

# IMPACT DES OPERATIONS DE CHLORATION SUR LES DONNEES DE SURVEILLANCE DES MASSES D'EAU SOUTERRAINE

## Amélioration des opérations d'échantillonnage

A CAURANT - JP GHESTEM

Mai 2014

Programme scientifique et technique  
Année 2013

Document final

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013. Il a pour objectif de réaliser une étude comparative de données de surveillance obtenues par des laboratoires différents sur des échantillons identiques.

### Auteur (s) :

A CAURANT  
BRGM

Jean Philippe GHESTEM  
BRGM  
[jp.ghestim@brgm.fr](mailto:jp.ghestim@brgm.fr)

### Vérification du document :

N BARAN  
BRGM  
[n.baran@brgm.fr](mailto:n.baran@brgm.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Isabelle BARTHE-FRANQUIN, DCIE, [isabelle.barthe-franquin@onema.fr](mailto:isabelle.barthe-franquin@onema.fr)

BRGM : Jean Philippe GHESTEM, Direction des Laboratoires, [jp.ghestim@brgm.fr](mailto:jp.ghestim@brgm.fr)

### Référence du document

Caurant A. Ghestem JP (2013) - Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-63389-FR, 46p, 6 tab, 1 fig.

<b>Droits d'usage :</b>	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

## SOMMAIRE

---

1. Contexte et objectifs	7	
1.1. L'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX SOUTERRAINES	7	
1.2. L'EAU SOUTERRAINE ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE	7	
1.3. IMPACT DE LA CHLORATION SUR LES ANALYSES DES STATIONS DCE		8
1.4. OBJECTIFS	9	
2. Traitements et sous-produits de désinfection	11	
2.1. LA DESINFECTION	11	
2.1.1. Principes	11	
2.1.2. Les différentes étapes de la désinfection par chloration		11
2.1.3. Les techniques de chloration	12	
2.2. LES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION (SPD)	14	
2.2.1. Mécanisme de formation	18	
2.2.2. Influence des principaux déterminants	19	
2.2.3. Variabilité dans les réseaux d'eau	20	
2.3. REGLEMENTATION ET PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES SPC	20	
2.4. SYNTHESE EN LIEN AVEC LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE		21
3. Impact potentiel de la chloration sur quelques substances d'intérêt		23
3.1. SUBSTANCES ORGANIQUES	23	
3.2. AUTRES SUBSTANCES	31	
3.3. SYNTHESE EN LIEN AVEC LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE		32
4. Recommandations concernant l'échantillonnage et l'analyse	35	
5. Conclusion	37	
6. Bibliographie	39	

## RESUME

Parmi les stations des réseaux de surveillance des masses d'eau souterraines nationales, certaines stations (destinées à l'alimentation en eau potable) intègrent des traitements de désinfection principalement au chlore en vue de la potabilisation. Pour certaines de ces stations, l'échantillonnage ne peut être réalisé en amont du traitement ce qui conduit à prélever une eau chlorée, ce qui représente une anomalie dans un objectif de surveillance environnementale de l'eau brute non traitée. Les conséquences de cette chloration sur les résultats d'analyse des micropolluants surveillés sont peu connues.

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme de travail AQUAREF pour l'année 2013 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2013-2015.

Les effets potentiels qui ont été identifiés sont de deux types :

- Artéfacts dus à la présence de sous-produits de désinfection créés principalement par la chloration (ou bromation indirecte) de la matière organique naturelle présente dans l'eau, ces sous-produits n'étant pas présents initialement dans l'eau souterraine. Parmi ces produits les THM, trihalométhane (donc notamment le chloroforme, le bromoforme), les HAA (acides haloacétiques), des chlorophénols, et d'autres résidus comme chlorates, perchlorates, bromates sont susceptibles d'être présents dans l'eau traitée. Le rapport établit un croisement entre ces substances potentiellement présentes et certaines listes réglementaires ou préréglementaires afin d'identifier les principales substances pour lesquelles des questions pourraient se poser.
- Artéfacts dus à la dégradation de substances présentes dans l'eau souterraine et à l'apparition de produits de dégradation de ces substances. La synthèse bibliographique réalisée a permis de mettre en avant quelques substances qui semblent se dégrader particulièrement rapidement en présence de chlore (par exemple : Chlorpyrifos, Diazinon, Glyphosate, Sulfaméthoxazole, Hormones, Triclosan). A l'inverse des substances comme Chlorfenvinphos, Métolachlore, Alachlore semblent très peu impactées par la chloration. Les principaux produits de dégradation identifiés à partir de ces substances organiques et potentiellement recherchées dans les masses d'eau souterraines sont les THM, le chloroforme, l'antraquinone.

Outre les substances organiques, la chloration peut modifier les concentrations de paramètres généraux, inorganiques sensibles à l'oxydation comme par exemple Fe, Mn, NH<sub>4</sub>, cyanures, carbone organique,... La précipitation du fer et du manganèse peut également impacter d'autres composés traces métalliques.

Les conclusions notamment sur les polluants organiques doivent être considérées avec précaution car la plupart des références disponibles sont issues de contextes principalement orientés vers des objectifs de traitement de l'eau ou des objectifs de surveillance sanitaire. Ainsi les paramètres expérimentaux ne sont pas spécifiques ou adaptés au contexte de la surveillance environnementale et de l'échantillonnage sur des stations AEP (notamment en termes de concentration de produits chlorés résiduels, de temps de contact, ...).

Afin de limiter les risques d'interprétation sur les données pour de telles stations, une réflexion sur leur remplacement par d'autres stations semble nécessaire.

En termes d'échantillonnage, les conclusions de ce rapport incitent à renforcer l'exigence de stabilisation systématique sur site des échantillons chlorés par des réactifs mentionnés dans les normes d'analyse (thiosulfate de sodium) et permettant de neutraliser l'action du chlore. Par ailleurs, il semble indispensable pour des questions de traçabilité de conserver et banqueriser l'information de la chloration ou pas de l'échantillon par une analyse de chlore total sur site sur les stations concernées.

**Mots clés (thématique et géographique) : Chloration, eau souterraine, DCE, pesticides, pharmaceutiques**







# Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine

Rapport final

BRGM/RP-63389-FR

mai 2014



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



# Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine

Rapport final

**BRGM/RP-63389-FR**  
mai 2014

Étude réalisée dans le cadre des projets  
de Service public du BRGM 2013

**A.Caurant**  
**JP. Ghestem**

**Vérificateur :**

Nom : N BARAN

Date : 26/05/14

Signature :

**Approbateur :**

Nom : GABORIAU

Date : 28/05/14

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement  
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

**Mots-clés** : Chloration, eau souterraine, DCE, pesticides, pharmaceutiques.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Caurant A. Ghestem JP** (2013) – Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-63389-FR, 46p, 6 tab, 1 fig.

## Synthèse

Parmi les stations des réseaux de surveillance des masses d'eau souterraines nationales, certaines stations (destinées à l'alimentation en eau potable) intègrent des traitements de désinfection principalement au chlore en vue de la potabilisation. Pour certaines de ces stations, l'échantillonnage ne peut être réalisé en amont du traitement ce qui conduit à prélever une eau chlorée, ce qui représente une anomalie dans un objectif de surveillance environnementale de l'eau brute non traitée. Les conséquences de cette chloration sur les résultats d'analyse des micropolluants surveillés sont peu connues.

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme de travail AQUAREF pour l'année 2013 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2013-2015.

Les effets potentiels qui ont été identifiés sont de deux types :

- Artéfacts dus à la présence de sous-produits de désinfection créés principalement par la chloration (ou bromation indirecte) de la matière organique naturelle présente dans l'eau, ces sous-produits n'étant pas présents initialement dans l'eau souterraine. Parmi ces produits les THM, trihalométhanes (donc notamment le chloroforme, le bromoforme), les HAA (acides haloacétiques), des chlorophénols, et d'autres résidus comme les chlorates, perchlorates, bromates sont susceptibles d'être présents dans l'eau traitée. Le rapport établit un croisement entre ces substances potentiellement présentes et certaines listes réglementaires ou préréglementaires afin d'identifier les principales substances pour lesquelles des questions pourraient se poser.
- Artéfacts dus à la dégradation de substances présentes dans l'eau souterraine et à l'apparition de produits de dégradation de ces substances. La synthèse bibliographique réalisée a permis de mettre en avant quelques substances qui semblent se dégrader particulièrement rapidement en présence de chlore (par exemple : Chlorpyrifos, Diazinon, Glyphosate, Sulfaméthoxazole, Hormones, Triclosan). A l'inverse des substances comme Chlorfenvinphos, Métolachlore, Alachlore semblent très peu impactées par la chloration. Les principaux produits de dégradation identifiés à partir de ces substances organiques et potentiellement recherchés dans les masses d'eau souterraines sont les THM, le chloroforme, l'antraquinone.

Outre les substances organiques, la chloration peut modifier les concentrations de paramètres généraux, inorganiques sensibles à l'oxydation comme par exemple Fe, Mn, NH<sub>4</sub>, cyanures, carbone organique,... La précipitation du fer et du manganèse peut également impacter d'autres composés traces métalliques.

Les conclusions notamment sur les polluants organiques doivent être considérées avec précaution car la plupart des références disponibles sont issues de contextes principalement orientés vers des objectifs de traitement de l'eau ou des objectifs de surveillance sanitaire. Ainsi les paramètres expérimentaux ne sont pas spécifiques ou adaptés au contexte de la surveillance environnementale et de l'échantillonnage sur des stations AEP (notamment en termes de concentration de produits chlorés résiduels, de temps de contact, ...).

Afin de limiter les risques d'interprétation sur les données pour de telles stations, une réflexion sur leur remplacement par d'autres stations semble nécessaire.

En termes d'échantillonnage, les conclusions de ce rapport incitent à renforcer l'exigence de stabilisation systématique sur site des échantillons chlorés par des réactifs mentionnés dans les normes d'analyse (thiosulfate de sodium) et permettant de neutraliser l'action du chlore. Par ailleurs, il semble indispensable pour des questions de traçabilité de conserver et bancariser l'information de la chloration ou pas de l'échantillon par une analyse de chlore total sur site sur les stations concernées.

