

Limiter la formation des sous-produits de désinfection

Le cas des bromates et des trihalométhanes dans les eaux destinées à la consommation humaine

Membres du groupe de travail ayant participé à la rédaction de ce document

J.-P. COURCIER

Veolia Eau

D. DECERLE

Veolia

B. JÉDOR

Ministère des Affaires sociales et de la Santé

S. THIBERT

Syndicat des Eaux d'Île-de-France

B. WELTÉ

Eau de Paris

Mots-clés : eau potable, réglementation, sous-produits de désinfection (SPD), trihalométhanes (THM), bromates

Keywords: drinking water, regulation, disinfection by-products (DBPs), trihalomethanes (THMs), bromate

Sommaire

Introduction	71
1. Trihalométhanes (THM)	72
1.1. Provenance et place des THM parmi les sous-produits de chloration (SPC)	72
1.2. Étapes de la filière à examiner pour éliminer la matière organique	73
1.3. Liste des actions	74
1.3.1. Bilan analytique, conditions d'exploitation, saisonnalité	74
1.3.2. Bilan sur les causes possibles et mises en œuvre de solutions	75
1.3.3. Études complémentaires	76
2. Bromates	77
2.1. Provenance des bromates	77
2.2. Points de l'étape de la filière de traitement à examiner pour limiter les bromates	77
2.3. Liste des actions	79
2.3.1. Bilan analytique, conditions d'exploitation, saisonnalité	79
2.3.2. Bilan sur les causes possibles et mises en œuvre de solutions	79
3. Suivi de la désinfection	80
Conclusion	81
Glossaire	81
Abréviations	81
Bibliographie	82
Résumé/Abstract	82
Annexe : Fréquences annuelles des prélèvements d'échantillons d'eau et d'analyses d'eau aux points de mise en distribution et d'utilisation	83

Introduction

Les procédés actuels de traitement des eaux potables peuvent entraîner la formation de sous-produits de désinfection dont certains présentent un risque sanitaire pour les consommateurs [1]. La réglementation française actuelle (arrêté du 11 janvier 2007 [2]) fixe :

- des limites de qualité issues de la directive européenne 98/83/CE pour :
 - les trihalométhanes (THM) : à 100 µg/L pour la somme des quatre THM (bromoforme, chloroforme, dichlorobromométhane, chlorodibromométhane) ;
 - les bromates à 10 µg/L ;
- et une référence de qualité à 0,2 mg/L pour les chlorites.

Les chlorites n'ont pas été développés dans ce document, car ils représentent aujourd'hui une part minime des non-conformités constatées en France. De plus, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) dans son avis du 15 février 2013 [3] relatif à la saisine n° 2012-SA-0206 propose de remonter la référence de qualité pour les chlorites à 0,7 mg/L.

Actuellement, des études sont menées sur d'autres sous-produits de désinfection tels que les nitrosamines (ex. : le N-nitrosodiméthylamine ou NDMA), les acides halo-acétiques (HAA), les halo-acétonitriles (HAN), les halo-cétones (HK) et les THM iodés.

Ce guide, destiné aux exploitants, répond à l'action n° 30 du PNSE2 [4] qui demande « d'assurer, en tout point du territoire, une eau conforme au regard des critères microbiologiques, tout en limitant l'exposition de la population aux sous-produits de chloration ». Il a pour objectifs :

- de les sensibiliser sur la nécessité de réduire au maximum la formation des sous-produits de désinfection, tout en garantissant la désinfection de l'eau ;
- de les aider au quotidien dans l'identification des origines des dépassements constatés et de proposer des axes d'améliorations pour réduire la formation de ces sous-produits.

Il est important de noter que, tout en cherchant à diminuer les quantités de sous-produits de désinfection formés, il faut rester vigilant à ne pas compromettre

l'efficacité de l'étape de désinfection. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) précise que « les risques sanitaires induits par ces sous-produits sont extrêmement faibles en comparaison de ceux qui existent en cas de désinfection inefficace, et il est important que la désinfection ne soit pas compromise lors de la maîtrise de ces sous-produits » [5].

1. Trihalométhanes (THM)

1.1. Provenance et place des THM parmi les sous-produits de chloration (SPC)

L'utilisation d'un oxydant chloré (chlore gazeux, eau de Javel, hypochlorite de calcium) lors du traitement des eaux risque d'entraîner la formation de sous-produits de chloration (SPC). Ces sous-produits sont formés par la réaction du chlore avec les matières organiques, les bromures et les iodures présents dans l'eau. Près de 600 SPC ont été identifiés [6] et les plus connus sont les trihalométhanes (THM) chlorés et bromés (le chloroforme : CHCl_3 ; le bromodichlorométhane : CHCl_2Br ; le dibromochlorométhane : CHClBr_2 ; le bromoforme : CHBr_3) pour lesquels la réglementation fixe une limite de qualité à 100 $\mu\text{g/L}$ sur la somme de ces quatre paramètres en eau distribuée.

Les trois voies d'exposition aux THM sont l'ingestion (eau de boisson), l'inhalation (douches, piscines) et le contact avec la peau (contact dermique lors des douches ou des bains, par exemple). Les études toxicologiques menées sur des animaux ont permis d'établir des valeurs toxicologiques de références pour des effets cancérogènes et non cancérogènes de ces quatre composés et de certains autres SPC. Les études épidémiologiques ont montré une association entre une exposition mesurée par les THM et le cancer de la vessie chez l'homme [7] et un lien potentiel entre les SPC et d'autres cancers chez l'homme (colorectal) [8]. L'effet des SPC sur la reproduction et le développement est beaucoup plus controversé ; aucune association significative n'a été mise en évidence à ce jour. Les THM et les acides halo-acétiques (HAA) représentent environ 20 à 30 % de la masse totale des sous-produits de chloration généralement formés [6].

Les eaux superficielles, les eaux de retenues et les eaux souterraines influencées par des eaux superficielles sont naturellement chargées en matières

organiques (précurseurs de la formation des THM). *A contrario*, les eaux souterraines protégées contiennent peu de matières organiques et sont donc peu propices à la formation ultérieure de sous-produits de désinfection.

La matière organique présente dans les eaux peut avoir deux origines : présence naturelle (acides humiques et fulviques provenant de la dégradation des végétaux et des sols) et pollution anthropique. Les paramètres permettant de mesurer la quantité de matière organique dans les eaux sont le carbone organique total (COT), l'absorbance UV et l'oxydabilité au permanganate de potassium. La matière organique d'origine naturelle est le principal précurseur de formation des THM.

