation des bromates par ozonation d'une eau naturelle ($C.t = C.t$)

1.2.4 Effet de la température

Comme dans le cas de la chloration, l'augmentation de la température va avoir deux effets, mais qui vont dans le même sens pour l'ozonation du bromure en bromate :

- augmentation des vitesses de réaction, donc augmentation de la formation de bromate pour un « C.t » donné ;
- augmentation de la constante d'acidité de HOBr/BrO⁻, ce qui conduit à une augmentation de la proportion de BrO⁻, donc à une augmentation de la formation de bromate pour un « C.t » donné.

Sur une eau naturelle, il a été montré²⁴ que l'augmentation de la température de 5° à 21°C peut doubler la concentration en bromates formés par ozonation (toutes autres conditions identiques).

1.2.5 Effet de la présence d'azote ammoniacal

L'effet de l'azote ammoniacal est déterminant sur la formation des bromates par ozonation. Il a été montré²⁴ que la présence de 100 µg/L de N-NH₄⁺ pouvait diminuer de presque 3 fois la formation de bromates dans une eau naturelle par rapport à la même eau sans N-NH₄⁺ (toutes autres conditions identiques). En fait, l'azote ammoniacal consomme rapidement le couple HOBr/BrO⁻ aux dépens de la formation de bromates (pour faire des bromamines dont on connaît mal la réactivité et le devenir).

²⁴ B. LEGUBE et al. (2001), Sous-dossier 2 : Les bromates – A. Mécanismes et conditions de formation, TSM n°6, pp. 61-69.

1.2.6 Influence de la teneur en matières organiques oxydables

A « C.t » constant, on pourrait s'attendre à ce que la teneur en matière organique oxydable soit sans effet puisque n'intervenant pas directement dans la formation des bromates et sachant que, pour atteindre une valeur de « C.t », la demande en ozone de cette matière organique doit être satisfaite. Toutefois, les matières organiques naturelles sont également très réactives vis à vis du couple HOBr/BrO⁻ et jouent donc un rôle semblable à celui de l'azote ammoniacal. Plus la teneur en matière organique est élevée, moins la formation de bromates est importante (toutes autres conditions identiques), mais il se formera des sous-produits organo-bromés.

1.2.7 Influence de l'alcalinité

A *priori*, les ions bicarbonates étant des pièges à radicaux hydroxyles, une eau présentant un TAC élevé devra moins favoriser la formation de bromates par rapport à une eau présentant un faible TAC (toutes autres conditions identiques). Cet effet a été reporté dans quelques travaux²⁵.

2 – DIFFERENTES FORMES DE MATIERE ORGANIQUE OXYDABLE VS FORMATION DE SPD

2.1 – LES MATIERES ORGANIQUES AQUATIQUES : CLASSIFICATION ET CARACTERISATION

De par leur rôle dans la formation des sous-produits de chloration, les matières organiques naturelles (MON) aquatiques ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche, notamment sur leur classification et leur caractérisation. Leur origine est encore discutée mais on admet aujourd'hui que les eaux contiennent une partie de MON « autochtone » générée au sein du milieu aquatique (activité phytoplanctonique en particulier) et une partie « allochtone » venant du sol (lessivage des sols et percolation), auxquelles il faut ajouter, pour les rivières, une partie « anthropique » (non naturelle) venant des stations d'épuration et rejets divers.

2.1.1. Fractionnement des MON aquatiques

Plusieurs techniques de séparation peuvent être citées :

²⁵ D. WOLBERT et al (2002), Influences des principales caractéristiques d'une eau naturelle sur la production d'ions bromate lors de l'ozonation, JIE 2002 Poitiers, conférence n°24, 15 pages.

- filtration sur membrane de microfiltration (0,45 μ m), conduisant à deux fractions du carbone organique total (COT), la fraction particulaire (COP) et la fraction dissoute (COD) ;
- séparation par biodégradation du COD, conduisant à une fraction biodégradable (CODB) et une fraction dite « réfractaire » ;
- filtration sur membrane d'ultrafiltration et nanofiltration (30 à 0,5 kDa) du COD, conduisant à des fractions dissoutes de différentes masses moléculaires apparentes (en daltons ou g/mole) ;
- chromatographie par exclusion de taille (SEC ou « size exclusion chromatography) des groupes de molécules constituant le COD, couplée à une mesure d'absorbance UV, voire aujourd'hui à une mesure de carbone organique ;
- séparation des constituants du COD par les différences d'hydrophobicité vis à vis d'adsorbants synthétiques de type XAD-8 et XAD-4 (technique également utilisée pour extraire les matières organiques des eaux en vue d'obtenir une « poudre » après lyophilisation finale) conduisant à plusieurs fractions que l'on qualifiera par la suite :
 - o de « fraction hydrophobe ou HPO » (globalement retenue sur résine adsorbante XAD-8 dans les conditions de la technique opératoire), fraction appelée plus fréquemment « substances humiques » qui contient majoritairement les acides fulviques (80 % en moyenne), les acides humiques et autres composés hydrophobes neutres;
 - o de fraction transphilique ou « TPH » (globalement retenue sur résine adsorbante XAD-4, après rétention des HPO sur résine XAD-8, dans les conditions de la technique opératoire) ;
 - o de fraction hydrophile ou « HPI » (globalement non retenue sur résine adsorbante XAD-8 puis XAD-4 dans les conditions de la technique opératoire).

Le tableau suivant résume les principales données de la littérature.

Tableau 4 : Valeurs moyennes (ou fourchettes de valeurs) des différentes classes de matières organiques aquatiques (principalement naturelles) en % de carbone organique

Techniques de séparation	Eaux superficielles brutes	Eaux souterraines brutes
Par filtration 0,45 μ m	COP : 5 à 10 % COD : 90 à 95 %	COP : très faible COD : proche de 100 %
Par biodégradation	CODB : 20 à 25 %	CODB : rares données
Par filtration sur membrane	0,45 μ m à 30 kDa : 2 à 5 % 30 à 10 kDa : 1 à 2 % 10 à 5 kDa : 50 % 5 à 1 kDa : 7 à 10 %	

	< 0,5 kDa : 15 à 45 %	
Par adsorption sur résine XAD	HPO : 55 % en moyenne (40 à 70 % pour eaux de rivière et 50 à 60 % pour eaux de retenue) TPH : 20 % en moyenne (10 à 27 % pour eaux de rivière et 19 à 24 % pour eaux de retenue) HPI : ~ 25 %	HPO : 25% à 80 % selon la profondeur TPH : 15 à 50 % HPI : 3 à 25 %

Toutes ces méthodes de séparation peuvent être croisées, par exemple on sait que la fraction HPO (ou substances humiques) présente des masses moléculaires apparentes supérieures 0,5 kDa (de 0,5 à 1,5 kDa pour la partie « acides fulviques » qui représente 80 à 90 % des fractions HPO, et > 1,5 kDa pour les acides humiques) alors que la masse moléculaire de la fraction TPH est comprise entre 0,2 et 0,5 kDa.