## Sommaire

<b>1. Contexte et objectifs .....</b>	<b>7</b>
1.1. L'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX SOUTERRAINES.....	7
1.2. L'EAU SOUTERRAINE ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE.....	7
1.3. IMPACT DE LA CHLORATION SUR LES ANALYSES DES STATIONS DCE ...	8
1.4. OBJECTIFS .....	9
<b>2. Traitements et sous-produits de désinfection .....</b>	<b>11</b>
2.1. LA DESINFECTION.....	11
2.1.1.Principes.....	11
2.1.2.Les différentes étapes de la désinfection par chloration.....	11
2.1.3.Les techniques de chloration .....	12
2.2. LES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION (SPD).....	14
2.2.1.Mécanisme de formation.....	18
2.2.2.Influence des principaux déterminants.....	19
2.2.3.Variabilité dans les réseaux d'eau.....	20
2.3. REGLEMENTATION ET PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES SPC.....	20
2.4. SYNTHESE EN LIEN AVEC LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE	21
<b>3. Impact potentiel de la chloration sur quelques substances d'intérêt.....</b>	<b>23</b>
3.1. SUBSTANCES ORGANIQUES.....	23
3.2. AUTRES SUBSTANCES .....	31
3.3. SYNTHESE EN LIEN AVEC LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE	32
<b>4. Recommandations concernant l'échantillonnage et l'analyse.....</b>	<b>35</b>
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b>6. Bibliographie .....</b>	<b>39</b>

### Liste des tableaux

Tableau 1 : part (%) des volumes d'eau distribuée en France en fonction des types de traitement appliqués. A1 : traitement physique simple et désinfection ; A2 : traitement physique, chimique et désinfection ; A3 : traitement physique, chimique poussé, affinage et

désinfection Source : SOeS - SSP, Enquête Eau 2008, ministère de la Santé - ARS - SISE-eaux - Traitement : SOeS.....	11
Tableau 2 : Formes du chlore en solution (d'après [61]).....	14
Tableau 3– Caractéristiques des 85 sous-produits mentionnés par l'US-EPA [15] Type d'oxydant : oxydant potentiellement responsable de la formation du composé (avec indication qualitative de la facilité de formation avec cet oxydant) .....	16
Tableau 4– Résumé des normes et recommandations pour les THM et HAA [32-35]. .....	21
Tableau 5 : Principales substances potentiellement SPD et recherchées ou prochainement recherchées dans les programmes nationaux de surveillance des eaux souterraines .....	22
Tableau 6– Impact de la chloration sur certaines substances organiques. ....	30

## Liste des figures

Figure 1– Représentation schématique de la cinétique de formation des THM [22] .....	19
--	----

# 1. Contexte et objectifs

## 1.1. L'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES

La directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) définit un cadre pour la gestion et la protection des masses d'eau de surface et souterraines. Elle vise à donner une cohérence à l'ensemble de la législation dans le domaine de l'eau en proposant une politique communautaire globale. Elle définit un cadre par grand bassin hydrographique au plan européen avec une perspective de développement durable.

Parmi les masses d'eau, les eaux souterraines sont bien évidemment largement prises en compte dans les objectifs de la DCE. La directive « fille » 2006/118/CE [60] définit plus particulièrement les exigences concernant ce type de masse d'eau.

Pour atteindre les objectifs fixés par ces directives, des programmes de surveillance des eaux souterraines sont mis en place pour suivre notamment l'état chimique de ces masses d'eau. Ces programmes comprennent des campagnes d'échantillonnage et d'analyse de polluants spécifiques (pesticides, métaux, produits industriels, ...). Différents réseaux de surveillance ont été établis. On distingue :

- Le **réseau de contrôle de surveillance (RCS)**, mis en œuvre depuis janvier 2007. Il permet d'évaluer l'état général des eaux et les tendances d'évolution au niveau d'un bassin. Le réseau est constitué de stations de mesures représentatives du fonctionnement global de la masse d'eau. On compte selon les SDAGE publiés fin 2009 1785 stations qualitatives sur les eaux souterraines
- Le **réseau de contrôle opérationnel (RCO)**, dont le rôle est :
  - d'assurer le suivi de toutes les masses d'eau qui ne pourront pas atteindre un bon état en 2015
  - d'assurer le suivi des améliorations des eaux, suite aux actions mises en place dans le cadre des programmes de mesures,
  - et le cas échéant de préciser les raisons de la dégradation des eaux.On compte selon les SDAGE publiés fin 2009 : 4 618 stations qualitatives RCO sur les eaux superficielles et 1 446 sur les eaux souterraines.

Il est à noter qu'une même station peut appartenir à plusieurs réseaux.

## 1.2. L'EAU SOUTERRAINE ET LA PRODUCTION D'EAU POTABLE

En France les masses d'eau souterraines sont largement utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine (plus des 2/3 de la production). Un grand nombre de forages est donc utilisé dans cet objectif.

Un même point d'eau peut ainsi être utilisé pour connaître la qualité de l'eau de la ressource, que ce soit pour une connaissance patrimoniale de la ressource ou pour une connaissance de la qualité de l'eau qui en est issue pour des usages de potabilité. Le point d'eau est alors

associé à une station de mesure de la qualité des eaux souterraines (qualitomètre). C'est un point d'eau où sont effectués des mesures ou des prélèvements en vue d'analyses (physico-chimiques, bactériologiques,...) pour déterminer la qualité de l'eau qui en est issue.

Les stations associées à une production d'eau potable sont appelées stations AEP. Des programmes de surveillance sont établis par le ministère de la santé pour le contrôle de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Chaque année, plus de 310 000 prélèvements sont effectués lors des différentes étapes de la production et de la distribution. 67 paramètres de qualité sont contrôlés et concernent principalement : les qualités organoleptiques de l'eau (odeur, couleur, saveur), les éléments microbiologiques (virus, bactéries), les substances indésirables (fluor) et toxiques (plomb, chrome), les pesticides, les nitrates, ainsi que la composition naturelle de l'eau (pH, dureté, etc.). Les données de cette surveillance sont bancarisées dans la base nationale SISE-EAUX.

### 1.3. IMPACT DE LA CHLORATION SUR LES ANALYSES DES STATIONS DCE

Les programmes de surveillance des eaux souterraines en application de la DCE ont très largement utilisé les forages existant dont beaucoup sont également des forages de production d'eau potable.

**Afin de garantir la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine des procédés de désinfection (principalement par chloration) sont la plupart du temps mis en place au niveau des stations de pompage AEP. Ces opérations de chloration peuvent intervenir à différents niveaux du pompage de l'eau souterraine. Sur certaines stations, plutôt anciennes, la chloration se fait en profondeur, au niveau de la crépine ce qui rend difficile voire impossible dans certains cas l'échantillonnage d'une eau non chlorée. La chimie de l'eau peut donc en être modifiée.**

Un croisement des bases de données des points de captage du réseau SISE-EAUX (stations AEP – 41 692 points de captage) avec les points de captage des réseaux DCE (RCS et RCO) a été réalisé. Cette étude a permis de mettre en évidence qu'environ 1250 points de captage sont à la fois une station AEP et une station RCS (1258 stations sur les 1830 du RCS), ce qui représente environ 69% de la totalité du réseau RCS. De même, environ 68% du réseau RCO est également un point AEP (999 stations sur les 1462 du réseau RCO).

Parmi ces stations communes AEP-DCE toutes ne font pas l'objet d'une chloration à la crépine. A titre d'exemple dans le bassin Seine Normandie, sur 543 stations RCS, 35 font l'objet d'une chloration à la crépine. Pour le bassin Rhône Méditerranée, environ 20 stations sur 330 peuvent être impactées par des problèmes de chloration des échantillons (difficultés d'échantillonner en amont de traitement).

Lors des campagnes d'échantillonnage pour les réseaux de surveillance RCS et RCO, et dans le cas où la station est également une station AEP, il est demandé aux préleveurs de veiller :

- Soit à prélever en amont de tout traitement de désinfection
- Soit à demander l'arrêt provisoire du procédé de traitement

Cependant ces recommandations ne sont pas toujours réalisables et dans certains cas, l'échantillon prélevé pour la surveillance DCE est un échantillon qui a subi une chloration. Ceci

est notamment le cas des stations pour lesquelles la désinfection se fait à la crépine, c'est-à-dire en milieu souterrain, avant les robinets de prélèvement.

La chloration peut potentiellement générer en même temps :

- La réduction des teneurs de certains composés présents dans la masse d'eau souterraine ;
- La création de sous-produits de désinfection.

Ainsi, elle peut aboutir à la détection de sous-produits de chloration non présents initialement dans les eaux souterraines, mais aussi à l'absence ou la modification des concentrations de substances présentes dans les eaux souterraines. Il s'agirait dans ce cas d'artefacts au regard des objectifs de surveillance environnementale des masses d'eau souterraine dans le cadre de l'application de la DCE.

#### **1.4. OBJECTIFS**

Ce rapport rédigé par le BRGM dans le cadre du programme de travail AQUAREF pour l'année 2013 et dans le cadre de la convention de partenariat ONEMA-BRGM 2013-2015 a pour objectif de rechercher dans la littérature les données disponibles concernant l'impact potentiel de la chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine. Il est également proposé des recommandations pour limiter l'impact potentiel de cette chloration sur les données de surveillance.



## 2. Traitements et sous-produits de désinfection

### 2.1. LA DESINFECTION

#### 2.1.1. Principes

La désinfection de l'eau destinée à la consommation humaine est l'étape finale indispensable dans toute filière de traitement de potabilisation de l'eau avant sa distribution. Celle-ci correspond à la destruction ou l'inactivation des microorganismes pathogènes pour l'homme.

Différents types de désinfections peuvent être mis en œuvre :

- la désinfection physique :
  - Stérilisation par les rayonnements ultraviolets (lampes),
  - Traitement membranaire (ex : osmose inverse)
- la désinfection physico-chimique consiste à ajouter des réactifs chimiques tels que :
  - l'ozone,
  - des composés chlorés comme le chlore gazeux, le dioxyde de chlore ou l'eau de Javel.

Les méthodes faisant appel à l'ajout de réactifs chlorés constituent les techniques les plus couramment employées pour l'élimination des microorganismes pathogènes présents dans les eaux destinées à la consommation. Pour les captages AEP desservant une population réduite, ce traitement peut souvent être le seul réalisé.

