

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

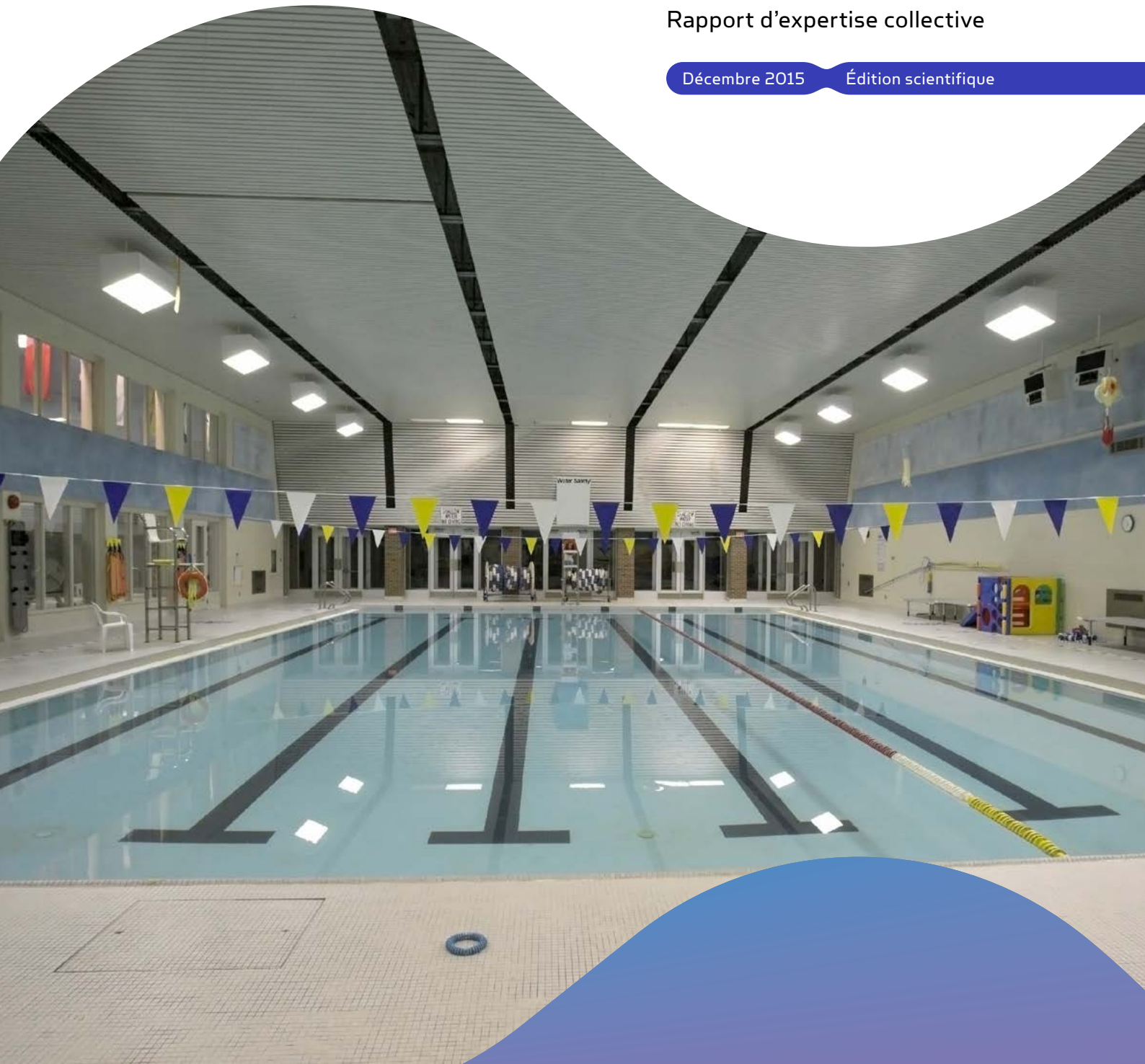
Effacité et innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements ultra-violetts mis en œuvre dans les piscines à usage collectif

Avis de l'Anses

Rapport d'expertise collective

Décembre 2015

Édition scientifique



anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Effacité et innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements ultra-violet mis en œuvre dans les piscines à usage collectif

Avis de l'Anses

Rapport d'expertise collective

Décembre 2015

Édition scientifique

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 18 décembre 2015

AVIS **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,** **de l'environnement et du travail**

relatif à l'efficacité et l'innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements ultra-violet mis en œuvre dans les piscines à usage collectif .

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont rendus publics.