2.1.2. Caractérisation des MON aquatiques

La première indication sur la teneur en matières organiques d'une eau est la mesure globale de la matière oxydable (Ox. KMnO_4 en milieu acide ou éventuellement DCO), du carbone organique (COT ou COD) ou encore de l'absorbance UV (généralement à 254 nm), cette dernière pouvant être sujette à des interférences importantes par des composés minéraux (notamment nitrates et fer).

• L'absorbance UV relative ou SUVA qui est le rapport de l'absorbance UV à 254 nm au COD peut donner des indications intéressantes sur la nature aromatique des matières organiques et sur leur réactivité avec le chlore ou le brome (cf. ci-après). Les valeurs de SUVA indiquées dans la littérature sont :

- pour les eaux brutes de rivière : $0,020$ à $0,033 \text{ cm}^{-1} / (\text{mg C.L}^{-1})$
- pour les eaux brutes de retenue : $0,032$ à $0,037 \text{ cm}^{-1} / (\text{mg C.L}^{-1})$
- pour les eaux souterraines : $0,014$ à $0,043 \text{ cm}^{-1} / (\text{mg C.L}^{-1})$, ce qui est très variable (car il y a peu de données disponibles, les valeurs sont très faibles et trop dépendantes de la profondeur des eaux prélevées)
- pour les fractions HPO : $0,034$ à $0,051 \text{ cm}^{-1} / (\text{mg C.L}^{-1})$ (correspondant à 20 à 27 % de C aromatique)
- pour les fractions TPH : $0,022$ à $0,023 \text{ cm}^{-1} / (\text{mg C.L}^{-1})$ (10 % de C aromatique).

• D'autres analyses spectrales toujours globales mais plus discriminantes peuvent permettre de préciser certaines caractéristiques des matières organiques extraites, globalement ou par fraction (spectres UV, fluorescence 3D, IR, RMN ^{13}C du solide, etc.).

• Des techniques plus spécifiques d'analyse de classes de composés ont été également, mais plus rarement, pratiquées (acides aminés totaux et individuels, sucres totaux et individuels, amino-sucres, phénols, acides carboxyliques, etc.). Il faut noter à ce sujet que certains auteurs additionnent par erreur les résultats (en % de carbone) issus de techniques de fractionnement (par exemple : HPO, TPH) avec les résultats (en % de carbone) issus de certaines analyses spécifiques, alors que ces dernières couvrent l'ensemble des fractions. Quelques résultats ont été publiés :

- pour quelques eaux de surface (retenue et rivière) : de 2 à 3 % du COD pour les acides aminés dissous totaux (AADT) et environ 1 % du COD pour les sucres dissous totaux (SDT) (avec 1 à 2 % de AADT et moins de 1 % de SDT pour la fraction HPO et 2 à 5 % de AADT et 1 à 1,5 % de SDT pour la fraction TPH) ;
- pour quelques eaux souterraines : de 1 à 70 % du COD pour les acides aminés dissous totaux et 9 à 13 % pour les sucres dissous totaux.

• Une autre approche analytique intéressante consiste à pyrolyser un échantillon solide de matière organique extraite et de faire en ligne une séparation chromatographique (par voie gazeuse) couplée à la spectrométrie de masse. Cette technique (pyrolyse GC/MS) qui conduit à des sous-produits témoins de la présence de différentes classes de molécules dans la constitution des matières organiques (aromatiques, phénols, protéines, polysaccharides, aminosucres, etc.) est compliquée et coûteuse à mettre en œuvre (seuls quelques laboratoires de recherche publique ou privée la pratiquent).

• La réactivité avec les oxydants, notamment avec le chlore est également très souvent utilisée comme technique de caractérisation indirecte (cf. § 1.2.2).

2.2 – REACTIVITE DES MATIERES ORGANIQUES AQUATIQUES AVEC LES OXYDANTS

2.2.1. Réactivité avec le chlore

Un nombre important de travaux a été publié sur ce sujet, le tableau 5 ci-dessous présente un résumé des principaux publiés dans la littérature, ces travaux étant déjà anciens car cette thématique a été initiée et développée dans les années 80 et 90.

• En règle générale, il est observé pour toutes les classes de MON extraites d'eau, qu'il y a toujours corrélation entre le SUVA et la demande en chlore et entre le SUVA et le potentiel de formation de chloroforme (PFTHM), voire le potentiel de formation d'acides chloroacétiques

(ATCA et ADCA). Cette corrélation peut toutefois dépendre de la nature de l'eau, notamment de la teneur respective en fractions HPO, TPH et HPI.

- Généralement le PFTHM des HPO est toujours supérieur à celui des TPH, c'est également vrai pour la demande en chlore et pour le PFTOX. Pour ces matières organiques, le chloroforme représente 18 à 30 % des TOX et la somme chloroforme et acides chloroacétiques, jusqu'à 50 % des TOX.
- Les fractions de (très) hautes masses moléculaires apparentes sont en général plus précurseurs de THM que les fractions de faibles masses moléculaires apparentes, mais la différence ne devient sensible que pour les masses supérieures à 3 kDa²⁶
- Quelques corrélations²⁷ ont été tentées entre le potentiel de formation de chloroforme le SUVA, elles sont données ci-dessous :
 - pour les fractions HPO (acides fulviques) : $\text{PFTHM} = 2820 \cdot (\text{SUVA}) - 54$
 - pour les fractions TPH : $2680 \cdot (\text{SUVA}) - 19$

Tableau 5 : Demande en chlore (72 h) et potentiel de formation de sous-produits de chloration (72 h)^{28,29}

Classe de MON	Demande en chlore (mg Cl ₂ /mg C)	Potentiel de formation de TOX (en µg Cl/mg C)	Potentiel de formation de CHCl ₃ (en µg/mg C)	Autres potentiels de formation (en µg Cl/mg C)
HPO (acides fulviques) d'eaux de surface (11 rivières et retenues françaises)	1,0 à 1,7	99 à 182	94 à 205	
HPO (acides fulviques) d'eaux de surface (5 rivières et retenues US)	1,2 à 1,6	136 à 232	104 à 171	23 à 50 (PF de CCl ₃ COOH) 12 à 25 (PF de CHCl ₂ COOH)

²⁶ H. Wong et al. (2007) Natural organic matter and formation of THM in two water treatment processes, Desalination, 210, 44-51.

²⁷ B. Martin (1995), La matière organique dissoute des eaux de surface : fractionnement, caractérisation et réactivité, Doctorat de l'Université de Poitiers, 27 mars 1995.

²⁸ D.A. Reckhow et al. (1990) Chlorination of humic materials ; Byproducts formation and chemical interpretations, Environ. Sci. Technol., 11, 478-482.

²⁹ B. Legube et al. (1990) Etude sur des acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises, Sciences de l'Eau, 3, 399-424.

				<1 (PF de CHCl ₂ CN)
Eaux souterraines	0,15 à 0,8			

2.2.2. Réactivité avec le brome

La demande en brome des matières organiques aquatiques est de l'ordre de 60 à 70 % plus élevée que la demande en chlore pour une valeur donnée de SUVA. La formation de bromoforme (en mole/L) par réaction des matières organiques avec le brome est également plus élevée (facteur de 2 ou plus) que la formation de chloroforme (en mole/L) par réaction des mêmes matières organiques avec le chlore.