A titre d'illustration, le Tableau 1 présente la part des volumes d'eau distribuée en France en fonction des types de traitement appliqués et selon les années.

	Types de traitement				
	Simple A1	Complet A2	Complet avec affinage A3	Mixte	Autres
1998	35,1	16,2	18,5	23,5	6,6
2001	34,6	15,8	23	18,9	7,7
2004	35,3	12,6	20,8	21,7	9,6
2008	32,8	12,5	25,3	23,1	6,5

Tableau 1 : part (%) des volumes d'eau distribuée en France en fonction des types de traitement appliqués. A1 : traitement physique simple et désinfection ; A2 : traitement physique, chimique et désinfection ; A3 : traitement physique, chimique poussé, affinage et désinfection  
Source : SOeS - SSP, Enquête Eau 2008, ministère de la Santé - ARS - SISE-eaux - Traitement : SOeS

#### 2.1.2. Les différentes étapes de la désinfection par chloration

La chloration peut être réalisée à différents niveaux du processus de traitement des eaux. En effet, il n'y a pas d'étape spécifique où le chlore peut-être ajouté.

### **a) La pré-chloration**

La pré-chloration consiste à ajouter du chlore à l'entrée dès l'arrivée des eaux brutes dans l'usine de potabilisation. Lors de cette étape, le chlore est généralement ajouté directement à l'eau non traitée, il est introduit dans un mélangeur afin d'uniformiser le mélange. Cela a pour effet, de contrôler les odeurs, le goût et permet également de limiter la croissance biologique au cours du traitement. Le chlore oxydera aussi le fer, le manganèse ainsi que le sulfure d'hydrogène, présent lors du processus de sédimentation.

Dans certains cas, et c'est le principal objet de ce rapport, la chloration peut se faire au niveau de la crépine de l'ouvrage c'est-à-dire au sein même de l'aquifère. Cependant ce type de traitement est ancien et tend à disparaître notamment car il ne permet pas une bonne maîtrise de l'opération de chloration et induit des effets de corrosion sur le forage. Même si ce type d'installation a tendance à disparaître, il persiste encore néanmoins sur certaines stations.

### **b) La post-chloration**

La post-chloration unique en sortie d'usine a longtemps été la règle en matière de désinfection. Mais l'apparition de réseaux très longs fortement interconnectés a mis en évidence la nécessité d'une désinfection intermédiaire en réseau. Cette re-chloration est effectuée au niveau d'un poste de relevage ou d'un réservoir intermédiaire. Cette méthode permet le maintien d'un taux résiduel de désinfectant. La re-chloration ne constitue pas une désinfection par elle-même.

## **2.1.3. Les techniques de chloration**

La chloration de l'eau potable est une technique très largement répandue dans le monde. Elle permet de prévenir et limiter le risque infectieux véhiculé par l'eau du robinet. En France, son utilisation date de plus d'un siècle dans plusieurs grandes villes. Depuis 2003, les autorités françaises ont recommandé d'étendre son utilisation à l'ensemble des réseaux d'eau quelle que soit la taille de la population desservie. Cette mesure, mise en place pour faire face à la menace terroriste en recrudescence depuis les attentats du 11 septembre 2001 aux Etats-Unis, vise à renforcer la protection des réseaux de distribution d'eau vis-à-vis d'éventuelles pollutions intentionnelles.

### **a) Désinfection au chlore gazeux**

Le chlore gazeux est simple d'utilisation notamment sur les forages de faible débit. Une bouteille de chlore gazeux et un organe de dosage sont nécessaires. Cette méthode ne nécessite pas de besoin d'alimentation électrique dans la mesure où le débit d'eau à traiter est constant. Le chlore gazeux est mélangé grâce à un hydroéjecteur à une eau de service, ce qui permet la production d'une solution aqueuse concentrée de chlore.

### **b) Désinfection au dioxyde de chlore**

Le dioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ ), également appelé bioxyde de chlore, est un gaz orangé explosif à plus de 10% (concentration dans l'air). En raison de son instabilité, il doit être fabriqué sur

place, au dernier moment, à partir de chlorite de sodium et d'acide chlorhydrique ou de chlorite de sodium et de chlore gazeux.

Contrairement au chlore ou à l'ozone, le dioxyde de chlore ne réagit qu'avec quelques composés organiques. Cette plus grande sélectivité augmente l'efficacité de ce désinfectant. Comme il n'oxyde pas l'ammoniaque, il peut être préféré au chlore, pour éviter de donner à l'eau un goût désagréable. Le dioxyde de chlore est également plus efficace que le chlore pour l'inactivation des spores, bactéries, virus et autres organismes pathogènes. Son action est également rapide : temps de contact 2 à 3 fois plus court que pour le chlore.

### **c) Désinfection à l'eau de Javel**

L'eau de Javel est produite par électrolyse du chlorure de sodium. Cette réaction conduit à la formation de chlore gazeux et d'hydroxyde de sodium qui lui-même peut réagir avec le chlore pour donner de l'hypochlorite selon la formule suivante :



L'eau de Javel se décompose plus rapidement sous l'effet de la chaleur, et par conséquent davantage en été qu'en hiver, lorsque sa concentration en chlore est importante. L'hypochlorite se décompose alors en chlorate, chlorure et oxygène perdant ainsi son effet désinfectant.

La désinfection à l'eau de javel est simple à mettre en œuvre. Elle nécessite l'installation d'un bac de stockage de la solution diluée ainsi que d'une pompe doseuse et d'un système d'injection dans la conduite : soupape de mise en pression ou supprimeur et canne d'injection dans le cas d'une conduite sous pression. Une alimentation électrique est nécessaire pour l'injection et le système d'asservissement au débit (débitmètre ou compteur d'impulsion).

Elle peut se faire à différents endroits : à la crépine, au refoulement ou à la station. La chloration à la crépine, du fait de son principe même, n'est mise en œuvre qu'au moment du pompage. Cependant, cette technique est peu utilisée car elle induit des problèmes de corrosion sur le forage, sa précision est donc mise en doute. Il était nécessaire de déplacer ce point de chloration pour une meilleure efficacité du processus. Les chlurations au refoulement ou en usine sont généralement privilégiées [3].

Cette solution de désinfection est souvent utilisée pour de petites installations : les installations sont réduites et la maintenance est limitée. Cependant sa stabilité est faible, 2 mois maximum pour la solution commerciale, ce qui est très limitatif. Ceci peut conduire à des erreurs de dosage (sous dosage car la solution à une concentration diminuée). De plus, elle impose une maintenance importante (remplacement de la solution).

Tout comme le chlore gazeux, l'utilisation d'eau de javel pour la désinfection de l'eau destinée à la consommation humaine peut conduire à la production de sous-produits de désinfection responsables de mauvais goûts et d'odeurs, voire dangereux pour la santé (THM, chlorophénols, organochlorés).

#### d) **Formes du chlore en solution**

En solution le chlore gazeux et l'hypochlorite de sodium se dissocient immédiatement en acide hypochloreux (HOCl) et en ion hypochlorite. L'acide hypochloreux est le composé le plus actif dans les mécanismes de désinfection. C'est pourquoi il est également appelé chlore actif. En solution le chlore actif peut réagir avec des composés azotés pour former des chloramines dont certaines (monochloramines) sont parfois utilisées également comme désinfectant. Le Tableau 2 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente les différentes formes de chlore en solution et les notions de chlore libre et chlore total.

Formes du chlore			
Chlore total	Chlore libre	Acide hypochloreux HOCl	
		Hypochlorite ClO <sup>-</sup>	
	Chlore combiné	Chloramines minérales	Monochloramine NH <sub>2</sub> Cl
			Dichloramine NHCl <sub>2</sub>
			Trichloramine NCl <sub>3</sub>
Chloramines organiques			

Tableau 2 : Formes du chlore en solution (d'après [61])

## 2.2. LES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION (SPD)

Le chlore sous ces différentes formes ou bien l'ozone peuvent former des sous-produits avec de nombreux composés présents dans l'eau comme par exemple la matière organique de l'eau, les ions bromures, les ions iodures, ... La présence de ces composés dans les réseaux d'eau potable, appelés sous-produits de désinfection (SPD) ou sous-produits de chloration (SPC) pose un problème de santé publique.

Différentes études épidémiologiques ont montré une association entre les SPC et certains cancers chez l'homme (vessie et colorectal le plus souvent) [4, 5].

Près de 600 SPC ont été identifiés à ce jour [6, 7]. Parmi ceux-ci, les trihalométhanés (THM) et les acides haloacétiques (HAA) représentent à eux seuls entre 20 et 30 % de la masse totale de SPC [8, 9].

Par ailleurs, plusieurs études montrent une évolution des concentrations de SPC dans les réseaux de distribution [10, 11]. Ces études ont permis de quantifier l'augmentation des concentrations en THM dans les réseaux d'eau potable (facteur 2 à 6 entre la sortie de l'usine et le point le plus éloigné du réseau).

Dans ce contexte, le ministère en charge de la Santé a saisi les agences sanitaires. L'objet de ces saisines était d'évaluer la pertinence et la faisabilité d'un dispositif de surveillance épidémiologique des effets de la surchloration de l'eau sur la santé des consommateurs [12, 13]. Ces travaux ont mis en évidence la nécessité d'améliorer la connaissance et la surveillance de l'exposition aux SPC en France [14].

Le type d'oxydant ou la combinaison d'oxydants utilisés lors du traitement de l'eau potable conditionne la nature des sous-produits de désinfection dans l'eau distribuée. Le Tableau 3 présente le travail de recensement, réalisé par l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (US-EPA), des travaux de recherche sur la présence, de 85 sous-produits de désinfection [15]. Les ordres de grandeur de niveaux de concentrations indiqués dans le tableau proviennent essentiellement d'études américaines.

Quelles que soient les études, les THM (trihalométhanés) et les HAA (acides haloacétiques) sont les représentants majoritaires des SPC. Au sein de ces familles, le chloroforme pour les THM et les acides dichloro- et trichloroacétiques pour les HAA sont les composés les plus souvent formés. De plus, les haloacétonitriles (HAN) et les halocétones (ex : 1,1-dichloropropanone, 1,1-trichloropropanone) représentent les deux autres familles majoritaires des SPC [16].