La concentration et la nature des matières organiques rencontrées sont variables au cours des saisons et des événements météorologiques. Les pics de matières organiques sont principalement rencontrés lors des lessivages des sols, des crues et des périodes d'étiage des cours d'eau touchés par des rejets d'assainissement. Pour les retenues, les concentrations en matières organiques varient en fonction du volume d'eau présent dans la retenue et de la tranche d'eau exploitée. Dans certains cas, la concentration en matière organique ne varie pas (COT stable), mais sa composition change (augmentation des substances humiques et fulviques entraînant une augmentation des SPC). L'élimination de la matière organique lors des différentes étapes de traitement permet de minimiser les quantités de SPC qui seront ultérieurement formées lors de la désinfection.

Points clés

- L'oxydation de matière organique par un désinfectant chloré (chlore gazeux, eau de Javel, hypochlorite de calcium) forme des sous-produits de chloration (SPC).
- Les THM sont une partie seulement des sous-produits de chloration formés lors de la réaction du chlore avec la matière organique, les bromures et les iodures (part variable selon la nature des matières organiques).
- 4 THM sont aujourd'hui réglementés (CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 et CHBr_3) avec une limite de qualité à 100 $\mu\text{g/L}$ pour la somme des concentrations en ces quatre composés.
- L'élimination de la matière organique lors des étapes de traitement est fondamentale pour réduire la formation des différents sous-produits de chloration.

1.2. Étapes de la filière à examiner pour éliminer la matière organique

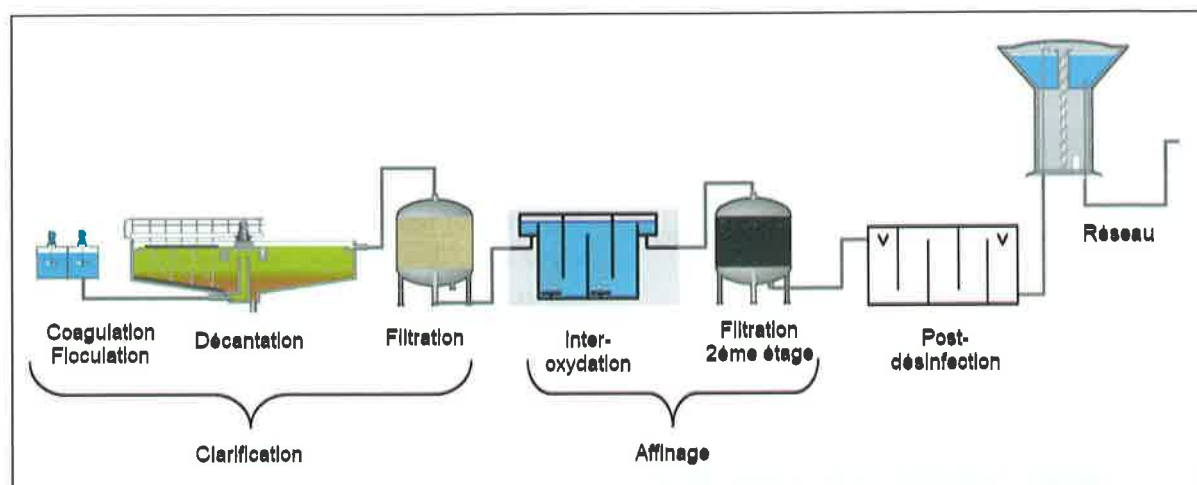


Figure 1. Exemple de filière de traitement d'eau de surface

Afin de réduire la formation des SPC, il convient d'évaluer, pour toute étape de traitement d'une filière de production d'eau potable, les capacités à éliminer la matière organique.

En se basant sur le guide Astee « Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine » [9] et sur la saisine Afssa n° 2004-SA-0070 [8], il convient de décrire la filière de traitement étape par étape.

Pour mémoire, il est interdit de réaliser une préchloration sur des eaux superficielles ou des eaux souterraines influencées par des eaux de surface (voir la liste positive des procédés de traitement autorisés dans la circulaire DGS/VS4/2000/166 du 28 mars 2000).

La figure 1 représente un exemple de filière de traitement d'eau de surface qui sera détaillé dans la suite de ce document. Les recommandations sont à adapter au cas par cas en fonction des filières existantes sur chaque site.

Les étapes suivantes sont à étudier.

Clarification. Étape clé de l'élimination de la matière organique particulaire



Coagulation - Floculation :

- phénomène de destabilisation des particules colloïdales « stables » en suspension pour permettre leur floculation ;
- ajout de sel de métal trivalent hydrolysable comme l'aluminium ou le fer (neutralisation et piégeage des

colloïdes), ou par ajout d'un polymère naturel ou synthétique (adsorption des colloïdes).



Décantation :

- étape essentielle dans l'élimination de la matière organique de type particulaire ;
- séparation des particules de l'eau par la force de gravité ;
- efficacité de cette étape dépendant à la fois de la conception du décanteur et des réactifs utilisés (parfois différents suivant la saison) ;
- possibilité de procédés avancés avec injection de charbon actif en poudre au sein de l'ouvrage afin d'adsorber la matière organique et ainsi d'augmenter l'élimination de la partie dissoute.



Filtration :

- rétention des particules les plus fines ;
- en cas de faible turbidité permanente de l'eau brute, le coagulant est injecté en amont des filtres (procédé de collage sur filtre).

Affinage. Étapes complémentaires qui permettent de réduire la matière organique dissoute résiduelle



Ozonation :

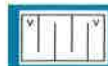
- fort potentiel d'oxydation induisant des changements dans la composition de la matière organique ;

- génère des molécules plus petites (plus faibles masses moléculaires) souvent plus biodégradables que leurs précurseurs ;
- couplée souvent avec une filtration sur charbon en grains.



Filtration sur charbon en grains :

- matériau de structure poreuse et de grande capacité d'adsorption ;
- existence d'un biofilm à la surface des grains permettant la biodégradation de certains composés, en particulier une partie de la matière organique résiduelle.



Désinfection

- désinfection complète de l'eau tout en maintenant une concentration résiduelle d'oxydant ;
- efficacité de la désinfection dépendant de la concentration de l'agent désinfectant utilisée, du temps de réaction et de la température ;
- étape essentielle réalisée avant distribution de l'eau potable dans le réseau pour conserver la qualité bactériostatique de l'eau distribuée ;
- production moindre de sous-produit de désinfection lors de l'utilisation de produits chlorés si bonne élimination en amont de la matière organique.