Une conséquence immédiate de la présence de bromures lors de la chloration va donc être une augmentation très significative de la concentration en THM totaux par rapport à la même eau sans bromures. En effet, non seulement l'effet du rendement de production de composés bromés va augmenter la teneur en THM totaux formés, mais les différences de masses molaires (CHCl₃ = 119,5 g/mole, CHBr₃ = 256 g/mole) vont également l'augmenter, puisque cette teneur doit toujours être exprimée (dans la réglementation) en unités massiques de composés totaux, quelle que soit leur masse molaire.

Les matières organiques réagissant rapidement avec le couple HOBr/BrO⁻, la présence de ces matières lors de l'ozonation aura un effet « scavenger indirect » sur la formation de bromates. De plus la nature des matières organiques (fractions HPO, TPH, HPI) peut avoir un effet (à COD constant) compte tenu des différences de réactivités des fractions avec les dihalogènes. C'est ainsi que certains travaux³⁰ ont montré que la nature des matières organiques pouvait avoir un effet très significatif sur la formation de bromates (toutes autres conditions constantes).

³⁰ B. LEGUBE et al. (2001), Sous-dossier : les bromates – B. Inventaires et préconisations, TSM n°6, pp. 70-79.

CARACTERISATION DES RESSOURCES AU REGARD DES RISQUES DE FORMATION DE SPD

Compte tenu de l'étude bibliographique résumée ci-dessus, la formation de sous-produits de désinfection chlorés et/ou bromés dépendra :

- des caractéristiques ou paramètres physico-chimiques de la ressource en eau (eau brute), susceptibles d'avoir un effet sur la formation de sous-produits de désinfection (SPD),
- de l'efficacité des procédés de traitement mis en œuvre sur les usines, vis à vis de l'élimination (ou de l'augmentation éventuelle) des paramètres ayant un effet sur la formation SPD,
- des conditions de réalisation de la désinfection.

Ce paragraphe porte sur les caractéristiques des eaux brutes à prendre en compte principalement (et secondairement) pour évaluer le potentiel de formation de SPD.

1- LES DIFFERENTES VOIES DE PREDICTIONS DE FORMATION DES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION

Les travaux sur la prédiction de formation des SPD en usine de traitement mentionnent globalement deux méthodes d'approches possibles, que ces travaux portent sur des eaux naturelles (brutes ou en cours de traitement) ou sur des solutions de précurseurs (eaux de type naturelles « reconstituées »).

1.1- CHLORATION

1.1.1 Modèles théoriques

La première méthode est théorique et s'appuie sur des données cinétiques. Ce sont la consommation de chlore et la production de THM qui sont globalement modélisées (parfois la formation en AHA)^{31,32,33,34}. Les modèles cinétiques utilisés sont généralement du second ordre global (ordre partiel 1 par rapport à la concentration en chlore et ordre partiel 1 par rapport à la

³¹ P. RACAUD, S. RAUZY (1994), Etude de la cinétique de formation des principaux sous-produits de chloration, TSM n°5, pp. 243-249

³² H. GALLARD, U. VON GUNTEN (2002), Chlorination of natural organic matter : kinetics of chlorination and of THM formation, Water Research 36, pp. 65-74.

³³ A. JADAS-HECART et al. (1992), Demande en chlore d'une eau potable : modélisation et applications pratiques, Water Research, 26 (8), pp. 1073-1084.

³⁴ J. SOHN et al. (2004), Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development : chlorination and ozonation by-products, Water Research, 38, 2461-2478.

concentration en sites organiques précurseurs) avec une dégénérescence de l'ordre partiel par rapport aux précurseurs (on considère que la diminution de leur concentration est négligeable par rapport à la variation de la concentration en chlore). Les formules utilisées sont déduites de l'expression suivante :

$$d(\text{SPD})/dt = k_{1\text{app.}}(\text{Cl}_2) + k_{2\text{app.}}(\text{Cl}_2)$$

$$k_{1\text{app.}} = (k_1 \cdot F_1 \cdot \text{COD}) \text{ et } k_{2\text{app.}} = (k_2 \cdot F_2 \cdot \text{COD})$$

$k_{1\text{app.}}$: constante cinétique apparente (de pseudo premier ordre) de formation à court terme (temps de résidence hydraulique de 1 heure à 4 heures)

$k_{2\text{app.}}$: constante cinétique apparente (de pseudo premier ordre) de formation à long terme (plusieurs dizaines à centaines d'heures)

k_1 et k_2 : constantes absolues (de second ordre)

F_1 : fraction de matière organique, représentant les précurseurs de SPD à court terme

F_2 : fraction de matière organique, représentant les précurseurs de SPD à long terme

COD : carbone organique dissous

1.2.1 Outils statistiques

La seconde méthode^{35,36,37}, qui est la plus utilisée, consiste à utiliser des outils commerciaux de statistiques (multi régression linéaire) qui aboutissent généralement à des modèles de type :

$$\text{SPD} = k \cdot (\text{COD})^a \cdot (\text{Br}^-)^b \cdot (\square)^c \cdot (\text{Cl}_2)^d \cdot (\text{pH})^e \cdot (t)^f$$

k, a, b, c, d, e, f : constantes dépendant de l'eau étudiée

COD de l'eau étudiée qui peut être remplacé par UV par SUVA ou par le produit (COD.UV) ou encore par la chlorophylle A (dans le cas de l'eau brute)

Br^- : concentration en bromure de l'eau étudiée

\square : température de l'eau étudiée

Cl_2 : dose de chlore appliquée

pH : pH de chloration

t : temps de contact lors de la chloration

Il faut noter que certains auteurs³⁸ mentionnent une relation entre les valeurs de « C.t » et la formation de chloroforme, mais avec une pente de droite qui diminue quand la valeur de C augmente. Ces mêmes auteurs ont montré une relation directe (linéaire) entre l'abattement de

³⁵ J. SOHN et al. (2004), Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development : chlorination and ozonation by-products, Water Research, 38, 2461-2478.

³⁶ S.K. GOLFINOPOULOS, G.H. ARHONDITSIS (2002), Multiple regression models : a methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics, Chemosphere, 47, 1007-1018.

³⁷ J. MILOT et al. (2000), Modeling the susceptibility of drinking water utilities to form High concentrations of trihalomethanes.

³⁸ U. VON GUNTEN et al. (2001), By-products formation during drinking water disinfection ; a tool to assess disinfection efficiency, Water Research, 35, 2095-2099.

micro-organismes et la formation de chloroforme lors de la chloration d'eaux naturelles. D'autres auteurs³⁹ ont montré que la présence de THM bromés était un indicateur de la présence d'acides haloacétiques bromés avec une correspondance logique (CHCl_3 vs CCl_3COOH , CHBr_3 vs CBr_3COOH , etc.).

1.2- OZONATION

Comme en chloration, la formation des bromates a fait l'objet de tentatives de modélisation notamment à l'aide de modèles statistiques, bien que quelques modèles théoriques ou semi-empiriques ont été publiés⁴⁰.