L'Anses a été saisie le 7 octobre 2013 par la Direction générale de la santé (DGS) d'une demande d'avis relative à un projet de modification de l'arrêté du 7 avril 1981 fixant les dispositions techniques applicables aux piscines. Au-delà des remarques et commentaires que l'Agence a pu formuler sur ce projet d'arrêté, l'Anses a souhaité mener une réflexion sur l'efficacité et l'innocuité des réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultraviolets utilisés pour la déchloramination des eaux de piscine.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

En France, la majorité des piscines à usage collectif utilise le chlore comme désinfectant. Le chlore réagit avec les composés organiques apportés par les baigneurs (phanères, squames, urine, sueur) présents dans l'eau des bassins, pour former des sous-produits de désinfection (SPD). Plus de 400 SPD sont susceptibles d'être formés par réaction du chlore avec la matière organique apportées par les baigneurs (Afsset, 2010 ; Richardson, 2010). Le chlore réagit en particulier avec les composés azotés pour former le « chlore combiné » constitué en partie des chloramines minérales (mono, di et trichloramine) et organiques. La composition du chlore combiné n'est pas précisément connue mais la réglementation française en vigueur¹ impose de ne pas dépasser 0,6 mg.L⁻¹ en chlore combiné dans l'eau des bassins. A certains seuils, la trichloramine (NCl₃) contenu dans le chlore combiné, présente des propriétés irritantes responsables d'effets oculaires, d'affections respiratoires et d'asthme (Massin et al, 1998 ; Bernard, 2007). Depuis 2003, les « travaux exposant aux dérivés aminés des produits chlorés tels que la chloramine des piscines » figurent dans le Tableau des maladies professionnelles « rhinites et asthmes professionnels », annexé au livre IV du code de la sécurité sociale (décret 2003-110 du 11 février 2003). L'institut national de recherche et de sécurité (INRS) propose pour cette molécule une valeur limite d'exposition de 0,5 mg NCl₃.m⁻³ d'air et l'Agence propose d'abaisser cette valeur à 0,3 NCl₃.m⁻³ d'air (Afsset, 2010).

¹ Arrêté du 7 avril 1981 modifié relatif aux dispositions techniques applicables aux piscines

Les valeurs limites de chlore combiné dans l'eau et de trichloramine dans l'air sont parfois difficiles à respecter dans les piscines en particulier les jours de forte affluence. Il existe actuellement sur le marché français plusieurs produits et procédés permettant de réduire ces concentrations (strippage, filtration sur charbon actif en grain, etc.). L'utilisation de rayonnements ultraviolets (UV) est l'une des solutions proposées aux gestionnaires des piscines pour diminuer la concentration en chloramines dans l'eau et dans l'air des bassins. Cependant les mécanismes de dégradation photochimique des chloramines et l'impact des rayonnements UV sur l'ensemble des composés organiques (produits de désinfection, produits de nettoyage, sous-produits de désinfection, etc.) susceptibles de réagir avec les ultraviolets pour former de nouvelles substances ne sont que partiellement connus.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux ». L'Anses a confié l'expertise au groupe de travail « déchloramineur UV ». Les travaux ont été présentés au CES « Eaux » tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre juillet 2014 et novembre 2015. Ils ont été adoptés par le CES « Eaux » réuni le 1 décembre 2015.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES « EAUX »

Actuellement, 1350² réacteurs mettant en œuvre des lampes à rayonnements UV pour réduire la concentration en chlore combiné³ dans l'eau ont été installés en France dans des piscines recevant du public.

Les molécules azotées majoritairement présentes dans l'urine et la sueur des baigneurs sont à l'origine de la formation des chloramines minérales (monochloramine – NH₂Cl ; dichloramine – NHCl₂ et trichloramine – NCl₃). La concentration et la spéciation des chloramines dans l'eau et dans l'air des bassins dépendent essentiellement du pH, du rapport N/Cl ainsi que de la quantité de précurseurs introduits dans les bassins et de la gestion des paramètres de fonctionnement de l'établissement (taux de recirculation de l'eau, taux de renouvellement de l'air, etc.).

La monochloramine et la dichloramine sont instables dans l'eau et réagissent rapidement avec le chlore pour former de la trichloramine. Cette dernière peut réagir avec de nombreuses molécules organiques à des vitesses comparables à celles observées entre le chlore libre et ces mêmes espèces organiques. De plus, cette molécule, très volatile, se retrouve très rapidement dans l'air.

- Concernant l'efficacité des déchloramineurs

Les spectres d'absorption des chloramines minérales dans le domaine des rayonnements UV indiquent que ces molécules sont susceptibles d'être photolysées. Cependant la revue de la littérature montre que les doses à appliquer, en laboratoire, pour obtenir une réduction significative de ces molécules sont importantes (plusieurs centaines de mJ.cm⁻²) et que l'efficacité de la photolyse dépend de la composition de l'eau. En conditions réelles, la dose appliquée lors d'un passage dans un déchloramineur UV (16-60 mJ.cm⁻²) s'avère insuffisante pour dégrader ces molécules. Cependant, l'eau des bassins étant continuellement recirculée, la dose UV cumulée journalière permettrait d'envisager la photodécomposition de la mono- et de

² Le nombre de réacteurs UV proposé correspond au nombre de réacteurs UV installés dans des piscines en France, communiqué par les industriels lors des auditions réalisées par les experts du groupe de travail.