Points clés

- La maîtrise de l'étape de clarification est essentielle dans l'élimination de la matière organique et donc dans la minimisation de la formation ultérieure des SPC.
- Chaque étape agit sur des fractions de matière organique généralement différentes (particulaire, colloïdale et dissoute).
- L'ajout d'autres étapes de traitement permet d'améliorer l'élimination de la matière organique (exemple : charbon actif).
- La matière organique peut être éliminée physico-chimiquement ou biologiquement.
- Le positionnement de l'étape de chloration en fin de traitement permet une désinfection optimisée et indispensable avant la mise en distribution. L'élimination préalable de la matière organique présente dans la ressource induit une consommation moindre de réactifs pour assurer la désinfection et minimise la formation des SPC.

1.3. Liste des actions

1.3.1. Bilan analytique, conditions d'exploitation, saisonnalité

Le Code de la santé publique (arrêté du 11 janvier 2007 modifié [10]) précise que dans le cadre du contrôle sanitaire les THM doivent être systématiquement analysés au niveau du point de mise en distribution pour toute station de traitement disposant d'une étape de chloration (analyse complémentaire P2) et plus occasionnellement sur le réseau de distribution (analyse complémentaire D2) si l'eau distribuée fait l'objet d'une rechloration ou si la concentration en chlore résiduel est supérieure à 0,5 mg/L.

Le tableau présent en *annexe* précise les fréquences des prélèvements (P2) en fonction des volumes produits. Par exemple pour une usine alimentant une ville de 10 000 habitants, deux analyses de THM sont effectuées chaque année en sortie des installations de traitement (P2) et éventuellement deux autres peuvent être réalisées en supplément sur le réseau (D2).

Les paramètres qui influencent fortement la formation des THM sont : la concentration en matière organique naturelle, la dose d'oxydant chloré injectée, le temps de contact avec celui-ci, la température, le pH et la concentration en ions bromure. Ces paramètres évoluent au sein du système de distribution et font varier la concentration et la spéciation des THM dans l'eau jusqu'à son arrivée au robinet du consommateur. D'une manière générale, l'augmentation des valeurs habituellement rencontrées pour ces six paramètres conduit à une formation accrue de THM.

Pour chaque système de production-distribution d'eau, l'exploitation des analyses de THM, de COT (ou à défaut l'oxydabilité au permanganate), réalisées par le contrôle sanitaire et par l'exploitant (autosurveillance) sur plusieurs années (idéalement les 10 dernières années si aucune modification majeure n'a été réalisée sur l'usine ou constatée sur la qualité des eaux brutes), permet rapidement d'évaluer le risque de formation des sous-produits de chloration. Les taux de traitement en désinfectants injectés doivent aussi être pris en compte ainsi que le résiduel de chlore combiné (chlore combiné = chlore total – chlore libre) qui va avoir une influence sur la quantité de THM formée durant le transport de l'eau dans

le réseau de distribution. En effet, le rapport de l'INVS [6] précise que les concentrations de THM peuvent augmenter d'un facteur 2 à 6 entre la sortie de l'usine et le point de consommation le plus éloigné du réseau. En conséquence, la réalisation d'analyses complémentaires sur le réseau de distribution peut donc être nécessaire si le système présente des concentrations de matières organiques importantes ($\text{COT} > 2 \text{ mg C/L}$ ou oxydabilité $> 5 \text{ mg O}_2/\text{L}$) ou si la concentration moyenne en THM au point de mise en distribution dépasse les $50 \mu\text{g/L}$, notamment pour les sites ayant des longs temps de séjours.

Dans certains cas, si le nombre d'analyses disponibles est trop faible (< 10 analyses) des analyses complémentaires devront être réalisées, de préférence lors des périodes de lessivage des sols, de crues, d'efflorescence algale ou de niveau bas pour les eaux de retenues, afin de mieux évaluer le risque :

- sur les eaux brutes : mesure de la matière organique, des bromures ;
- au point de mise en distribution : dose d'oxydant chloré injectée, mesures du COT, des concentrations en THM, ions bromure, résiduel de chlore libre, chlore total, chlore combiné, du pH et de la température ;
- sur le réseau de distribution (plusieurs points de prélèvements dont un point représentatif des plus longs temps de séjours rencontrés) : THM, résiduel de chlore libre, chlore combiné, chlore total, pH et température.

Points clés

- Les analyses du contrôle sanitaire (ARS) sont réalisées au niveau du point de mise en distribution (P2) et éventuellement sur le réseau de distribution (D2, si rechloration ou si la concentration en chlore est supérieure à $0,5 \text{ mg/L}$).
- Les pics de matières organiques sont principalement rencontrés pendant les périodes d'intempéries.
- Les concentrations en THM peuvent augmenter d'un facteur de 2 à 6 entre la sortie de l'usine et le point le plus éloigné du réseau [6].
- Des analyses complémentaires de THM sur le réseau de distribution peuvent être nécessaires afin de mieux évaluer les concentrations finales obtenues aux robinets des consommateurs. L'autosurveillance devrait compléter le contrôle sanitaire, sur les périodes à risque de formation de THM identifiées par les exploitants sur leur installation.

1.3.2. Bilan sur les causes possibles et mises en œuvre de solutions

Tout site :

- présentant des non-conformités en THM ($> 100 \mu\text{g/L}$),
- ayant des qualités d'eau produite à risques (teneur en matières organiques élevée – $\text{COT} > 2 \text{ mg C/L}$ ou oxydabilité $> 5 \text{ mg O}_2/\text{L}$ – ou une concentration en THM au point de mise en distribution comprise entre $50 \mu\text{g/L}$ et $100 \mu\text{g/L}$ avec de longs temps de séjour dans le réseau),

doit être diagnostiqué pour déterminer l'origine des dépassements en SPC.

Clarification



Coagulation :

- vérifier que le coagulant et éventuellement le floculant sont les plus adaptés à la filière concernée. Les conditions d'utilisation doivent être maîtrisées ;
- adapter le taux de traitement et le pH de réaction en fonction des conditions hydrauliques et de la qualité d'eau brute (en réalisant des essais « jar test » en laboratoire) ;
- essayer de changer de coagulant suivant les conditions saisonnières ;
- envisager l'utilisation de charbon actif en poudre.



Décantation :

- assurer une bonne gestion des décanteurs (gestion des purges de boues, vitesse de décantation, etc.) ;
- en cas d'utilisation de charbon actif en poudre, bien gérer le taux dans l'ouvrage ainsi que son renouvellement (conservation de la capacité d'adsorption à la quantité de matières organiques).