1.2.1 Importance du « C.t »

Plusieurs auteurs ont noté, à l'échelle du laboratoire principalement, que la formation de bromates est directement proportionnelle (linéaire) au « C.t »^{41,42}. Dans ce cas, la pente de la droite dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'eau (exemples Fig. 5), notamment :

- de la concentration en bromures (quand cette concentration augmente la formation de bromate augmente à « C.t » constant),
- du pH (quand le pH augmente la formation de bromate augmente à « C.t » constant),
- de la présence d'azote ammoniacal (la formation de bromates diminue quand la concentration en N-NH_4^+ augmente à « C.t » constant),
- de la température (la formation de bromates augmente avec l'accroissement de la température de l'eau, à « C.t » constant),
- de la teneur et de la nature de la matière organique dissoute (la formation de bromates diminue avec l'augmentation de la teneur en matière organique et avec l'augmentation de sa nature hydrophobe, à « C.t » constant).

³⁹ C.M. VILLANUEVA et al. (2003), Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources, *Water Research* 37, 953-958.

⁴⁰ D. WOLBERT et al. (2002), Influences des principales caractéristiques d'une eau naturelle sur la production d'ions bromates lors de l'ozonation : des observations aux prévisions, Journées Information Eaux 2002, Poitiers, conf. N°24, 15 p.

⁴¹ U. VON GUNTEN et al. (2001), By-products formation during drinking water disinfection ; a tool to assess disinfection efficiency, *Water Research*, 35, 2095-2099.

⁴² B. LEGUBE et al. (2004), Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment, *Water Research*, 38, 2185-2195.

1.2.2 Outils statistiques

Par utilisation de régression multi paramètres, les modèles généralement proposés sont de la forme suivante^{43,44,45} :

$$\text{BrO}_3^- = (\text{Br}^-)^a \cdot (\text{COD})^b \cdot (\text{O}_3)^c \cdot (\text{pH})^{-d} \cdot (\text{Alc.})^{-e} \cdot (\text{N-NH}_4^+)^f$$

$$\text{BrO}_3^- = A \cdot (\text{Ct}) + B \cdot (\text{Br}^-) + C \cdot (\square) - D \cdot (\text{COD}) + E \cdot (\text{pH}) - X$$

$$\text{BrO}_3^-/\text{Br}^- = F \cdot (\text{O}_3/\text{COD}) + G(\square) + H \cdot (\text{pH}) +/- Y$$

\square : température, Alc. = alcalinité ou HCO_3^-

a, b ... f et A, B ... Y : constantes spécifiques à chaque eau étudiée

Il faut noter que certains auteurs mentionnent une relation linéaire directe entre l'abattement de micro-organismes et la formation de bromates lors de l'ozonation d'eaux naturelles⁴⁶.

2- PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE DANS L'ANALYSE DES EAUX BRUTES POUR ESTIMER LE RISQUE DE FORMATION DE SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION

2.1. - CHLORATION

2.1.1. D'après les observations issues de la littérature

Compte tenu de l'ensemble des observations issues de la bibliographie, les paramètres physico-chimiques à suivre particulièrement dans les eaux brutes pour estimer le risque de formation de sous-produits de chloration sont récapitulés dans le tableau 6.

Les paramètres les plus importants pour évaluer le risque de formation de SPD en regard de l'eau brute sont la matière organique et les bromures pour les raisons expliquées ci-dessus.

La teneur en matière organique pourra être exprimée en mg C/L ou en mg O_2 /L. Une analyse complémentaire en UV à 254 nm (UVA) pourrait être utile puisque les travaux de recherche ont montré que les PFTHM et PFAHA sont proportionnels au SUVA (rapport UVA/COD). Toutefois il faudra porter une attention particulière aux teneurs en nitrates, fer dissous et turbidité qui

⁴³ J. SOHN et al. (2004), Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development : chlorination and ozonation by-products, Water Research, 38, 2461-2478.

⁴⁴ B. LEGUBE et al. (2001), Sous-dossier 2 : Les bromates – A. Mécanismes et conditions de formation, TSM n°6, pp. 61-69.

⁴⁵ B. LEGUBE et al. (2001), Sous-dossier : les bromates – B. Inventaires et préconisations, TSM n°6, pp. 70-79.

⁴⁶ U. VON GUNTEN et al. (2001), By-products formation during drinking water disinfection ; a tool to assess disinfection efficiency, Water Research, 35, 2095-2099.

peuvent interférer significativement en absorbance UV. Un fractionnement de la matière organique en HPO, TPH et HPI (cf. § 1.2.1) serait probablement utile mais cette analyse est trop « lourde » dans sa mise en œuvre. Notons également que l'élimination sur l'usine de la matière organique sera un paramètre prépondérant.

Les valeurs du pH et de la température seront également à prendre en compte, mais secondairement. En effet, le pH de l'eau brute est souvent significativement différent de celui de l'eau traitée.

L'azote ammoniacal peut avoir un effet modéré et la turbidité est surtout un indicateur de présence de matière organique pour les eaux souterraines karstiques.

Tableau 6 : Les paramètres physico-chimiques des ressources à suivre particulièrement pour évaluer les risques de formation de sous-produits de désinfection lors de la chloration et/ou de l'ozonation

Paramètres de l'eau brute	Risque de formation de THM et AHA par chloration, pour un « C.t » donné sur l'usine		Risque de formation de bromates par ozonation pour un « C.t » donné sur l'usine	
	Importance du paramètre	Par augmentation du paramètre	Importance du paramètre	Par augmentation du paramètre
Matière organique (COD ou Ox. KMnO ₄)	+++	PF-THM et PF-AHA ↑	+	PF-Bromates ↓
Concentration en bromures	+++	PF-THM et PF-AHA ↑	+++	PF-Bromates ↑
SUVA	+++	PF-THM et PF-AHA ↑	+	PF-Bromates ↓
pH	++	PF-THM et PF-AHA ↑ ou ↓	+++	PF-Bromates ↑
Alcalinité	0	-	+	PF-Bromates ↓
Azote ammoniacal	+	PF-THM peut ↓ PF-AHA peut ↑	++	PF-Bromates ↓
Température	++	PF-THM et PF-AHA ↑ ou ↓	+++	PF-Bromates ↑
Turbidité (eaux souterraines)	+	PF-THM et PF-AHA ↑	0	-

(+++) paramètre très important (++) paramètre important (+) paramètre moyennement important
(0) paramètre sans effet (PF) potentiel de formation

2.1.2. D'après les observations usines, en général

Les eaux souterraines sont moins sujettes à la formation de THM et de AHA compte tenu de leur faible teneur en matière organique. Il faudra toutefois être vigilant avec les eaux prélevées dans les aquifères karstiques, notamment en période de turbidité épisodique. Ces eaux peuvent en effet contenir des matières organiques venant du sol (MO autochtone), qui sont plus hydrophobes (plus aromatiques) que les matières organiques d'eau de surface donc plus réactives avec le chlore.