Une autre étude [17] a mis en évidence que l'influence de l'oxydant (donc du type de traitement) sur la formation de produits halogénés chlorés et bromés peut être ordonnée de la façon suivante :

chlore >> chloramines > dioxyde de chlore.

En raison de ses impuretés, l'eau de javel peut également être responsable de la présence de bromates, de chlorates et de perchlorates dans les réseaux [62].

Des composés de type chlorophénols peuvent également être des sous-produits de désinfection. Les trois composés suivants (parmi un total de 19 possibles dérivés chlorés de phénols) sont principalement identifiés dans ce cadre [63] :

- 2-Chlorophenol-(code SANDRE : 1471)
- 2,4-Dichlorophenol (code SANDRE : 1486)
- 2,4,6-Trichlorophenol (code SANDRE : 1549)

Famille	Composés	Code SANDRE	Niveaux (µg/L)	Type d'oxydant
Trihalométhanes (THM)	Chloroforme (trichlorométhane)	1135	10-100	Chlore +++
	Bromodichlorométhane	3335	1-10	Chloramines +
	Chlorodibromométhane	1158	1-10	ClO <sub>2</sub> +/-
	Bromoforme	1122	1-10	O <sub>3</sub> +/-
Acide haloacétiques (HAA)	Acide chloroacétique	1465	0,1-1	Chlore +++
	Acide bromoacétique	5427	0,1-1	Chloramines +/-
	Acide dichloroacétique	1481	1-10	ClO <sub>2</sub> +/-
	Acide dibromoacétique	5426	1-10	O <sub>3</sub> +/-
	Acide trichloroacétique	1546	1-10	
Oxyhalides	Bromates	1751	0,1-1	Chlore + Chloramines + ClO <sub>2</sub> +++ O <sub>3</sub> +++
	Chlorites	1735	10-100	
Halonitrométhanes	Chloronitrométhane		0,01-0,1	Chlore +/-
	Bromonitrométhane		0,01-0,1	Chloramines +/-
	Dichloronitrométhane		0,01-0,1	O <sub>3</sub> /Chloramines ++
	Dibromonitrométhane		0,1-1	O <sub>3</sub> /Chlore ++
	Bromochloronitrométhane		0,01-0,1	
	Trichloronitrométhane (chloropicrine)	1472	1-10	
	Bromodichloronitrométhane		0,1-1	
	Dibromochloronitrométhane		0,1-1	
	Tribromonitrométhane (bromopicrine)		0,1-1	
Iodo-acides	Acide iodoacétique		0,1-1	Chlore +++
	Acide bromoiodoacétique		0,1-1	Chloramines +
	Acide (Z)-3-Bromo-3-iodopropénoïque		0,01-0,1	ClO <sub>2</sub> +/-
	Acide (E)-3-Bromo-3-iodopropénoïque		0,01-0,1	O <sub>3</sub> +/-
	Acide 2-Iodo-3-methylbuténoïque		0,1-1	
Autres acides haloacétiques (HAA)	Acide bromochloroacétique	5425	1-10	Chlore +++
	Acide bromodichloroacétique	7060	1-10	Chloramines +
	Acide dibromochloroacétique	7061	1-10	ClO <sub>2</sub> +/-
	Acide tribromoacétique	7059	1-10	O <sub>3</sub> +/-

Tableau 3– Caractéristiques des 85 sous-produits mentionnés par l'US-EPA [15]  
Type d'oxydant : oxydant potentiellement responsable de la formation du composé (avec indication qualitative de la facilité de formation avec cet oxydant)

Famille	Composés	Code SANDRE	Niveaux (µg/L)	Type d'oxydant
Iodo-THM et autres THM non réglementés	Dichloriodométhane	7042	0,1-1	Chlore + Chloramines + O <sub>3</sub> /Chloramines ++
	Bromochloriodométhane	7063	0,1-1	
	Dibromiodométhane	7064	0,1-1	
	Chlorodiodométhane	7065	0,1-1	
	Bromodiodométhane	7066	0,1-1	
	Iodoforme (triiodométhane)	7067	0,1-1	
	Dichlorométhane	1168	0,1-1	
	Bromochlorométhane	1121	ND	
	Dibromométhane	1513	ND	
Mutagène X (MX : 3-chloro-4-(dichlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone)	MX	3157	0,01-0,1	Chlore + Chloramines +++
	EMX		0,001-0,01	
	ZMX		0,001-0,01	
	Acide mucochlorique		0,01-0,1	
	BMX-1		0,01-0,1	
	BMX-2		0,001-0,01	
	BMX-3		0,001-0,01	
	BEMX-1		0,01-0,1	
	BEMX-2		0,01-0,1	
	BEMX-3		0,01-0,1	
	Haloamides	Chloroacétamide		
Bromoacétamide			0,1-1	
Iodoacétamide			-	
Dichloroacétamide			0,1-1	
Bromochloroacétamide			0,1-1	
Dibromoacétamide			0,1-1	
Bromoiodoacétamide			0,1-1	
Trichloroacétamide			0,1-1	
Bromodichloroacétamide			0,1-1	
Dibromochloroacétamide			0,1-1	
Tribromoacétamide			0,1-1	
Diiodoacétamide			-	
Chloroiodoacétamide			-	

Tableau 3– Caractéristiques des 85 sous-produits mentionnés par l'US-EPA [15]  
Type d'oxydant : oxydant potentiellement responsable de la formation du composé (avec indication qualitative de la facilité de formation avec cet oxydant)

Famille	Composés	Code SANDRE	Niveaux (µg/L)	Type d'oxydant
Haloacétonitriles (HAN)	Chloroacétonitrile	5888	0,1-1	Chlore + Chloramines +++ ClO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> +
	Bromoacétonitrile		0,1-1	
	Iodoacétonitrile		-	
	Dichloroacétonitrile	1740	0,1-1	
	Bromochloroacétonitrile	1734	0,1-1	
	Dibromoacétonitrile	1738	0,1-1	
	Trichloroacétonitrile	1547	0,1-1	
	Bromodichloroacétonitrile		0,1-1	
	Dibromochloroacétonitrile		0,1-1	
	Tribromoacétonitrile		0,1-1	
Halopyrroles	2,3,5-Tribromopyrrole		0,01-0,1	ClO <sub>2</sub> /Chlore ClO <sub>2</sub> /Chloramines
Nitrosamines	N-Nitrosodiméthylamine (NDMA)	6620	0,01-0,1	Chlore +/- Chloramines +++
	N-Nitrosopyrrolidine	6177	0,001-0,01	
	N-Nitrosomorpholine	6175	0,001-0,01	
	N-Nitrosopiperidine	6176	0,001-0,01	
	N-Nitrosodiphénylamine	1846	0,001-0,01	
Aldéhydes	Formaldéhyde	1702	0,1-1	Chlore + ClO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> ++ O <sub>3</sub> /Chloramines +++
	Acétaldéhyde	1454	0,1-1	
	Chloroacétaldéhyde		0,1-1	
	Dichloroacétaldéhyde		0,1-1	
	Bromochloroacétaldéhyde		0,1-1	
	Trichloroacétaldéhyde	1545	1-10	
	Tribromoacétaldéhyde		0,1-1	

Tableau 3– Caractéristiques des 85 sous-produits mentionnés par l'US-EPA [15]  
Type d'oxydant : oxydant potentiellement responsable de la formation du composé (avec indication qualitative de la facilité de formation avec cet oxydant)

### 2.2.1. Mécanisme de formation

L'INVS et l'ANSES ont réalisé une étude et un rapport complet dans un contexte d'évaluation sanitaire, sur les sous-produits de désinfection. Les quelques éléments ci-dessous sont extraits de ce rapport [22].

Les principaux facteurs intervenants dans la formation des SPC sont : la matière organique, les ions bromures, le chlore libre, le pH, la température ainsi que le temps de contact [18, 19].

La matière organique naturelle est source de nombreux précurseurs pour la formation de SPC. Des teneurs mêmes faibles en matière organique (estimées via le COD ou COT) permettent la formation de THM. Les substances humiques, représentent la fraction la plus réactive et génératrice de SPC, en raison de leurs sites métadihydroxybenzéniques, qui sont très réactifs avec le chlore [20]. Ce sont des macromolécules de structures variables. Certains précurseurs ont été étudié plus spécifiquement comme les méthylcétones, les bêta-dicétones, les phénols, le résorcinol (polyphénol méta substitué). Les mécanismes réactionnels se produisant entre la matière organique et le chlore libre sont de types addition, substitution et oxydation [21].

A titre d'exemple, la formation des THM est caractérisée par une croissance rapide durant les premières heures, pour décroître ensuite de façon continue, jusqu'à tendre lentement vers une concentration caractéristique du potentiel de formation total des THM (Figure 1). La réaction de formation des SPC ne pouvant avoir lieu qu'avec le chlore libre, elle débutera après les réactions de substitution du chlore sur les ions ammonium de l'eau qui ont des constantes de vitesse de formation plus élevées.

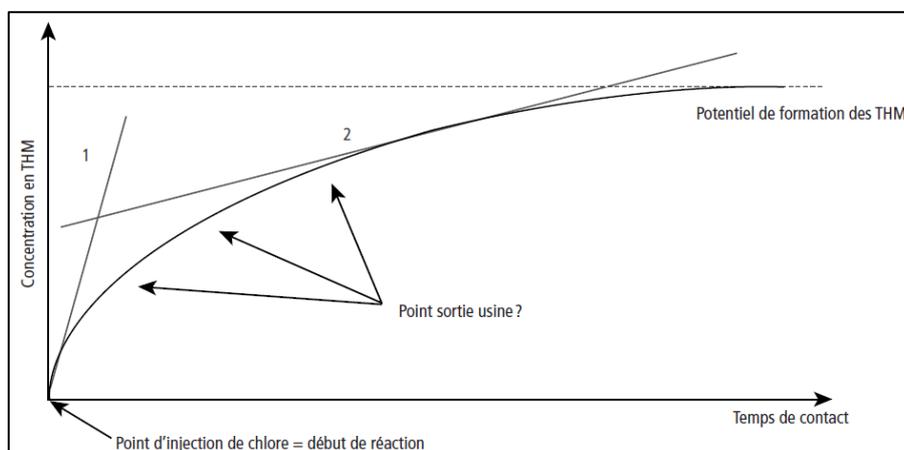


Figure 1– Représentation schématique de la cinétique de formation des THM [22]

Dans la première partie de la courbe (temps de contact courts jusqu'à 3h), on retrouve les précurseurs les plus réactifs et productifs de THM (principalement des structures aromatiques).