Filtration :

- bien gérer les filtres en suivant les cycles de fonctionnement évite tout problème hydraulique et par conséquent toute fuite des matières en suspension ou de celles retenues sur le filtre vers les étapes suivantes de traitement ;

- vérifier l'équipartition du débit à traiter sur la batterie filtrante pour se prémunir de tout à-coup hydraulique.

Affinage



Ozonation :

- vérifier la demande en ozone et s'assurer que le Ct (Ct = concentration × temps) est respecté afin de garantir une bonne désinfection ;
- vérifier le fonctionnement hydraulique des cuves (absence de zones mortes ou courts-circuits...).



Filtration deuxième étage sur charbon actif en grains :

- choisir le charbon et ses capacités d'adsorption vis-à-vis de la matière organique présente dans l'eau ;
- faire un suivi régulier du charbon (COT, UV 254 en amont et en aval du charbon) afin de vérifier sa capacité d'adsorption et gérer le renouvellement ou la régénération des charbons ;
- suivre toute modification du régime hydraulique.



Désinfection finale

- ajuster le taux appliqué ;
- vérifier la demande en chlore en laboratoire afin d'évaluer le potentiel de formation des THM ;
- vérifier l'hydraulique des cuves de désinfection (absence de zones mortes ou courts-circuits).

Suivi de la filière : il est nécessaire de déterminer, pour chaque étape de traitement, les paramètres représentatifs qui doivent être suivis (en automatique ou non) ainsi que les analyseurs qui leur sont associés.

Points clés

- Un diagnostic complet de la filière sera réalisé afin de déterminer la ou les étape(s) de traitement qui sont à améliorer, modifier ou ajouter. Ce diagnostic comprendra une étude détaillée des analyses de la qualité de l'eau, de la ressource à l'eau produite, avec toutes les étapes de traitement intermédiaires. La période à analyser sera d'une année standard minimum afin de déterminer l'éventuelle saisonnalité des dépassements ou leur caractère systématique.

- À chaque étape, les réactifs doivent être sélectionnés et dosés au bon taux. Par exemple : des essais en laboratoire, de type « jar test », pourront aider au choix des réactifs de l'étape de clarification et éventuellement permettre d'évaluer le gain par l'apport de charbon actif en poudre ; de même, des essais sur différents charbons actifs, en poudre ou en grains, permettront de choisir le plus adapté à la situation.
- Vérifier la bonne hydraulique des ouvrages (en particulier, les cuves d'oxydation et de désinfection doivent être maîtrisées et évaluées hydrauliquement).
- Les étapes de traitement doivent être suivies par des indicateurs pertinents mesurés par des analyseurs performants et correctement maintenus (turbidité, carbone organique total, absorbance UV à 254 nm, par exemple).

1.3.3. Études complémentaires

Les études montrent [6, 11] que l'augmentation des temps de séjour hydraulique accroît aussi les concentrations de certains sous-produits de désinfection, notamment les THM, dans l'eau distribuée. L'amélioration des conditions hydrauliques du réseau (marnage des réservoirs, maillage du réseau, purges...) permet donc, en minimisant les temps de séjour, une diminution des concentrations en sous-produits de chloration formés.

Les démarches complémentaires suivantes peuvent être réalisées

- Une étude spécifique sur le choix et l'implantation d'analyseurs en continu devra permettre de mieux piloter les étapes de traitement (ex. : turbidimètre en sortie de chaque filtre ou alimentation séquentielle filtre par filtre).
- Une caractérisation de la matière organique permettra de déterminer les différentes fractions composant la matière organique à traiter et ainsi de choisir les traitements les plus adaptés.
- Le diagnostic pourra être complété par une modélisation hydraulique des cuves de réaction (coagulation, ozonation, chloration...).
- En fonction des résultats des différentes investigations menées précédemment, des essais pilote pourront être entrepris afin de valider la modification de filière.
- Une étude d'amélioration et de modélisation du réseau permettra d'améliorer les temps de séjour et d'optimiser les emplacements des postes de rechloration.

2. Bromates

2.1. Provenance des bromates

Les bromates n'existent pas dans les eaux naturelles et ont comme origine les traitements de désinfection.

La voie d'exposition aux bromates est l'ingestion. L'ion bromate a été classé comme cancérigène possible par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) (groupe 2B). La limite de qualité pour l'eau destinée à la consommation humaine (EDCH) est de 10 µg/L pour les bromates.

Origine des bromates :

- un sous-produit d'ozonation de l'eau : les ions bromates sont formés par action de l'ozone sur les bromures présents dans les eaux. La concentration en bromures dans les eaux naturelles varie de 10 à 1 000 µg/L, dépendant des conditions géologiques et de l'intrusion d'eaux marines. Les bromures peuvent également avoir une origine anthropique : rejet d'eaux de tours aéroréfrigérantes ;
- un sous-produit de la chloration des eaux effectuée avec de l'hypochlorite de sodium.

Études réalisées sur les bromates :

- une étude effectuée en France en 1998 sur 47 usines a montré que, durant la période chaude, près de 80 % des volumes d'eau distribués par ces usines présentaient des concentrations en bromates supérieures à 10 µg/L (en 1998, la réglementation européenne a fixé un seuil à 10 µg/L pour les bromates) ;
- une exploitation des données disponibles dans la base SISE-Eaux (ministère chargé de la Santé – Ddass – SISE-Eaux) pour une période de 5 ans (janvier 2003 à décembre 2007) et concernant 42 % des unités de distribution (UDI) desservant 47 millions de personnes a montré que 6,2 % de ces unités de distribution d'eau desservant 10 665 000 personnes présentaient au moins un résultat non conforme pour une limite de qualité à 10 µg/L [12].

La formation des bromates durant l'étape d'ozonation se fait selon un processus d'oxydation des ions bromures par une combinaison de réactions de l'ozone et de radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) (figures 2 et 3, [13]).