Les eaux de surface peuvent être classées en trois grands types :

- celles de cours d'eau « dure » (TH et TAC > 10 - 15°f) qui contiennent généralement le moins de matière organique (COD, SUVA, ...) donc de précurseurs de sous-produits de chloration ;
- celles de cours d'eau « douce » qui sont toujours plus chargées en matière organique naturelle que les eaux de cours d'eau « dure » ;
- celles de retenue qui, de par l'eutrophisation plus ou moins importante, contiennent des fortes (voire très fortes) concentrations en matière organique.

Les deux dernières classes d'eau de surface sont les plus risquées en terme de formation de sous-produits de chloration de type THM, AHA et autres. Elles devront être traitées correctement et la pré-chloration devra être proscrite.

2.2. OZONATION

2.2.1. D'après les observations issues de la littérature

Compte tenu de l'ensemble des observations issues de la bibliographie, les paramètres physico-chimiques à suivre particulièrement dans les eaux brutes pour estimer le risque de formation de bromates sont récapitulés dans le tableau 6.

Les paramètres les plus importants pour évaluer le risque de formation de bromates en regard de l'eau brute sont la teneur en bromures (qui ne variera pas lors du traitement) et la température dont les variations dans l'eau brute entraîneront des évolutions très significatives de la formation de bromates.

Les valeurs du pH et de l'azote ammoniacal seront également examinées bien qu'elles risquent de varier significativement pendant le traitement, notamment en clarification.

La teneur en matière organique et l'alcalinité des eaux brutes aura un effet peu significatif.

2.2.2. D'après les observations usines, en général

Les eaux souterraines contiennent pratiquement toujours plus de bromures que les eaux de surface. Si l'ozone doit être utilisé pour traiter ces eaux (ex.: nitrification, dénitrification, élimination de micropollution), il faudra être particulièrement vigilant sur le contrôle des bromates.

Pour les eaux de surface, outre la concentration en bromure (contre laquelle aucun traitement conduit à leur élimination) et les fluctuations importantes de température (saisonnnières) qui sont des indicateurs importants de risque, ce sont les conditions d'ozonation et la qualité de l'eau clarifiée qui sont les (autres) paramètres déterminants pour évaluer le risque de formation de bromates.

CARACTERISATION DES FILIERES DE TRAITEMENT EN REGARD DES RISQUES DE FORMATION DE SPD

Il s'agit ici du deuxième point de la 1^{ère} phase de l'étude. Après un rappel des connaissances, principalement issues des données d'exploitation des usines de traitement d'eau, les filières de la région Pays de Loire, identifiées dans le réseau SISE EAUX seront examinées.

1 – GRANDES FAMILLES DE FILIERES VS RISQUES DE FORMATION DE SPD

1.1 LES DIFFERENTES ETAPES DE TRAITEMENT CAPABLES D'ELIMINER LES MATIERES ORGANIQUES ET/OU LES SITES PRECURSEURS DE SOUS-PRODUITS DE CHLORATION (THM ET AHA)

La matière organique dissoute, quand elle est présente dans l'eau brute (mesurée par COD, Oxydabilité au KMnO_4 en milieu acide, absorbance UV, éventuellement DCO), peut être éliminée par différents procédés de traitement d'eau dont les efficacités vis à vis de ce paramètre sont résumées dans le tableau 7, s'inspirant notamment des travaux de l'ASTEE⁴⁷ et d'un document de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne⁴⁸.

1.2 LA PRATIQUE OPTIMISEE DE LA DESINFECTION AU REGARD DE LA FORMATION DE BROMATES

La qualité de l'eau de Javel, lorsqu'elle est utilisée en désinfection finale doit être vérifiée vis à vis des impuretés en bromates. On considère en général, que cette impureté doit être inférieure à 150 mg BrO_3^- /litre d'eau de Javel.

Pour ce qui concerne l'ozonation et compte tenu des paramètres optimisables (en usine de traitement) ayant un effet sur la formation des bromates, les conseils à suivre sont :

- optimiser la valeur du « C.t » par rapport à la désinfection souhaitée (notamment en période d'eau « chaude ») en évitant notamment des temps de contact trop longs avant la neutralisation (ou la consommation complète) de l'ozone dissous
- ozoner à pH légèrement acide et éviter toute reminéralisation avant ozonation.

Tableau 7 : *Efficacités des principaux procédés de traitement*

Procédés ou étapes	Efficacité	Commentaires
--------------------	------------	--------------

⁴⁷ J-P. DUGUET (2006), Coordonateur ASTEE – Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine, 1^{ère} édition ASTEE, Paris, 472 p.

⁴⁸ B. LEGUBE et al. (1996) Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence de l'Eau Loire Bretagne, 198 p.

Pré-oxydation (O ₃ ou ClO ₂)	+	Peut diminuer légèrement le potentiel de formation (PF) de sous-produits de chloration (SPC) mais n'a pas d'effet sur la teneur en MO
Collage à pH libre – Filtration directe	++	Dépend du type et de la dose de coagulant
Coagulation à pH libre - Clarification complète	++	Moyennement efficace si le pH est de 7 à 8
Coagulation à pH légèrement acide – Clarification complète	+++ à +++++	Très efficace à vraiment très efficace, si le pH est 5,5 à 6 avec chlorure ferrique à 2 mg Fe/mg COD (au moins)
Inter ozonation	++	Peut diminuer significativement le PFSPC, mais a peu d'effet sur la teneur en MON sauf si l'ozonation est suivie d'un filtre biologique (par exemple filtre CAG)
Filtration sur charbon actif engrains	++ à +++	Efficace à très efficace selon « l'âge » du CAG (un CAG biologique n'élimine que 10 à 20 % de la MON restante après clarification)
Microfiltration seule	0 à ++	Inefficace à moyennement efficace si MF précédée d'une coagulation
Ultrafiltration seule	+ à ++	Peu efficace à moyennement efficace si UF précédée d'une coagulation
CAP/membrane ou autre système de séparation liquide/solide	+++	Très efficace en traitement de finition
Nanofiltration	++++	Vraiment très efficace en traitement de finition
Autres opérations spécifiques (déferrisation, dénitrification, etc.)	Voir tableau 8	Voir tableau 8

1.3 LES RISQUES DE FORMATION DE SPD PAR GRANDE FAMILLE DE FILIERES

Les filières de traitement d'eau destinée à la consommation humaine peuvent faire l'objet de regroupement en familles ou en filières types. Le tableau 8 ci-dessous s'appuie sur les filières types définies récemment dans l'ouvrage Techniques de l'Ingénieur⁴⁹.

⁴⁹ B. LEGUBE, P. MOUCHET, Eaux de distribution – Filières de traitement, Techniques de l'Ingénieur, W 5 510, 18 p.