### 2.2.2. Influence des principaux déterminants

En raison des nombreux facteurs intervenant dans la formation des SPC, leur effet combiné sur les niveaux de SPC est difficile à prédire. Néanmoins, les niveaux de SPC présents dans les réseaux d'eau sont dépendants des caractéristiques respectives de l'eau brute, des stratégies de traitement, de l'eau distribuée et du réseau de distribution.

- Paramètres caractéristiques de l'eau brute : Le carbone organique total et l'absorbance UV à 254 nm [23, 24], les ions bromure [25], le pH [26, 27] et la température [28].
- Paramètres caractéristiques du traitement et de la distribution de l'eau : les paramètres opérationnels du traitement (coagulation, étapes d'oxydation et de désinfection, le temps de contact chlore/eau), les caractéristiques de l'eau distribuée (demande en chlore, chlore résiduel libre, réactivité de la matière organique), les caractéristiques du réseau

de distribution (temps de séjour hydraulique dans le réseau de distribution d'eau, effets des parois des canalisations, présence de postes de re-chloration) [7, 11, 22].

### **2.2.3. Variabilité dans les réseaux d'eau**

Certains facteurs cités précédemment peuvent varier en fonction des saisons (variabilité saisonnière) et en fonction de la position dans un système d'adduction en eau potable (variabilité spatiale). Ces variations contribuent à la variabilité globale des SPC qui a été mise en évidence dans de nombreuses études [29, 30].

- Variabilité saisonnière : THM ou HAA plus faibles en hiver qu'aux périodes chaudes et humides [29, 31].
- Variabilité spatiale : Dans toutes les études de l'évolution des concentrations en SPC entre la sortie de l'usine de traitement et des points dans le réseau de distribution d'eau, les THM augmentaient avec le temps de séjour dans les canalisations alors que les concentrations en HAA, HAN, halocétones stagnaient ou diminuaient [26, 29].

## **2.3. REGLEMENTATION ET PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES SPC**

Le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 pris en application de la directive européenne 98/83/CE fixe les limites de qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Ce décret prévoit, entre autres, « la mesure du chlore libre et total ou de tout autre paramètre représentatif du traitement de désinfection » au point de mise en distribution ainsi qu'au robinet du consommateur. L'introduction des THM dans la réglementation française date de 2003 et s'appuie sur la directive européenne de 1998.

Aux Etats-Unis, la présence des SPC dans les réseaux d'eau potable a justifié la fixation d'une limite réglementaire dès 1979 pour les THM. De son côté, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a établi des valeurs guides pour certains SPC (THM et HAA).

Il est important de rappeler que, quel que soit le pays et la réglementation des SPC, l'atteinte des valeurs guides ne doit en aucun cas compromettre l'efficacité de la désinfection de l'eau potable.

Le Tableau 4 résume les normes et recommandations existantes pour les THM et HAA.

Famille	Substances	France	Québec	Canada	Etats-Unis	Critère OMS
THM	Somme des 4 THM	100 µg/L	80 µg/L	100 µg/L	80 µg/L	-
	Chloroforme	-	-	-	-	200 µg/L
	Bromoforme	-	-	-	-	100 µg/L
	Bromodichlorométhane	-	-	16 µg/L	-	60 µg/L
	Dibromochlorométhane	-	-	-	-	100 µg/L
HAA	Sommes des 5 HAA	-	-	-	60 µg/L	-
	Acide dichloroacétique	-	-	-	-	50 µg/L
	Acide trichloroacétique	-	-	-	-	100 µg/L

Tableau 4– Résumé des normes et recommandations pour les THM et HAA [32-35].

## 2.4. SYNTHÈSE EN LIEN AVEC LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE

Les composés cités dans ce chapitre comme potentiels SPC ou impuretés des produits de désinfection ont été recherchés :

- dans la base ADES (RCS années 2009-2011) : substances dont des résultats ont été acquis par au moins une agence
- dans la liste des substances de l'Arrêté du 17 juillet 2009 relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines (substances plus particulièrement d'origine industrielle)
- dans la liste des substances à surveiller pour le prochain cycle DCE (liste en cours de discussion au niveau national concernant des substances ayant fait l'objet d'un exercice de priorisation en partie basé sur l'occurrence de la substance).

Le Tableau 5 présente les substances SPC retrouvées dans ces listes. Toutes ces substances ont ou ont pu avoir des origines industrielles. Lorsque ces substances sont retrouvées dans les eaux souterraines pour des stations dont la chloration n'a pu être arrêtée au moment de l'échantillonnage, la question de l'origine de ces substances pourrait donc être posée.

Composés	Code SANDRE	Base ADES	Arrêté juillet 2009	Liste DCE (en cours d'examen)
Chloroforme/trichlorométhane	1135	X	X	X
Chlorodibromométhane	1158	X		X
Bromoforme	1122	X	X	X
Bromates	1751	X	X	
Dichlorométhane	1168	X	X	
Bromochlorométhane	1121	X		
Dibromométhane	1513	X		
Dibromoacétonitrile	1738			X
N-Nitrosomorpholine	6175	X		
Formaldéhyde	1702	X	X	
Acétaldéhyde	1454	X	X	
2-Chlorophenol	1471	X		X
2,4-Dichlorophenol	1486	X		X
2,4,6-Trichlorophenol	1549	X		X
Perchlorates	6219	X		X
Chlorates	1752			X

*Tableau 5 : Principales substances potentiellement SPD et recherchées ou prochainement recherchées dans les programmes nationaux de surveillance des eaux souterraines*

## 3. Impact potentiel de la chloration sur quelques substances d'intérêt

### 3.1. SUBSTANCES ORGANIQUES

Les sous-produits de désinfection présentés au chapitre précédent sont considérés comme étant les SPC les plus courants, formés par réaction des désinfectants principalement avec la matière organique naturelle présente dans les eaux. D'autres substances, mieux identifiées que la matière organique naturelle d'un point de vue chimique et le plus souvent d'origine anthropique, peuvent aussi réagir avec les produits de désinfection. De récentes études ont montré que certains de ces contaminants sont également susceptibles d'être des précurseurs de sous-produits de désinfection. Certains d'entre eux peuvent être plus toxiques que les composés parents et avoir par exemple des effets perturbateurs endocriniens. Ces SPC ont été identifiés pour différentes classes de produits pharmaceutiques, pesticides, cosmétiques, hormones, détergents, bisphénol A ou toxines. La plupart de ces SPC ont été observés lors d'études réalisées en laboratoire, mais non directement dans des échantillons réels d'eaux potables. Néanmoins, leur formation est possible au cours des étapes de potabilisation des eaux. Il n'est pas surprenant que ces SPC puissent se former à partir de ces divers contaminants du fait qu'un grand nombre d'entre eux possèdent des cycles aromatiques pouvant facilement réagir avec des oxydants tels que le chlore, les chloramines ou encore le dioxyde de chlore.

Le Tableau 6 présente une synthèse de références bibliographiques concernant les effets de la désinfection (principalement chloration) sur un certain nombre de substances chimiques particulièrement recherchées ou d'intérêt dans les programmes de surveillance nationaux.

Dans l'objectif de ce rapport, cette synthèse apporte des éléments techniques sur la sensibilité de ces substances aux opérations de chloration. Dans certains cas, elle identifie également des produits de dégradation qui pourraient être, comme les produits identifiés au chapitre 2, des artefacts de surveillance.

La difficulté de cette synthèse concerne les conditions expérimentales des références bibliographiques. Pour la plupart, elles sont très éloignées des conditions que l'on peut observer durant les opérations d'échantillonnage. Du fait de leur objectif, ces références reflètent plutôt des conditions typiques liées à la production d'eau potable en usine de traitement avec notamment des concentrations fortes en produits désinfectant. Par ailleurs, et comme souvent dans des essais en laboratoire, les concentrations choisies de polluants sont plus élevées que les concentrations retrouvées « naturellement ». Il faut donc considérer ces données comme fournissant une potentialité :

- à la fois de dégradation de la substance (donc éventuellement de sous-estimation des concentrations de surveillance sur les stations sensibles)
- de production des produits de dégradation identifiés à partir de la molécule mère considérée.

Famille	Substance	Code SANDRE	Réactif	Sous-produit	Concentration de la substance	Concentration désinfectant	Conclusion	Réf
Pesticides	Prométryne Terbutryne Amétryne Desmétryne	1254 1269 1104 1155	HOCl/CIO-	Sulfoxide, Sulfone, produit d'hydrolyse du Sulfone, Sulfonate esters (Formation de sous-produits plus toxiques que les composés parents)	100 ng/l	0,05 mg/l	Aucune dégradation constatée.	[36-39]
						0,9 mg/l	Temps de contact = 1h ; la transformation est totale. Après 22h, les concentrations des sous-produits sont constantes.	
					3mg/l	11 mg/l	Elimination totale après un temps de contact de 2, 3, 8 et 10 min pour la prométryne, terbutryne, desmétryne et l'amétryne respectivement (pH=8 et 20°C)	

Atrazine Simazine Propazine Déséthylatrazine Désisopropylatrazine	1107 1263 1256 1108 1109	HOCl/CIO-		5µg/l	2 mg/l	Temps de contact=30min, pH=6,1 - Pas d'élimination significative pour chacun des triazines. La désinfection par le chlore libre n'entraîne pas de dégradation des chloro-s-triazines	[40]
Chlorpyrifos	1083	HOCl/CIO-	Chlorpyrifos-oxon (CPO) (plus toxique que le composé parent) puis hydrolysé en 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) (plus stable)	0,2 mg/l	1,4 mg/l	Temps de contact = 5min/pH=7,1 : la totalité de CP est oxydé en CPO. Temps de contact = 35min : le CP n'est plus détecté.	[41]
				0,2 mg/l	0,74 mg/l	Temps de contact = 4h-pH=9 : [CPO]=0,1mg/L ; [TCP]=10µg/L ; la perte de CP est significativement plus faible qu'à pH=7,1.	
Chlorfenvinphos	1464	HOCl/CIO-	Formation de THMs	0,35 mg/l	3 mg/l	Aucune élimination du Chlorfenvinphos après un temps de contact d'une heure (pH=7)	[42]
Diazinon	1157	HOCl/CIO-	Formation de THMs	0,3 mg/l	3mg/l	Diazinon totalement éliminé après un temps de contact de	[42]