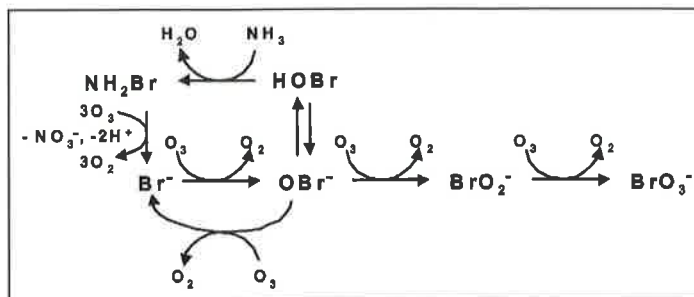


Figure 2. Action de l'ozone (O_3) sur les bromures (Br^-)

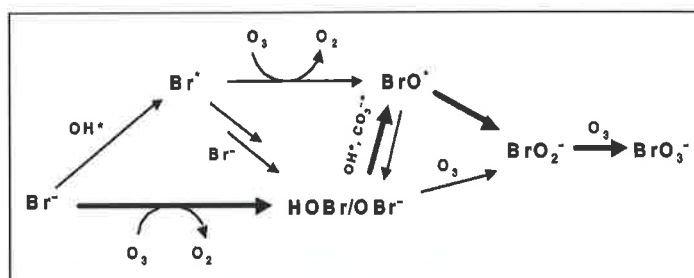


Figure 3. Réaction entre l'ozone et les radicaux $\text{OH}^\bullet$

Points clés

- L'ozonation d'eaux riches en bromures forme des bromates.
- La réglementation impose une limite de qualité de 10 µg/L en bromates.
- La désinfection des eaux par l'hypochlorite de sodium peut amener des concentrations élevées en bromates si la qualité de l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) n'est pas maîtrisée (cf. norme NF EN 901 de juillet 2013 [14]).

2.2. Points de l'étape de la filière de traitement à examiner pour limiter les bromates

Les étapes essentielles pour limiter la formation de bromates sont les suivantes.



Clarification : coagulation

- certains coagulants peuvent amener des ions bromures à l'eau (impuretés des réactifs).



Ozonation

- c'est l'étape la plus critique pour la formation des bromates (voir aussi schéma décisionnel de la figure 4). Une optimisation de l'ozonation doit être conduite pour limiter le Ct dans les cuves d'ozonation au plus juste pour assurer la désinfection ;

- pour un objectif de désinfection donné (à définir par l'exploitant), le Ct dépend de la température de l'eau, et peut donc être réduit en été, mais attention à ne pas compromettre la désinfection ;
- la correction du pH en cas de reminéralisation ou d'eau rendue agressive du fait de l'ajout de coagulants ne doit pas être faite avant l'étape d'ozonation. En effet, un pH relativement acide (pH 6,5) réduit la formation de bromates.

Attention :

- l'optimisation de l'étape d'ozonation ne doit pas compromettre la désinfection, notamment lors de la diminution du Ct dans les cuves d'ozonation ;
- une fois les bromates formés, ils ne peuvent être éliminés par les traitements ultérieurs de l'eau.



Désinfection finale à l'hypochlorite de sodium

- les solutions commerciales d'hypochlorite de sodium peuvent contenir des concentrations élevées en bromates (voir aussi schéma décisionnel de la figure 4) ;

- de la même façon, si l'hypochlorite de sodium est fabriqué *in situ* par électrochloration, les sels utilisés peuvent présenter des concentrations importantes en bromures (cf. norme NF EN 14805 d'août 2008 [15]) ;
- à noter que le stockage des solutions d'hypochlorite n'a pas d'influence sur l'évolution de la concentration en bromates, mais entraîne une forte diminution du titre nécessitant l'ajout de quantité plus importante d'hypochlorite et par la même occasion de bromates.

L'origine des bromates et les actions à mettre en œuvre pour les limiter diffèrent selon les procédés de traitement (figure 4).

Lorsque la filière contient une étape d'ozonation, il convient d'examiner les points suivants :

- la concentration en ions bromures avant ozonation : plus elle est élevée, plus de bromates seront formés ;
- la température de l'eau : la cinétique de réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée ;
- le Ct entre l'eau et l'ozone : un temps de contact élevé et/ou une concentration élevée en ozone

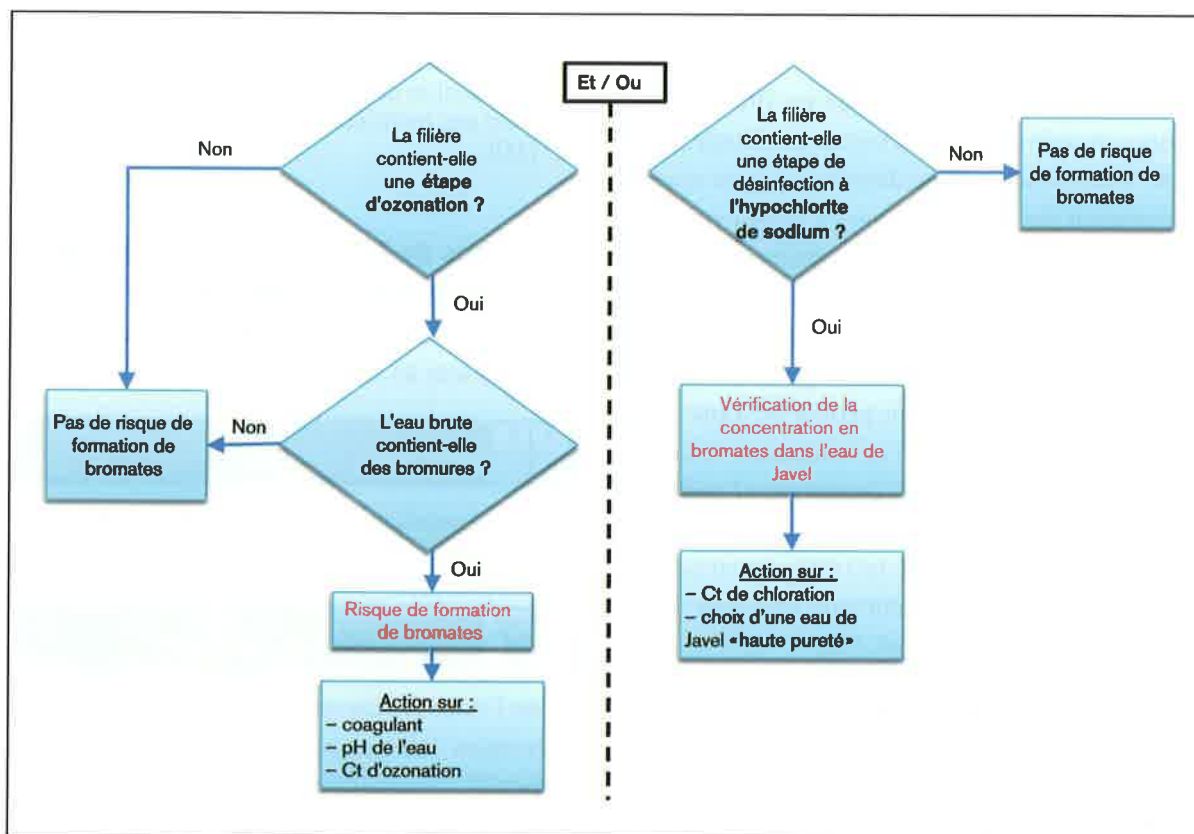


Figure 4. Origines des bromates et actions possibles en fonction des étapes de traitement

favorisent la formation de bromates ; les valeurs de Ct sont imposées par l'objectif de désinfection fixé pour cette étape (elles pourraient diminuer avec la température de l'eau). L'optimisation du Ct consistera à ajuster les doses d'ozone et le temps de contact pour être au plus proche du Ct fixé ;