Tableau 8 : Les risques de formation de SPD par grandes familles de filières

Ressource	Filières types	Risque de formation de SPD
<i>Eaux souterraines (EP)</i>		
EP d'excellente qualité	Dés. Seule (Cl ₂ ou NaClO)	Très faible
EP turbides (avec éventuellement MO)	Coag. – Filtrat.- Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Faible mais attention à la présence de MO
	Coag. – Floc. – MF ou UF- Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Faible mais attention à la présence de MO
EP avec fer ou manganèse	Aérat. Ou Oxyd. – Filtrat. - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Très faible
EP fortement bicarbonatées calciques	Décarb. – Clarif. - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Très faible
EP avec azote ammoniacal	Aérat. ou O ₃ – Nitrif. Biol. – O ₃ et/ou CAG - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Faible risque de THM et AHA mais attention à MO Risque de formation BrO ₃ ⁻ si O ₃
EP avec pesticides ou autre micropolluant organique	CAG - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Très faible
	CAP/UF ou Cristal, Carboflux, Plusazur - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Très faible
EP avec nitrates	Dénitrif. Biol. – Aérat. ou O ₃ – CAG - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Faible risque de THM et AHA mais attention à MO Risque de formation BrO ₃ ⁻ si O ₃
	Echange d'ions ou Electrodialyse – Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Faible risque de THM et AHA mais attention à MO
EP avec arsenic	O ₃ – Coag (FeCl ₃) – Filtrat. ou MF - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Très faible pour THM et AHA Attention à BrO ₃ ⁻
	O ₃ – Filtrat. sur GHF ou alumine - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	
<i>Eaux superficielles (ES)</i>		
ES de cours d'eau « dure » sans traitement de finition	Coag. (SA ou PCA, pH libre) - Floc. – Décant. - Filtrat. - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Risque fort de THM et AHA si pH de coagulation trop fort et sous dosage de Al (< 1 mg Al/mg COD)
ES de cours d'eau « dure » avec traitement de finition	O ₃ - Coag. (SA ou PCA, pH libre) – Floc. – Décant. - Filtrat. – O ₃ – CAG ou CAP/UF ou autre - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Risque de THM et AHA plus faible que ci-dessus mais risque fort de formation de BrO ₃ ⁻
ES de cours d'eau « douce » ou de retenue sans traitement de finition	Coag. (CF, pH 5,5 - 6) – Floc. – Décant. - Filtrat. – Reminé. - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Risque fort de THM et AHA surtout si sous dosage en coagulant (< 2 mg Fe/mg COD)
ES de cours d'eau « douce » ou de retenue avec traitement de finition	O ₃ - Coag. (CF, pH 5,5 - 6) – Floc. – Décant. - Filtrat. – O ₃ – CAG ou CAP/UF ou autre – Reminé - Dés. (Cl ₂ ou NaClO)	Risque de THM et AHA plus faible que ci-dessus et risque de formation de BrO ₃ ⁻ surtout si la reminé. (ou ajust. de pH) est placée avant l'ozonation.

SA, PCA et CF : sulfate d'aluminium, polychlorure d'aluminium et chlorure ferrique

MF et UF : microfiltration et ultrafiltration

CAG et CAP : charbon actif en grains et en poudre

2 – PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE POUR EVALUER LE RISQUE LORS DU TRAITEMENT

La formation de sous-produits de désinfection chlorés et/ou bromés dépendra :

- des caractéristiques (ou paramètres physico-chimiques) de l'eau susceptibles d'avoir un effet sur la formation de sous-produits de désinfection (SPD), en amont de la désinfection (les différences avec l'eau brute seront fonction de l'efficacité des procédés de traitement mis en œuvre sur les usines, vis à vis de la diminution ou de l'augmentation éventuelle de ces paramètres),
- des conditions de réalisation de la désinfection.

Les paramètres physico-chimiques des eaux à désinfecter, seront les mêmes que ceux pris en compte au regard des eaux brutes (§ 1.3) avec une importance plus grande que pour les eaux brutes dans le cas du pH, de l'azote ammoniacal et du SUVA.

Tenant compte de la bibliographie résumée ci-dessus, le tableau 9 regroupe les principales conditions d'exploitation des usines, à prendre en compte en plus des qualités d'eau.

Tableau 9 : **Conditions de traitement à prendre en compte**

Réactifs et conditions	Effet sur la formation de THM et HAA lors de la chloration	Effet sur la formation de bromates lors de l'ozonation	Information à récupérer sur usine
			Commentaires
Pré-oxydation (O ₃ ou ClO ₂)	+	+	Présence ou absence de pré-oxydation
			<i>Peut diminuer légèrement le potentiel de formation de SPD mais n'a pas d'effet sur la teneur en MO</i>
Nature du coagulant	+++	0	Sulfate d'aluminium / Polychlorure d'aluminium / Chlorure ferrique
			<i>Le chlorure ferrique permet une coagulation en milieu acide</i>
pH de coagulation	+++	0	Valeur du pH
			<i>L'élimination de la matière organique est d'autant plus grande que le pH est faible (jusqu'à pH 5)</i>
Dose de coagulant	+++	0	En mg Al ou mg Fe / COD
			<i>A minima 1 mg Al/COD ou 2 mg Fe/COD</i>
Ajout de CAP en floculation	++	0	Oui ou Non
			<i>Permet d'éliminer la matière organique</i>

Nitrification sur filtres à sable	+	+++	Azote ammoniacal en sortie filtre
			<i>A un effet très important sur la formation de bromates</i>
Taux d'ozonation	+	++++	O ₃ / COD ou « C.t »
			<i>Peut diminuer légèrement le potentiel de formation de SPD mais n'a pas d'effet sur la teneur en MO A un effet primordial sur la formation de bromates</i>
pH d'ozonation	0	+++	Valeur du pH
			<i>A un effet très important sur la formation de bromates</i>
Température d'ozonation	0	+++	Température de l'eau
			<i>A un effet très important sur la formation de bromates</i>
Filtration CAG ou autre traitement de finition	++	0	Oui ou Non
			<i>Contribue à l'élimination de la matière organique</i>
Taux de chloration	++++	0	Cl ₂ /COD
			<i>A un effet primordial sur la formation de THM et AHA</i>
Concentration résiduelle en chlore et temps de chloration	++++	0	« C.t » ou consommation de chlore
			<i>A un effet primordial sur la formation de THM et AHA</i>

Tous ces paramètres ne sont pas toujours disponibles, mais il sera fait le maximum pour les retrouver afin de les « croiser » avec les caractéristiques physico-chimiques des eaux brutes et des eaux à désinfecter (si possible).

CARACTERISATION DES RISQUES DE FORMATION DE SPD EN RESEAU DE DISTRIBUTION

Il s'agit ici du troisième et dernier point de la 1^{ère} phase de l'étude. C'est le dernier maillon impactant la formation de SPD, notamment de chloration. Comme pour les phases 1 et 2, une revue bibliographique est d'abord résumée puis les paramètres à prendre en compte seront récapitulés et les différentes situations rencontrées dans la région seront hiérarchisées.

1 – DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 - EFFET DU RESEAU SUR LA FORMATION DE SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

1.1.1 Rappels

Comme précisé précédemment au sujet des matières organiques naturelles, ce sont plusieurs sites aromatiques qui réagissent chacun à leur vitesse et avec leurs différentes étapes. En présence de chlore libre résiduel, la consommation en chlore ainsi que la formation de THM et AHA se poursuit pendant plusieurs dizaines voire centaines d'heures^{50,51,52,53} comme observé également en eau traitée pour la consommation en chlore⁵⁴.