						10min (pH=7)	
Glyphosate	1506	HOCl/CIO-	Méthanediol, Acide phosphorique, Nitrate, CO2 et N2	1,2 µg/l	2mg/l	En 20 mn l'élimination du glyphosate est supérieure à 95%	[43, 44, 67]
				11,5 µg/l	0,75 mg/l	Elimination supérieure à 99% en 2mn	
				20 mg/l	20mg/l	Elimination supérieure à 95% en 5 mn	
Isoproturon	1208	HOCl/CIO-	THMs; Isomères isoproturon hydroxylés	0,004-0,4 mg/l	1,6 mg/l	Isoproturon totalement dégradé après un temps de contact de 5h. La présence de Br- accélère cette dégradation.	[45]
Chlortoluron	1136	HOCl/CIO-	6 substances volatiles identifiées :	20 mg/l	75 mg/l	Processus de chloration lent à pH neutre (6-9). Le sous-produit majeur est le Chloroforme (CF). A pH=7 et pour un temps de contact = 8h : [CF]~ 100µg/L ; [DCAN] ~ 3µg/L ; [1,1-DCP] ~ 3µg/L ; [1,1,1-TCP] ~ 3µg/L ; [TCNM] ~ 3µg/L.	[46]
			Chloroforme (CF), Dichloroacétonitrile (DCAN),				
			1,1-Dichloropropanone (1,1-DCP),				
			1,1,1-Trichloropropanone (1,1,1-TCP),				
			Dichloronitrométhane, Trichloronitrométhane (TCNM)				
Métolachlore	1221	HOCl/CIO-				La chloration est considérée comme	[47]

	Alachlore	1101					inefficace pour l'élimination de ces substances organochlorées.	
Pharmaceutiques	Sulfaméthoxazole (SMX)	5356	HOCl/CIO-	Sous-produits chlorés et non chlorés. Formation de 3-Amino-5-méthylisoxazole, sulfate, N-chloro-p-benzoquinone, lors d'excès stœchiométrique de Cl.	0,51 mg/l	1,4 mg/l	Temps de demi-vie de 23s du SMX à pH=7 et T=20°C ; Temps de demi-vie de 38h pour les réactions avec des chloramines (NH <sub>2</sub> Cl, NHCl <sub>2</sub> ).	[48]
	Acétaminophène (paracétamol)	5354	HOCl/CIO-	Génération de 11 sous-produits de chloration dont les composés toxiques suivants: 1,4-benzoquinone, N-acétyl-p-benzoquinone imine, chloro-4-acétamidophenol, dichloro-4-acétamidophenol	1,5 mg/l	4,2 mg/l	88% de l'acétaminophène transformé en 1h	[49]
	Carbamazépine	5296	CIO <sub>2</sub>	Acridine, acridine-9-carbaldéhyde et 9-hydroxy-acridine	100µg/l	13.5 mg/l	En 2h, 54% de Carbamazépine sont transformés.	[50]
	Iopamidol	6754	HOCl/CIO-	Dichloriodométhane, Acide iodoacétique	4 mg/l	7 mg/l	Concentrations de 44,7µg/L pour le dichloriodométhane et jusqu'à 0,56 µg/L pour l'acide iodoacétique (en 72h)	[51]

Hormones	Estrone [E1],	5396	HOCl/CIO-	Les dérivés dichlorés sont moins actifs que les dérivés monochlorés. Dans la plupart des cas, les sous-produits sont moins puissants en termes d'œstrogénicité que les composés parents (dichloro-estrone, 2-Cl-estrone, 4-Cl-estrone, dichloro-estradiol, 2,4-dichloro-Estrone, 2,4,10-trichloro-1,4-estradiene-3,17-dione-estrone)	10 à 250 ng/l	3,5 mg/l	Elimination de 100% des œstrogènes en 24h	[52]	
	Estradiol [E2]	5397				1 mg/l	Elimination de 70% de E1 en 15 mn		
	Estriol [E3],	6446				1 mg/l	Elimination supérieure à 70% de E2 en 30 mn		
	Ethynyl-estradiol [EE2])	2629							
Parabènes	Méthyl-parabène [MeP],	6644	HOCl/CIO-	Formation de parabènes mono- et di-chlorés.  Exemple de sous-produits du MeP : 3-CIMeP ; 3,5-DCIMeP)	10µg/l	1,6 mg/l	50% de dégradation en 5 min	[53]	
	Ethyl-parabène [EtP],	6663							
	Propyl-parabène [PrP]	6695				La présence de Br- dans les eaux entraîne la formation de parabènes bromés.	0,46 mg/l		50% de dégradation en 30 min
	Butyl-parabène [BuP])	6693							

Divers	Triclosan	5430	HOCl/CIO-	Chloroforme, 5,6-dichloro-2-2,4-dichlorophenoxy)phenol, 4,5-dichloro-2-'2,4-dichlorophenoxy)phenol, 4,5,6-trichloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol	1,46 mg/l	1,1 mg/l	50% de dégradation en 2min	[54]
	Nonylphénols (4n nonylphénol)	5474	HOCl/CIO-	Sous-produits nonylphénoliques halogénés		0,1	50% de dégradation en 650 min	[64]
						1	50% de dégradation en 65 min	
	Bisphénol A (BPA)	2766	HOCl/CIO-	4-Chloro-BPA; 2,6'-dichloro-BPA; 2,6-dichloro-BPA; 2,2',6'-trichloro-BPA; 2,2',6,6'-tétrachloro-BPA; trichlorophénol; 4-isopropyl-2'-hydroxyphénol et 6 différents phénoxyphénols polychlorés (PCPPs)		1 mg/l	50% de dégradation en 10 min	[56] [65]
						0,2 mg/l	50% de dégradation en 90 min	
	Naphtalène	1517	HOCl/CIO-	Chloronaphtalène - Fluorenone - Chlorofluorène - Chlorophenantrène - Anthraquinone - Chloroanthracène - Hydroxyanthracène - Chlorofluoranthène - Chloropyrène, -		2,2 mg/l	30% de dégradation en 5 min (pyrène)	[57] [66]
	Fluorène	1623						
	Phénanthrène	1524						
	Anthracène	1458						
	Fluoranthène	1191						
Pyrène	1537							
Chrysène	1476							

Impact des opérations de chloration sur les données de surveillance des masses d'eau souterraine

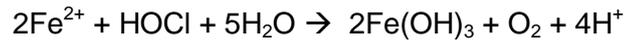
	- Benzo[a]anthracène	1082		Dichloropyrène, - Chlorocrysène, - Chlorobenz[a]anthracène, - Di- /trichlorobenzo[a]pyrène				
	Benzo[a]pyrène	1115						

*Tableau 6– Impact de la chloration sur certaines substances organiques.*

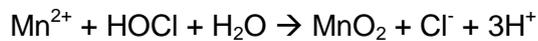
### 3.2. AUTRES SUBSTANCES

Outre les polluants organiques cités en 3.1, d'autres paramètres des programmes de surveillance peuvent être impactés par la chloration

- Fe : la présence de chlore peut favoriser l'oxydation du fer ferreux soluble en fer ferrique qui précipite ensuite sous forme d'hydroxyde de fer.

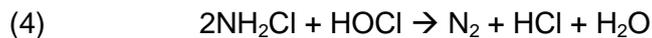
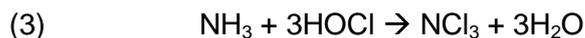
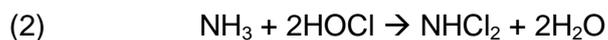


- Mn : de la même manière que pour le fer, la présence d'oxydant tel que le chlore conduit à l'oxydation de l'ion manganéux soluble ( $\text{Mn}^{2+}$ ) en  $\text{Mn}^{4+}$  qui précipite ensuite en dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ).



La précipitation des espèces Fe et/ou Mn peut entraîner également la coprécipitation de certains éléments traces métalliques.

- $\text{NH}_4^{\pm}$ : les ions ammonium réagissent avec le chlore pour former des chloramines. Ils peuvent induire la réduction du pouvoir bactéricide du chlore, conduire à de mauvais goûts et peuvent induire la production de nitrite.



D'autres paramètres comme les nitrites, les cyanures, le carbone organique, l'oxydabilité ou d'autres paramètres susceptibles d'être oxydés peuvent également être potentiellement impactés par la chloration résiduelle.

Enfin, les paramètres physico chimiques de terrain sont potentiellement également impactés, (pH, le potentiel redox, la turbidité, oxygène dissous,...).

### 3.3. SYNTHÈSE EN LIEN AVEC LES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE DCE

Afin d'interpréter les données présentés aux paragraphes 3.1 et 3.2, il est nécessaire de rappeler quelques paramètres techniques liés à l'échantillonnage :

- Le guide technique AQUAREF relatif à l'échantillonnage en eau souterraine recommande dans la mesure du possible d'arrêter la chloration ou, si cela n'est pas possible d'essayer d'atteindre des concentrations en chlore inférieures à 0.05 mg/l. En pratique il semble que des concentrations allant jusqu'à 0.5 mg/l soient observées lors des opérations d'échantillonnage dans les réseaux DCE.
- Le guide technique AQUAREF recommande également de stabiliser l'échantillon en ajoutant un réactif de type thiosulfate de sodium afin d'éliminer le chlore résiduel présent si possible dès l'échantillonnage (cf §4).
- Moyennant l'application de cette dernière disposition réalisée dès l'échantillonnage et moyennant une purge suffisante préalable à l'échantillonnage, on peut estimer de façon très qualitative le temps de contact entre le chlore et les substances présentes dans l'échantillon à moins de 5-10 minutes. Cependant ce temps de contact paraît très difficile à estimer précisément et dépend certainement fortement des caractéristiques techniques du forage. Si l'ajout de réactif n'est pas fait sur site, le temps de contact peut être considéré de l'ordre de 24h au minimum, durée nécessaire pour l'acheminement de l'échantillon au laboratoire.