– le pH de l'eau avant ozonation (déplacement de l'équilibre HOBr/OBr^- vers HOBr) : un pH inférieur à 7 au moment de l'étape d'ozonation diminue la formation de bromates ;

– la concentration en ions ammonium de l'eau avant ozonation : l'effet de compétition entre les ions ammonium et les bromures avec l'ozone réduit la formation des bromates si la concentration en ions ammonium augmente. Néanmoins, cette réaction génère une légère augmentation des nitrates dans l'eau produite.

Lorsque la filière de traitement contient une étape de chloration à l'hypochlorite de sodium, il convient d'examiner les points suivants :

– les solutions d'hypochlorite de sodium (NaClO) peuvent être très riches en ions bromates en fonction de la qualité du sel utilisé (chlorure de potassium ou chlorure de sodium) pour leurs fabrications par électrolyse (concentration en bromates de 700 mg/L de solution commerciale) ;

– le processus industriel (électrolytique ou membranaire) influe également sur la quantité de bromates générée ;

– dans le cadre d'un traitement de chloration, à la dose de traitement de 2 mg/L, certaines eaux de Javel peuvent apporter jusqu'à 10 µg/L de bromates dans l'eau traitée.

Points clés

- L'optimisation du Ct de l'ozonation permet de limiter la formation de bromates.
- Les bromates sont formés en concentration importante lors de l'étape d'ozonation quand la température de l'eau dépasse 15 °C ou si le pH augmente.
- Les réactifs utilisés dans le traitement, l'hypochlorite de sodium notamment, peuvent amener des concentrations très élevées en bromates.

2.3. Liste des actions

2.3.1. Bilan analytique, conditions d'exploitation, saisonnalité

L'arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif au programme de prélèvements et d'analyse du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distri-

bution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du Code de la santé publique, prévoit que les bromates soient analysés au point de mise en distribution si l'eau subit un traitement d'ozonation ou un traitement de chloration. Les analyses de bromates sont prévues dans les analyses P2. Le tableau de l'annexe résume la fréquence des analyses P2 en fonction de la population desservie.

Dans le cadre de la surveillance, il est nécessaire :

– de quantifier les bromures présents dans l'eau brute ;
– de suivre régulièrement les variations de pH et de la température de l'eau en entrée de l'étape d'ozonation ;

– d'analyser les bromates en sortie de l'étape d'ozonation (particulièrement quand la température est supérieure à 15 °C ou que le pH augmente) ;

– et de vérifier la concentration en bromates dans la solution de l'hypochlorite de sodium utilisée (voir aussi la fiche produit du fournisseur).

Points clés

- La quantité de bromures naturellement présente dans les eaux brutes doit être connue (notamment les variations saisonnières).
- Les variations de pH et de température de l'eau doivent être suivies en amont de l'étape d'ozonation. Toute augmentation de l'un de ces paramètres entraîne un risque de formation de bromates.
- La concentration en bromates de l'eau de Javel fournie par le fabricant doit être connue et la plus faible possible.
- Les analyses de bromates réalisées par le contrôle sanitaire sont effectuées au point de mise en distribution (analyse complémentaire de type P2).
- La concentration en bromates dans le réseau de distribution reste stable (sauf si des rechloration à l'hypochlorite de sodium sont réalisées).

2.3.2. Bilan sur les causes possibles et mises en œuvre de solutions

Tout site :

– présentant des non-conformités en bromates ($> 10 \mu\text{g/L}$),
– ayant des qualités d'eau ou des étapes de traitement à risques,

doit être diagnostiqué pour déterminer l'origine des dépassements.



Clarification : coagulation

- il est important de fixer des prescriptions dans les achats de coagulants pour que ceux-ci n'amènent pas des concentrations trop élevées en bromures. Par exemple, un taux de traitement de 60 mg/L en chlorure ferrique commercial (40 % de FeCl_3) peut apporter 8 $\mu\text{g/L}$ de bromure.



Ozonation

Plusieurs actions peuvent être entreprises :

- neutralisation de l'ozone résiduel en sortie de cuve d'ozonation afin de réduire le temps de contact entre l'eau et l'ozone (la neutralisation peut se faire à l'aide de bisulfite de sodium ou de SO_2 gazeux) ;
- étude des temps de contact dans les cuves d'ozonation et mode d'injection de l'ozone : optimisation de l'injection dans les cuves et compartimentage éventuel des cuves ;
- établir les différentes valeurs de Ct critique (seuil au-delà duquel on atteint les 10 $\mu\text{g/L}$ en bromates) en fonction de la température et du pH de l'eau en entrée de la cuve d'ozonation ;
- éventuellement, en présence d'une préreminéralisation, étudier la possibilité d'acidification avant l'ozonation.



Désinfection finale à l'hypochlorite de sodium

- il est important que les solutions d'hypochlorite de sodium respectent les prescriptions de la norme NF EN 901 qui fixe la concentration maximale en bromate de sodium à 2,5 g/kg de chlore actif ;
- pour les solutions fabriquées *in situ* par électrochloration, il est important de choisir comme matière première des sels ayant une faible teneur en bromures. La norme NF EN 14805 (août 2008) prescrit une teneur inférieure à 120 mg Br^-/kg de produit commercial ;
- pour chaque réactif utilisé, identifier le taux de traitement maximal admissible en réalisant un abaque « quantité de bromates injectée en fonction du taux de traitement appliqué ».