On peut estimer que 1 à 2 heures de temps de chloration sur l'usine n'atteindra environ et en moyenne que le tiers du potentiel total de consommation de chlore et du potentiel de formation de sous-produits de chloration. En présence de chlore libre dans le réseau, la consommation de chlore et la formation de sous-produits de chloration vont donc continuer à progresser très significativement. Ces progressions seront « dopées » par une rechloration en réseau.

1.1.2 Utilisation des modèles court terme (ou de chloration en usine et en réacteur de laboratoire)

Les modèles présentés au 1^{er} point de la phase 1 (§ 1.3.1.a) peuvent s'appliquer dans le réseau (en prolongement de la chloration sur usine), mais avec un temps de chloration beaucoup plus

⁵⁰ M. DORE (1989), Chimie des oxydants et traitement des eaux, technique et Documentation, Lavoisier, Paris.

⁵¹ J-P. CROUE (1987), Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, N°89.

⁵² P. RACAUD, S. RAUZY (1994), Etude de la cinétique de formation des principaux sous-produits de chloration, TSM n°5, pp. 243-249

⁵³ H. GALLARD, U. VON GUNTEN (2002), Chlorination of natural organic matter : kinetics of chlorination and of THM formation, Water Research 36, pp. 65-74.

⁵⁴ A. JADAS-HECART et al. (1992), Demande en chlore d'une eau potable : modélisation et applications pratiques, Water Research, 26 (8), pp. 1073-1084.

important. Ceci nécessite de connaître le temps de séjour hydraulique de l'eau en tous points du réseau de distribution. Comme précédemment, ces modèles peuvent s'appuyer sur des données cinétiques ou sur des outils statistiques⁵⁵. La plupart du temps, les études sont effectuées au laboratoire et ne reproduisent pas réellement le réseau.

1.1.3 Modélisation en réseau réel

L'impact du réseau, et de ses conditions de maintenance, sur le comportement des SPD en chloration a été peu étudié, bien que quelques travaux aient été publiés ces dernières années en France. Le problème majeur est que ces modèles ne sont souvent applicables que dans des conditions restreintes, voire seulement sur le site où ils ont été développés⁵⁶. Les paramètres principaux pris en compte dans ces modèles sont le temps de résidence ou de séjour hydraulique dans le réseau (TSH), la qualité de l'eau (matière organique, bromure ...), le résiduel de chlore libre, la température, les opérations en réseau (postes de rechloration, réservoirs, ...), la saison.

- Le temps de séjour hydraulique est un paramètre déterminant que plusieurs types de logiciels permettent de déterminer (ainsi que les débits, pressions, etc.). Une augmentation de la concentration en THM totaux est très souvent mentionnée^{56,57,58,59}. Le ratio moyen annoncé entre la concentration en THM en réseau et celle sortie usine est généralement de 2. Des augmentations peu significatives et des valeurs du ratio allant jusqu'à 10 sont parfois annoncées⁵⁶. Certains auteurs⁵⁹ mentionnent une évolution dans la spéciation des THM notamment entre le BDCM et le CDBM (tableau 2). Il faut signaler qu'un pallier, voire une diminution, des THMT est parfois observée pour des TSH importants.
- La qualité de l'eau produite est un paramètre aléatoire selon les auteurs. Il n'y a pas systématiquement de relation avec la teneur en matière organique exprimée par le COD⁵⁶. L'absorbance UV (à 254 nm) absolue⁵⁶ ou rapportée au COD (SUVA)⁵⁷ est plutôt citée comme un paramètre influant. La concentration en bromures ne semble pas réellement importante⁵⁷.
- La chloration en production est une variable qui peut être exprimée par différents paramètres :
 - la dose de chlore appliquée en usine,
 - la consommation ou demande en chlore,
 - le résiduel de chlore en sortie usine,
 - la teneur en SPD sortie usine.

⁵⁵ Cf. références du § 1.3.1.a

⁵⁶ S. GABORIT et al. (2011) L'évolution des sous-produits de désinfection en réseau d'eau potable, TSM, n°11, 73-98

⁵⁷ D. MOULY et al. (2009) Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine en France, INVS – AFSSA, 74 pages.

⁵⁸ R.J GARCIA-VILLANOVA et al (1997) Formation and modeling of THM in the drinking water of a town, Water Research, 31, n°6, 1299-1308.

⁵⁹ B. WELTE (2000) Evolution des THM dans le réseaux de distribution, TSM N°6, 136-144.

Ce sont les trois derniers paramètres, pris ensemble ou séparément, qui sont les plus souvent cités (cf. § d, ci-dessous). Le pourcentage de satisfaction de la demande en chlore a un impact important. Autrement dit, lorsque la demande en chlore n'est pas satisfaite, les teneurs en SPD augmentent très significativement en réseau, alors que dans le cas contraire (demande satisfaite) cette augmentation est faible ou n'est pas observée⁵⁹.

- Le pH, la température et la saison sont des paramètres qui ont un impact non significatif, notamment quand d'autres paramètres sont inclus dans le modèle comme ceux caractérisant la chloration (THM sortie usine, chlore résiduel, demande en chlore) et la matière organique.
- La rechloration en réseau est citée comme ayant un effet mais pas toujours significatif et rarement fonction de la dose de chlore appliquée.
- La présence de réservoir est également un paramètre dont il faut tenir compte, mais qui n'a pas toujours le même effet (augmentation ou diminution).

1.1.4 Etude INVS publiée en 2009 60

L'étude réalisée récemment par l'Institut de Veille Sanitaire (INVS) sur quatre réseaux sélectionnés apporte de précieuses informations qu'il est important de mentionner ici. Le modèle utilisé et retenu est de la forme :

$$\text{Log}(Y) = \text{Log}(b_0) + \sum_{i=1}^p b_i \cdot \text{Log}(X_i)$$

$$\text{ou } Y = b_0 \cdot (X_1)^{b_1} \cdot (X_2)^{b_2} \dots (X_p)^{b_p}$$

Y : variable à expliquer (SPD en réseau)

X_i : variables explicatives à prendre (paramètres analytiques, de traitement ou autres à prendre en compte)

b₀ et *b_i* : coefficients à déterminer à l'aide d'outils statistiques

Parmi les variables explicatives, les auteurs distinguent :

- les variables mesurées directement en sortie usine,
 - o les concentrations en sous-produits de désinfection (SPD₀)
 - o la concentration résiduelle en chlore libre (Cl_{2,0})
 - o le pH (pH₀)
 - o la concentration en bromures (Br₀),
- le temps de séjour hydraulique entre le point de mise en distribution et le point de calcul en réseau
- les variables composées
 - o l'absorption UV (à 254 nm) rapportée au COD de l'eau en sortie usine

⁶⁰ D. MOULY et al. (2009) Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine en France, INVS – AFSSA, 74 pages.