Avec ces quelques ordres de grandeur, parmi les substances listées dans le paragraphe 3.1, les substances suivantes semblent potentiellement sensibles à un artéfact lié aux opérations de chloration (dans le cas d'une stabilisation sur site).

- Chlorpyrifos
- Diazinon
- Glyphosate
- Sulfaméthoxazole
- Hormones
- Triclosan

En cas d'ajouts de thiosulfate uniquement à l'arrivée au laboratoire, un plus grand nombre de substances seraient à considérer du fait d'un temps de contact plus important.

A l'inverse, les substances suivantes sont peu impactées par la présence de chlore.

- Chlorfenvinphos
- Métolachlore
- Alachlore

En ce qui concerne les sous-produits de dégradation qui pourraient par ailleurs faire l'objet de surveillance du fait de leur utilisation industrielle ou agricole, on peut citer :

- Chloroforme
- THM
- Anthraquinone

Ces quelques conclusions sont partielles. En effet :

- Parmi les substances listées au Tableau 6, les données ne sont pas toutes disponibles pour des concentrations en chlore ou pour des temps de contact pertinents. Les effets sur les concentrations sont donc difficiles à prévoir.
- De très nombreuses autres substances sont surveillées au niveau national et n'apparaissent pas dans ce tableau, le rapport ne s'étant focalisé que sur quelques familles chimiques particulièrement surveillées et retrouvées notamment pour les pesticides.

Outre les substances organiques, quelques paramètres inorganiques ou paramètres globaux sont potentiellement impactés : Fe, Mn (et autres éléments potentiellement précipités avec Fe et Mn), NH<sub>4</sub>, CO, CN, oxydabilité, ...



## 4. Recommandations concernant l'échantillonnage et l'analyse

Le guide technique AQUAREF sur l'échantillonnage en eau souterraine aborde le cas des stations avec chloration. Les recommandations sont les suivantes :

*« Pour les captages destinés à l'alimentation en eau potable (AEP), l'échantillonnage devra être effectué à l'amont de tout traitement. En cas d'impossibilité, les échantillonnages se feront après l'arrêt de ces traitements pendant une durée suffisante pour ne pas interférer avec les analyses. En cas de chloration, l'absence de chlore sera contrôlée par une mesure du taux de chloration afin de vérifier :*

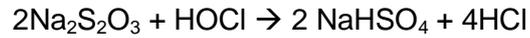
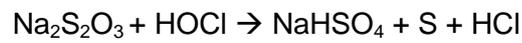
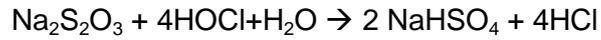
- *que la chloration a été arrêtée suffisamment tôt ;*
- *qu'il n'y a eu de confusion entre le robinet de prise d'eau brute et celui de prise après traitement ;*
- *ou que la station n'est pas chlorée à la crépine.*

*L'objectif est l'absence de chlore dans l'échantillon. En cas d'impossibilité, il est demandé d'essayer d'obtenir une concentration en chlore total inférieure à 0,05 mg/l. La mesure de chlore devra être restituée dans la fiche terrain. Cette mesure a pour finalité d'éviter des erreurs lors de l'interprétation des résultats. En cas d'impossibilité de prélever de l'eau brute, l'échantillonnage d'eau chlorée devra faire l'objet d'une attention particulière dans le rendu des résultats d'analyses concernant les paramètres sensibles à la présence de chlore. Les consignes du laboratoire en charge des analyses peuvent contenir certaines préconisations d'ajouts de réactifs en cas de présence connue de chlore dans les échantillons (ajout de thiosulfate de sodium dans certains cas). Après accord du laboratoire, on pourra par exemple, ajouter 80 mg de thiosulfate de sodium par litre d'eau. Ce réactif est décrit dans quelques normes d'analyse de polluants organiques en cas d'échantillonnage d'eaux chlorés afin d'éliminer le chlore résiduel. Dans tous les cas, c'est le laboratoire qui doit indiquer au préleveur comment faire. Idéalement cette opération doit être réalisée sur le terrain. Lors des échanges entre le laboratoire et le titulaire, cet aspect technique devra être évoqué. »*

Compte tenu des éléments proposés dans ce rapport, il semble indispensable de systématiser l'ajout de réactif de thiosulfate de sodium dès l'échantillonnage chaque fois que cela est possible.

Cette pratique s'appuie sur les dispositions de beaucoup de normes d'analyses de composés organiques et aussi sur les préconisations de la norme NF EN ISO 5667-3 qui traite des exigences de conservation et de manipulation des échantillons d'eau. Cette norme propose l'ajout de thiosulfate dès l'échantillonnage pour une très grande majorité de composés organiques.

Le thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) est couramment utilisé pour neutraliser le chlore présent en solution. Il agit comme un agent réducteur et subit de nombreuses réactions avec le chlore libre [58].



La quantité de thiosulfate nécessaire pour procéder à la déchloration peut varier en fonction du pH de la solution [59].

## 5. Conclusion

Ce rapport a permis de préciser quelques effets potentiels d'opérations de chloration sur les données de surveillance des eaux souterraines. Certaines stations de surveillance sont en effet soumises à des procédés de désinfection, rendant difficile l'échantillonnage d'une eau brute non traitée à des fins de surveillance environnementale de type DCE. La chloration apparaît donc dans ce cas comme un artefact donc les conséquences peuvent être gênantes pour une bonne exploitation des données.

Les effets potentiels sont de deux types :

- Artéfacts dus à la présence de sous produits de désinfection créés principalement par la chloration (ou bromation indirecte) de la matière organique naturelle présente dans l'eau, ces sous produits n'étant pas présents initialement dans l'eau souterraine. Parmi ces produits les THM (donc notamment le chloroforme, le bromoforme), les HAA (acides haloacétiques), des chlorophénols, et d'autres résidus comme chlorates, perchlorates, bromates sont susceptibles d'être présents dans l'eau traitée. Le rapport établit un croisement entre ces substances potentiellement présentes et certaines listes réglementaires ou pré-réglementaires afin d'identifier les principales substances pour lesquelles des questions pourraient se poser.
- Artéfacts dus à la dégradation de substances présentes dans l'eau souterraine et à l'apparition de produits de dégradation de ces substances. La synthèse bibliographique réalisée a permis de mettre en avant quelques substances qui semblent se dégrader particulièrement rapidement en présence de chlore (par exemple : Chlorpyrifos, Diazinon, Glyphosate, Sulfaméthoxazole, Hormones, Triclosan). A l'inverse des substances comme Chlorfenvinphos, Métolachlore, Alachlore semblent très peu impactées par la chloration. Les principaux produits de dégradation identifiés pour les molécules affectées sont les THM, le chloroforme, l'antraquinone.

Outre les substances organiques, la chloration peut modifier les concentrations de paramètres généraux, inorganiques sensibles à l'oxydation comme par exemple Fe, Mn, NH<sub>4</sub>, CN, CO, ... La précipitation du fer et du manganèse peut également impacter d'autres composés traces métalliques.

Il est important de préciser que ces quelques conclusions notamment sur les polluants organiques doivent être considérées avec précaution car la plupart des références disponibles sont issues de contextes principalement orientés vers des objectifs de traitement de l'eau ou des objectifs de surveillance sanitaire. Ainsi les paramètres expérimentaux ne sont pas spécifiques ou adaptés au contexte de la surveillance environnementale et de l'échantillonnage sur des stations AEP (notamment en termes de concentration de produits chlorés résiduels, de temps de contact, ...).

Ce rapport donne donc quelques éléments pour les gestionnaires pour l'interprétation de données acquises sur des stations pour lesquelles aucun prélèvement en amont de chloration ne peut être effectué (présence anormale de composés ou absence de composés potentiellement présents dans la nappe). Il sera en particulier nécessaire d'être attentifs aux

substances présentes dans les listes réglementaires de surveillance et qui seraient citées dans ce rapport.

Afin de limiter les risques d'interprétation sur les données pour de telles stations, une réflexion sur leur remplacement par d'autres stations semble nécessaire.

En termes d'échantillonnage, les conclusions de ce rapport incitent à renforcer l'exigence de stabilisation systématique sur site des échantillons chlorés par des réactifs mentionnés dans les normes d'analyse et permettant de neutraliser l'action du chlore. Par ailleurs, il semble indispensable pour des questions de traçabilité de conserver et bancariser l'information de la chloration ou pas de l'échantillon par une analyse de chlore total sur site sur les stations concernées.

## 6. Bibliographie

- [1] Ministère de la Santé et des Sports, 2009. Protéger les captages destinés à la production d'eau potable. Les obligations des collectivités. Le bilan de la mise en place des périmètres de protection. 8 p.
- [2] Les cahiers de l'eau du réseau CPIE. N°4. Décembre 2011. Le captage de l'eau potable : Etat des lieux et enjeux.
- [3] Migne V. Réseau de suivi de la qualité des eaux souterraines – La chloration et ses sous-produits – étude bibliographique – Bilan sur les captages du R.E.S. Agence de l'Eau Seine Normandie – 1999
- [4] Villanueva CM, Cantor KP, Cordier S, Jaakkola JJ, King WD, Lynch CF et al. Disinfection by-products and bladder cancer: a pooled analysis. *Epidemiology* 2004 May; 15(3):357-67.
- [5] Villanueva CM, Cantor KP, Grimalt JO, Malats N, Silverman D, Tardon A et al. Bladder Cancer and Exposure to Water Disinfection By-Products through Ingestion, Bathing, Showering, and Swimming in Pools. *Am J Epidemiol* 2007.
- [6] Krasner SW, Weinberg HS, Richardson SD, Pastor SJ, Chinn R, Scrimanti MJ et al. Occurrence of a new generation of disinfection by-product. *Environ Sci Technol* 2006 Dec 1; 40(23):7175-85.
- [7] Degrémont. Memento technique de l'eau–Tomes 1 et 2. 10e ed. Rueil-Malmaison : 2005.
- [8] Weisel CP, Kim H, Haltmeier P, Klotz JB. Exposure estimates to disinfection by-products of chlorinated drinking water. *Environ Health Perspect* 1999 Feb; 107(2):103-10.
- [9] Hoyer O. Measures to reduce or avoid THM formation during water treatment and distribution. *Water Supply* 1998; 16(3-4):143.
- [10] Sadiq R, Rodriguez MJ. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Sci Total Environ* 2004 Apr 5; 321(1-3):21-46.
- [11] Rapinat M, Welte B. Dossier : Les sous-produits de la désinfection. *Technique Sciences Méthodes* 2001; 6:36-79.
- [12] Vandentorren S, Dor F, Bonvallet N. Evaluation des risques sanitaires des sous-produits de chloration de l'eau potable : partie 1. Caractérisation des dangers : effets sanitaires et valeurs toxicologiques de référence. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire, 2004.
- [13] Mouly D, Gayon V, Kairo C, Beaudeau P. Evaluation des risques sanitaires des sous-produits de la chloration de l'eau potable. Partie 2 - Estimation de l'exposition, caractérisation du risque et faisabilité d'une surveillance épidémiologique des pathologies liées à la surchloration dans la population générale. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire, 2007.