Points clés

- À chaque étape, les réactifs doivent être sélectionnés au regard de la pureté des produits (voir fiches fournisseurs) et dosés au bon taux.
- Il est conseillé d'optimiser les Ct en fonction des objectifs de désinfection.
- Il est conseillé de réaliser une étude hydraulique des cuves d'ozonation (modification du chicanage et des points d'injection de l'ozone...) pour maîtriser le Ct critique.
- Afin de maîtriser le Ct, il est recommandé de neutraliser l'ozone résiduel en sortie des cuves (en injectant du bisulfite de sodium, par exemple).
- Les étapes de traitement doivent être suivies par des indicateurs pertinents (pH, température, ozone résiduel, taux de chloration, par exemple) mesurés par des analyseurs performants et correctement maintenus.

3. Suivi de la désinfection

Le risque microbiologique est immédiat. Il doit être maîtrisé en permanence.

La réglementation française stipule qu'en aucun cas le respect des limites de qualité ne doit compromettre la désinfection (arrêté du 11 janvier 2007 [2]). Lors de l'optimisation de la désinfection, pour limiter la formation de sous-produits, il convient de ne pas perdre de vue que la désinfection doit conserver toute son efficacité.

L'optimisation des étapes de traitements, permettant de réduire la formation de sous-produits de désinfection, impose le suivi de paramètres précurseurs (COT, turbidité, bromures...), le suivi des sous-produits de désinfection (SPD), le suivi des paramètres de pilotages (Ct) et dans tous les cas une surveillance renforcée de la qualité microbiologique de l'eau afin de vérifier l'efficacité des étapes de désinfection.

Pour s'assurer de l'efficacité de la désinfection, la recherche d'*Escherichia coli* et d'entérocoques s'impose, comme indicateurs de contamination fécale, mais toute variation significative de la numération des germes aérobies revivifiables – germes revivifiables à 36 °C (GT 36°C) et à 22 °C (GT 22°C) – ou la présence de bactéries coliformes, peut être le signal d'une perturbation des installations, entraînant une dégradation de la qualité microbiologique de l'eau,

nécessitant de s'interroger sur les nouveaux choix de traitement opérés.

Le plan d'échantillonnage prévoira des prélèvements en amont et en aval de l'étape de traitement optimisée, ainsi que sur le réseau de distribution (tableau I). Les campagnes débiteront avant l'adaptation des traitements pour définir un état de référence et seront maintenues pendant le temps nécessaire au constat de la stabilité microbiologique de l'eau (au moins deux campagnes consécutives).

	Paramètres à rechercher (<i>a minima</i>)
Avant et après l'étape de désinfection optimisée	<i>Escherichia coli</i> Entérocoques Bactéries coliformes Germe aérobie revivifiables (GT 36°C et GT 22°C)
En réseau	Bactéries coliformes Germe aérobie revivifiables (GT 36°C et GT 22°C)

GT 36°C : germes revivifiables à 36 °C ; GT 22°C : germes revivifiables à 22 °C.

Tableau I. Liste des paramètres microbiologiques à rechercher

Conclusion

La maîtrise des concentrations de sous-produits de désinfection formés lors de la production-distribution de l'eau potable passe par une optimisation des traitements mis en œuvre, vérifiée par le suivi au quotidien des paramètres classiquement contrôlés sur chacune des étapes de traitement.

L'étude des résultats obtenus lors de ces campagnes d'analyses permet d'identifier les étapes de traitement potentiellement incriminées. Pour chaque étape, il convient de trouver les axes d'améliorations concernant :

- l'élimination des précurseurs (élimination de la matière organique et qualité des réactifs utilisés ; exemple : eau de Javel haute pureté, coagulants sans bromures...) ;
- le taux de traitement appliqué (optimisation du Ct) ;
- et la maîtrise des temps de séjour dans les ouvrages (modélisation hydraulique).

Pour chaque modification réalisée, il est important de quantifier les améliorations obtenues et de vérifier que l'efficacité de la désinfection n'est pas compromise. Le respect des limites de qualité concernant les sous-produits de désinfection ne doit pas compromettre la désinfection.

Glossaire

Acides fulviques et humiques. Les acides fulviques et humiques sont des constituants de la matière organique naturelle. Ce sont des substances organiques complexes, constituant de l'humus, provenant de la décomposition des débris végétaux. Leurs structures présentent des noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques et des groupements fonctionnels à caractère acide.

Ct (mg·min/L). Produit de la concentration en résiduel de désinfectant (C) et du temps de contact (t).

Abréviations

Anses	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ARS	Agence régionale de santé
Astee	Association scientifique et technique pour l'eau et l'environnement
COT	Carbone organique total
DGS	Direction générale de la santé
EDCH	Eaux destinées à la consommation humaine
HAA	Acides halo-acétiques
HAN	Halo-acétonitriles
HK	Halo-cétones
INVS	Institut de veille sanitaire
NDMA	N-nitrosodiméthylamine
PNSE2	2 ^e plan national santé environnement
SPC	Sous-produits de chloration
SPD	Sous-produits de désinfection
THM	Trihalométhanes
UDI	Unité de distribution
UV 254	Ultraviolet (mesuré à 254 nm)

Membres du groupe de travail ayant participé à la rédaction de ce document

J.-P. COURCIER – Veolia Eau – direction technique France et grandes usines – direction des opérations Veolia Eau France – immeuble Giovanni Battista B – 1, rue Giovanni-Battista-Pirelli – 94410 Saint-Maurice.

D. DECERLE – Veolia – direction technique et performance – immeuble Giovanni Battista B – 1, rue Giovanni-Battista-Pirelli – 94410 Saint-Maurice.

B. JÉDOR – Ministère des Affaires sociales et de la Santé – direction générale de la santé – sous-direction de la prévention des risques liés à l'environnement et à l'alimentation – Bureau « Qualité des Eaux » (EA4) – 14, avenue Duquesne – 75350 Paris 07 SP.

S. THIBERT – Syndicat des Eaux d'Île-de-France – 14, rue Saint-Benoît – 75006 Paris.

B. WELTÉ – Eau de Paris – direction recherche et développement, qualité de l'eau – 33, avenue Jean-Jaurès – 94200 Ivry-sur-Seine.