- la consommation ou la demande en chlore de l'eau satisfaite en production

$$a = (Cl_{2, \text{injecté}} - Cl_{2,0}) \cdot \text{température} / \text{temps de contact}$$
- une variable qualitative :
 - la présence ou non de postes de rechloration en réseau (RCP_i) associée à la présence de matière organique ($RCP_i \cdot SUVA_0$)

Pour les réseaux étudiés, sur l'ensemble des variables testées, cinq ont été trouvées statistiquement significatives ($p < 0,05$) avec des coefficients b_i variables en valeurs et en signes. En absence de poste de rechloration (ou en amont) le modèle proposé est le suivant :

$$\text{Log}(\text{THMi}) = \text{Log } 0,29 + 0,38 \cdot \text{Log}(\text{THM}_0) - 0,09 \cdot \text{Log}(a) + 0,20 \cdot \text{Log}(\text{TSH}) + 0,09 \cdot \text{Log}(Cl_{2,0}) - 0,5 \cdot \text{Log}(SUVA_0)$$

et avec poste de rechloration (ou en aval d'un poste)

$$\text{Log}(\text{THMi}) = \text{Log } 0,29 + 0,38 \cdot \text{Log}(\text{THM}_0) - 0,09 \cdot \text{Log}(a) + 0,20 \cdot \text{Log}(\text{TSH}) + 0,09 \cdot \text{Log}(Cl_{2,0}) - 0,24 \cdot \text{Log}(SUVA_0)$$

L'impact « positif » des variables THM_0 , TSH et $Cl_{2,0}$ est logique, celui « négatif » de la demande en chlore également. Toutefois l'impact « négatif » du $SUVA_0$ est difficile à expliquer et à comprendre.

1.2. EFFET DU RESEAU SUR LA FORMATION DE BROMATES

Comme précisé précédemment, la présence de bromates dans les eaux distribuées a exclusivement deux origines (en absence de toute pollution de la ressource), l'ozonation et la présence d'impuretés dans l'eau de javel. Il n'y a donc pas de raisons que la concentration en bromates au point de mise en distribution augmente dans le réseau, le résiduel d'ozone ayant été neutralisé (par CAG, CAP, chloration ou autre réducteur) avant cette distribution. Les bromates en réseau ne peuvent donc que se stabiliser ou éventuellement diminuer par effet du réseau (biodégradation, réduction par le fer, etc.).

2 – PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE POUR EVALUER LE RISQUE D'AUGMENTATION DES SOUS – PRODUITS DE CHLORATION EN RESEAU

Tenant compte des données bibliographiques, le tableau 10 présente une liste « exhaustive » des différents paramètres à éventuellement prendre en compte pour prédire l'évolution des THM

et AHA en réseau de distribution (SPD_i). Des commentaires sont donnés ci-dessous par différents groupes de paramètres.

• SPD formés au point de mise en distribution (SPD_0) et consommation ou demande de chlore en usine (DC_0)

Une forte valeur de SPD_0 entraînera bien évidemment une forte de valeur de SPD_i . Le pourcentage d'augmentation dans le réseau ne sera pas, quant à lui, lié à la valeur absolue de SPD_0 . Une demande en chlore presque satisfaite en usine (DC_0), pouvant se traduire par une forte valeur de SPD_0 , induira une faible augmentation en réseau et inversement.

En effet, dans le cas d'une forte valeur de SPD_0 , la réaction pourra être finie (par exemple : matière organique réagissant rapidement), alors que dans le cas d'une faible valeur de SPD_0 , la réaction pourra se poursuivre en réseau (matière organique réagissant lentement).

Par ailleurs, la précision sur la valeur de SPD_0 (valeur analytique ou prédite) aura un impact considérable sur la précision de la valeur SPD_i .

Enfin, une attention particulière sera portée sur l'unité utilisée (molaire ou massique) notamment si le paramètre bromures a un effet significatif.

• Conditions de chloration en usine

Comme précisé ci-dessus, la satisfaction plus ou moins importante de la consommation ou demande en chlore en usine (DC_0) est un paramètre important. Elle peut être évaluée de différentes manières :

- simple différence entre la dose de chlore appliquée et la concentration résiduelle en chlore libre : $(Cl_{2,injecté} - Cl_{2,0})$
- différence rapportée au temps de contact « t » sur usine : $(Cl_{2,injecté} - Cl_{2,0}) / t$
- différence rapportée ou non au temps de contact, corrigée du pH (pour tenir compte du pourcentage de chlore libre actif, principalement réactif) : $(Cl_{2,injecté} - Cl_{2,0}) \cdot \alpha$ ou $(Cl_{2,injecté} - Cl_{2,0}) \cdot \alpha / t$, avec $\alpha = [H^+] / ([H^+] + K_a)$
- avec correction de température pour tenir compte de la vitesse de consommation.

La valeur du $(C.t)_0$ en usine peut être également important, dans ce cas à la place de la demande en chlore. Elle peut être corrigée par le pH et la température.

Notons que SPD_0 , DC_0 et $(C.t)_0$ sont nécessairement reliés et que la prise en compte de l'ensemble de ces paramètres ne devrait pas être nécessaire.

Tableau 10 : Risque d'augmentation de sous-produits de chloration en réseau de distribution

Paramètres	Importance	Par augmentation du paramètre	Remarques
<i>Paramètres sortie usine au point de mise en distribution</i>			

SPD sortie usine	++++	Risque ↓ ou ↑	Cf. commentaire
Satisfaction de la demande en chlore	++++	Risque ↓	Peut s'évaluer par différence entre le chlore appliqué et le chlore résiduel
Résiduel en chlore libre	++	Risque ↑	L'influence de ce paramètre est dépendante du précédent
Matière organique	++	Risque ↑	Ce qui n'est pas toujours vérifié (effet inverse ou sans effet)
Bromures	+	Risque ↑	Paramètre avec un effet apparemment mineur (d'après bibliographie)
Température	+	Risque ↑	Paramètre avec un effet apparemment mineur (d'après bibliographie)
pH	+	Risque ↑	Paramètre avec un effet apparemment mineur (d'après bibliographie)
(C.t) de chloration en usine	++++	Risque ↑	Aucun travail de modélisation sur réseau réel ne prend en compte ce paramètre théoriquement très important
<i>Paramètres réseau</i>			
Chlore libre résiduel	++	Variable	C'est la différence avec le paramètre précédent qui peut être déterminante
Consommation de chlore	+++	Risque ↑	Attention à la consommation de chlore par le matériau du réseau lui-même
Temps de séjour ou (C.t)	++++	Risque ↑	Donnée difficile à obtenir
Présence de poste de rechloration	+++	Risque ↑	Oui ou non
Présence de réservoirs	++	Variable	Oui ou non

• Qualité d'eau

Le COD (ou les matières oxydables) devrait être le paramètre adapté, ou encore l'absorbance UV voire le SUVA mais dans ce cas avant la chloration sur usine pour éviter toutes interférences en UV à 254 nm.

La concentration en bromures doit être également considérée dans une première analyse.

• Paramètres réseau

Le temps de séjour hydraulique (TSH) est le paramètre déterminant ou encore mieux la valeur du $(C.t)_i$ (éventuellement corrigée du pH et de la température). Comme le TSH n'est pas toujours facile d'accès, une alternative pourrait être la consommation ou demande en chlore entre le point de mise en distribution et le point choisi du réseau : $(Cl_{2,0} - Cl_{2,i})$ éventuellement corrigé par le pH et la température.

Les présences de poste de rechloration et/ou de réservoirs devront être mentionnées.