- [14] Jabbour V, Mouly D, Beaudeau P, Dor F. Estimation de l'exposition de la population française au chloroforme présent dans les réseaux d'eau potable. *Environnement, risques et sante* 2007;6(4):289-300.
- [15] Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, Schoeny R, Demarini DM. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat Res* 2007 Nov; 636(1-3):178-242.
- [16] Reckhow DA, Singer PC. Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation. In: Jolley RL, Bull RJ, Davis WP ed. *Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects*. Chelsea (MI): Lewis Publishers, 1985. p.1229-57.
- [17] Hua G, Reckhow DA. Characterization of disinfection by-product precursors based on hydrophobicity and molecular size. *Environ Sci Technol* 2007 May 1; 41(9):3309-15.
- [18] Amy GL, Chadik PA, Chowdhury ZK. Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. *JAWWA* 1987; 89-96.
- [19] Urano K, Wada H, Takemasa T. Empirical rate equation for thialomethane formation with chlorination of humic substances in water. *Wat Res* 1983; 17(12):1797-802.
- [20] Oliver B, Lawrence J. Haloform in Drinking Water: A Study of Precursors and Precursor Removal. *J Am Water Works Assoc* 1979; 71:161-3.
- [21] Montiel AJ. *Les halométhanes dans l'eau - Formation et élimination*. Paris: 1980.
- [22] Mouly D, Joulin E, Rosin C, Beaudeau P, Zeghnoun A, Olszewski-Ortar A, Munoz JF. *Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine en France: Campagnes d'analyses dans quatre systèmes de distribution d'eau et modélisation de l'évolution des trihalométhanes - Institut de veille sanitaire*. 2009
- [23] Reckhow DA, Singer P, Malcolm RL. Chlorination of humic material: by-products formation and chemical interpretations. *Environmental science of technology* 1990; 24(11):1655-64.
- [24] Liang L, Singer PC. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Envir Sci Techno* 2003; 37(13):2920-8.
- [25] Rodriguez MJ, Serodes JB, Morin M. Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modeling approach. *Journal of water supply research and technology-aqua* 2000; 49(2):57-73.
- [26] US-EPA. *Initial Distribution System Evaluation Guidance Manual for the Final Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products Rule*. Washington, DC, 2006. Report No: EPA 815-B-06-002.
- [27] Singer PC. Control of disinfection by-products in drinking water. *Journal of Environmental Engineering* 1994; 120(4):727-44.

- [28] Amy GL, Siddiqui M, Ozekin K, Zhu HW, Wang C. Empirically Based Models for Predicting Chlorination and Ozonation By-Products:Trihalomethanes, Haloacetics Acids, Chloral Hydrate, and Bromate. Boulder, CO, USA: University of Colorado, 1998. Report No: EPA-815-R-98-005.
- [29] Chen WJ, Weisel CP. Halogenated DBP concentrations in a distribution system. J Am Water Work Assoc 1998 Apr; 90(4):151-63.
- [30] Smith VL, Cech I, Brown JH, Bogdan GF. Temporal variations in trihalomethane content of drinking water. Environ Sci Technol 1980; 14(2):190-6.
- [31] Clark RM, Rossman LA, Sivasegan M, Schenck K. Modeling chlorine decay and the formation of DBPs in drinking water. 2001. Report No: EPA-600-R-01-110.
- [32] WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, volume 1: Recommendations. 2nd ed Geneva: 1993.
- [33] US-EPA. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products Rule. Federal register 2006; 71(2):387-493.
- [34] Santé Canada. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. 6 ed Ottawa: 1996.
- [35] Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles (JORF du 22 décembre 2001).
- [36] Brix R, Bahi N, Lopez de Alda MJ, Farre M, Fernandez JM, Barcelo. Identification of disinfection by-products of selected triazines in drinking water by LC-Q-ToF-MS/MS and evaluation of their toxicity. J Mass Spectrom 2009; 44(3):330-337.
- [37] Lopez A, Mascolo G, Tiravanti G, Passino R. Degradation of herbicides (ametryn and isoproturon) during water disinfection by means of two oxidants (hypochlorite and chlorine dioxide). Water Sci Technol 1997; 35:129-136.
- [38] Lopez A, Mascolo G, Tiravanti G, Passino R. Formation of herbicide degradation byproducts during groundwater disinfection: an LC-MS investigation. J Anal Chem 1998; 53:856-860.
- [39] Mascolo G, Lopez A, Passino R, Ricco G, Tiravanti G. Degradation of sulphur containing S-triazines during water chlorination. Water Res 1994; 28:2499-2506.
- [40] Jiang H, Adams C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. Water Research 2006; 40:1657-1667.
- [41] Duirk SE, Collette TW. Degradation of chlorpyrifos in aqueous chlorine solutions: pathways, kinetics and modeling. Environ Sci Technol 2006; 40:546-551.
- [42] Acero JL, Benitez FJ, Real FJ, Gonzalez M. Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters. Journal of Hazardous Materilas 2008; 153: 320-328.

- [43] Mehrsheikh A, Bleeke M, Brosillon S, Laplanche A, Roche P. Investigation of the mechanism of chlorination of glyphosate and glycine in water. *Water Res* 2006; 40(16):3003–3014.
- [44] Kempeneers S. Removal of Glyphosate and AMPA during drinking water production: a case study. Seminar on Glyphosate and Water, Monsanto Europe, Brussels, September 19-20-2000.
- [45] Mascolo G, Lopez A, James H, Fielding M. By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. II: chlorination. *Water Res* 2001; 35(7):1705–1713.
- [46] Xu B, Tian F-X, C-y Hu, Lin Y-L, S-j X, Rong R, Li D-P. Chlorination of chlortoluron: kinetics, pathways and chloroform formation. *Chemosphere* 2011; 83:909–916.
- [47] Miltner RJ, Baker DB, Speth TF, Fronk CA. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. *J. AWWA* 1989; 81 (1): 43-52
- [48] Dodd MC, Huang C-H. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways. *Environ Sci Technol* 2004:5607–5615.
- [49] Bedner M, MacCrehan WA. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ Sci Technol* 2006; 40:516–522.
- [50] Kosjek T, Andersen HR, Kompare B, Ledin A, Heath E. Fate of carbamazepine during water treatment. *Environ Sci Technol* 2009; 43(16):6256–6261.
- [51] Duirk SE, Lindell C, Cornelison CC, Kormos J, Ternes TA, Attene-Ramos M, Osiol J, Wagner ED, Plewa MJ, Richardson SD. Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging. *Environ Sci Technol* 2011; 45:6845–6854.
- [52] Pereira RO, Postigo C, Lopez de Alda M, Daniel LA, Barcelo D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. *Chemosphere* 2011; 82:789–799.
- [53] Canosa P, Rodriguez I, Rubi E, Negreira N, Cela R. Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water. *Analytica Chimica Acta* 2006; 575:106–113.
- [54] Rule KL, Ebbett VR, Vikesland PJ. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environ Sci Technol* 2005; 39:3176–3185.
- [55] Petrovic A, Diaz A, Ventura F, Barcelo D. Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production. *Environ Sci Technol* 2003; 37:4442–4448.
- [56] Hu JY, Aizawa T, Ookubo S. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. *Environ Sci Technol* 2002; 36:1980–1987.
- [57] Tillner J, Hollard C, Bach C, Rosin C, Munoz JF, Dauchy X. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their chlorination by-products in drinking water and the coatings of water pipes by automated solid-phase microextraction followed by

- gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2013; 1315: 36-46.
- [58] Snoeyink VL, Suidan MT.. Dechlorination By Activated Carbon and Other Reducing Agents. In *Water and Wastewater Disinfection*. Johnson, J.D. (Ed). Ann Arbor Science Publishers Inc., 1975; 339-358.
- [59] General Chemical. *Water Treatment Dechlorination*. Product Bulletin. 1988.
- [60] Directive 2006/118/CE du parlement européen et du conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.
- [61] *L'analyse de l'eau - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer* - Jean Rodier, Bernard Legube, Nicole Merlet, Régis Brunet -Collection: Technique et Ingénierie, Dunod -2009 - 9ème édition -
- [62] Asami, M.; Kosaka, K.; & Kunikane, S., 2009. Bromate, Chlorate, Chlorite and Perchlorate in Sodium Hypochlorite Solution Used for Water Supply. *Jour. Water Supply Res. & Technol.-Aqua*, 58:2:107
- [63] WHO/SDE/WSH/03.04/47 - Chlorophenols in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2003
- [64] Deborde, M; Rabouan, S; Gallard, H; et al., *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* Volume: 38 Issue: 21 Pages: 5577-5583 Published: NOV 1 2004.
- [65] Gallard H, Leclercq A, Croué JP. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation. *Chemosphere*. 2004 Aug;56(5):465-73.
- [66] Harrison, Perry, Wellings - Chemical kinetics of chlorination of some polynuclear aromatic hydrocarbons under conditions of water treatment processes - *Environ. Sci. Technol.*, 1976, 10 (12), pp 1156–1160
- [67] Brosillon, Stephan; Wolbert, Dominique; Lemasle, Marguerite; et al, Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: Modeling approach, *Water research*, Volume: 40 Issue: 11, Pages: 2113-2124, 2006.



**Centre scientifique et technique**  
**Direction des Laboratoires**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34  
[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)