Bibliographie

- [1] ASTEE (2008) : *Maîtrise de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution*. Tome 1. Nature et origine des problèmes de qualité.
- [2] Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine.
- [3] ANSES : Avis du 15/02/2013 concernant la saisine n° 2012-SA-0206 relatif à un projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du Code de la santé publique.
- [4] PNSE2 : Santé environnement 2^e Plan national 2009 > 2013 - « Des actions concrètes pour la prévention des risques sanitaires liés à l'environnement ».
- [5] World Health Organization (2011) : *Guidelines for Drinking-water Quality*, fourth edition.
- [6] AFSSA INVS (février 2009) : *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*.
- [7] MORRIS R.D. (1995) : « Drinking water and cancer » [review] [47refs]. *Environmental Health Perspectives* ; 103, Suppl. 8 : 225-231.
- [8] AFSSA : Avis du 15 avril 2010 concernant la saisine n° 2004-SA-0070 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité du paramètre « trihalométhanes totaux » dans les eaux destinées à la consommation humaine.
- [9] DUGUET J.-P., BERNAZEAU F., CLERET D., GAÏD A., HELMER C., LAPLANCHE A. (2006) : *La réglementation et les traitements des eaux destinées à la consommation humaine*. Astee, Paris.
- [10] Arrêté du 11 janvier 2007 modifié relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du Code de la santé publique.
- [11] IDORNIGIE E., TEMPLETON M.R., MAKSIMOVIC C., SHAFIRAN S. (2010) : « The impact of variable hydraulic operation of water distribution networks on disinfection by-product concentrations », *Urban Water Journal* ; vol. 7, No. 5 : 301-307.
- [12] AFSSA : Avis du 07/10/2008 concernant la saisine n° 2004-SA-0063 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement de la limite de qualité des bromates dans les eaux destinées à la consommation humaine.
- [13] VON GUNTEN U. (2003) : « Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine » [review]. *Water Research* ; 37 : 1469-1487.
- [14] NF EN 901 Juillet 2013 : « Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine – Hypochlorite de sodium ».
- [15] NF EN 14805 Août 2008 : « Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine – Chlorure de sodium pour la génération électrochimique de chlore utilisant des technologies non membranaires ».

Résumé

J.-P. COURCIER, D. DECERLE, B. JEDOR, S. THIBERT, B. WELTÉ

Limiter la formation des sous-produits de désinfection. Le cas des bromates et des trihalométhanes dans les eaux destinées à la consommation humaine

La désinfection de l'eau, qui permet d'éliminer les micro-organismes pathogènes présents et de préserver la qualité microbiologique de celle-ci jusqu'au robinet du consommateur, entraîne toutefois la formation de sous-produits de désinfection (SPD). À ce jour, les études réalisées ont permis de recenser plus de 600 SPD. En France, les trihalométhanes (THM) et les bromates, qui sont réglementés et régulièrement analysés, sont les deux principaux SPD habituellement rencontrés dans les eaux produites et distribuées. Ces paramètres sont générés lors des

étapes de désinfection par réaction entre des précurseurs naturellement présents dans l'eau et les oxydants utilisés. Ce document a pour vocation de permettre aux exploitants d'identifier les étapes de traitement clés et les actions à réaliser qui permettront de réduire la formation de ces SPD afin de limiter leurs concentrations dans les eaux distribuées. L'objectif étant de limiter par la même occasion les autres sous-produits de désinfection potentiellement formés, qui ne sont pas réglementés aujourd'hui.

Abstract

J.-P. COURCIER, D. DECERLE, B. JEDOR, S. THIBERT, B. WELTÉ

To limit the formation of disinfection by-products. The case of bromate and trihalomethanes in drinking water

Drinking water disinfection eliminates pathogenic microorganisms and maintains the microbiological quality of water until it reaches the consumer's tap, but may lead to the formation of by-products (DBPs). To date, studies have identified more than 600 DBPs. In France, trihalomethanes (THMs) and bromate, which are regulated and regularly analysed, are the main SPDs usually encountered in water produced and distributed. These parameters are

generated during the disinfection step by chemical reactions between precursors naturally present in the water and the oxidants used. This document is intended to operators. It aims to help them identify key treatment steps and actions to be taken in order to reduce the formation of these SPDs and limit their concentrations in the water distributed. It also aims at limiting other disinfection by-products potentially formed, which are not regulated today.

Annexe

Fréquences annuelles des prélèvements d'échantillons d'eau et d'analyses d'eau aux points de mise en distribution et d'utilisation

(extrait de l'arrêté du 21 janvier 2010 modifiant l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du Code de la santé publique)

Description des analyses types :

- P1 : prélèvement au point de mise en production ;
- P2 : prélèvement complémentaire au point de mise en production ;
- D1 : prélèvement sur un point de mise en distribution ;
- D2 : prélèvement complémentaire sur un point de mise en distribution.

Population desservie	Débit (m³/jour)	Fréquence annuelle			
		P1	P2 (11)	D1 (12)	D2 (13)
De 0 à 49 habitants	De 0 à 9	1	Entre 0, 1 et 0, 2	Entre 2 et 4	Entre 0, 1 et 0, 2
De 50 à 499 habitants	De 10 à 99	2	Entre 0, 2 et 0, 5	Entre 3 et 4	Entre 0, 2 et 0, 5
De 500 à 1 999 habitants	De 100 à 399	2	1	6	1
De 2 000 à 4 999 habitants	De 400 à 999	3	1	9	1
De 5 000 à 14 999 habitants	De 1 000 à 2 999	5	2	12	2
De 15 000 à 29 999 habitants	De 3 000 à 5 999	6	3	25	3
De 30 000 à 99 999 habitants	De 6 000 à 19 999	12	4	61	4
De 100 000 à 149 999 habitants	De 20 000 à 29 999	24	5	150	5
De 150 000 à 199 999 habitants	De 30 000 à 39 999	36	6	210	6
De 200 000 à 299 999 habitants	De 40 000 à 59 999	48	8	270	8
De 300 000 à 499 999 habitants	De 60 000 à 99 999	72	12	390	12
De 500 000 à 624 999 habitants	De 100 000 à 124 999	100	12	630	12
Supérieur ou égal à 625 000 habitants	Supérieur ou égal à 125 000	144	12 (14)	800 (15)	12 (14)
(11) L'analyse de type P2 est à réaliser en complément d'une analyse de type P1. (12) Pour les populations supérieures à 500 habitants, le nombre d'analyses à effectuer est obtenu par interpolation linéaire entre les chiffres fixés dans la colonne D1 (le chiffre étant arrondi à la valeur entière la plus proche). Le chiffre inscrit dans la colonne D1 correspond à la borne inférieure de chaque classe de débit. (13) L'analyse de type D2 est à réaliser en complément d'une analyse de type D1. (14) Pour cette catégorie, une analyse supplémentaire doit être réalisée par tranche supplémentaire de 25 000 m³/j du volume total. (15) Pour cette catégorie, trois analyses supplémentaires doivent être réalisées par tranche supplémentaire de 1 000 m³/j du volume total.					