³ La concentration en chlore combiné correspond à la somme des concentrations des chloramines minérales et des composés azotés organo-halogénés

la dichloramine. Néanmoins, les photoproduits issus de la photolyse des chloramines peuvent eux-mêmes favoriser la formation de la trichloramine.

Les travaux d'expertise ont permis de lister les différentes études relatives à l'efficacité et l'innocuité des réacteurs équipés de lampes à rayonnements UV utilisés pour la déchloration des eaux de piscine. Les résultats de ces études sont difficilement comparables entre eux concernant divers points méthodologiques :

- les doses UV appliquées sont différentes et parfois présentées avec des unités différentes (en mJ.cm^{-2} ou en doses cumulées ou encore en dose d'énergie électrique rapportées aux flux d'eau) ;
- l'apport en composés organiques peut varier fortement en fonction des études et des habitudes d'hygiène des populations présentes dans les bassins ;
- les conditions hydrauliques et aérauliques ne sont souvent pas indiquées, alors qu'elles influent directement sur les cinétiques de production ou de disparition de certains SPD ;
- les méthodes analytiques peuvent également différer entre ces études.

Toutefois, il ressort de ces études que l'utilisation des déchlorationneurs UV pour traiter les eaux de piscine, permettrait de réduire de façon modérée les concentrations en chlore combiné et, dans certaines conditions de fonctionnement des bassins, celles de la trichloramine. Cet effet semblerait un peu plus marqué dans le cas des réacteurs équipés de lampes moyenne pression (MP) que de lampes basse pression (BP).

Parallèlement à la revue bibliographique, une analyse statistique des données issues du contrôle sanitaire effectué dans les piscines de la Ville de Paris équipées de déchlorationneurs UV tend à montrer que l'effet d'un déchlorationneur UV sur la qualité des eaux de piscines (concentrations en chloramines, en trihalométhanes (THM)) peut être influencé par des paramètres liés strictement au fonctionnement de la piscine (volume du bassin, apport d'eau neuve, recirculation de l'eau, nombre de personnes dans le bassin, ventilation des locaux, phénomènes de transfert eau/air). En accord avec les données issues de l'analyse critique de la revue de la littérature internationale, il apparaît donc que l'efficacité potentielle des déchlorationneurs UV dépend fortement des paramètres de gestion des piscines.

- Concernant l'innocuité des déchlorationneurs

L'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite présents dans l'eau des piscines peuvent également être photolysés par irradiation UV. Le mécanisme de photodécomposition du chlore libre peut générer des espèces radicalaires (OH^{\bullet} et Cl^{\bullet}) qui sont susceptibles de réagir avec la matière organique apportée par les baigneurs. L'existence de ces réactions peut conduire à une augmentation des vitesses de photodécomposition du chlore libre et à une modification de la structure chimique des composés présents dans l'eau de piscine.

La présence de déchlorationneurs UV à lampes BP ou MP, en fonction des conditions expérimentales, conduit à une augmentation des concentrations en THM (principalement en chloroforme et en bromodichlorométhane) dans l'eau des bassins, mais également à une augmentation de la concentration en trichloropropanone, en chloropicrine (famille des halonitrométhanes), en acides haloacétiques et en halocétone. Dans l'air des bassins, une augmentation de la concentration en THM est également décrite dans certaines études. En conditions de laboratoire, l'irradiation d'eaux de piscine peut également conduire à la formation de N-nitrosodiméthylamine (NDMA).

L'utilisation des déchlorationneurs UV dans les piscines peut donc conduire, dans certaines conditions, à la formation de nouveaux composés et à l'augmentation de la concentration de composés initialement présents dans l'eau et l'air. Le CES « Eaux » rappelle que la présence de ces molécules, qui présentent pour certaines des propriétés cancérigènes, mutagènes et/ou reprotoxiques (CMR), dans l'eau et/ou dans l'air d'un centre aquatique doit conduire le gestionnaire de l'établissement à prendre des mesures de gestion

permettant de réduire leurs concentrations à un niveau aussi bas que raisonnablement possible (principe ALARA⁴).

- Concernant les types de lampes équipant les déchloramineurs UV et le terme de « dose UV » utilisé pour qualifier les performances de ces réacteurs:

Les lampes équipant les déchloramineurs UV sont des lampes BP émettant à $\lambda=254$ nm ou des lampes MP émettant entre $\lambda= 200$ et 350 nm. Elles sont insérées dans des gaines de quartz, qui se comportent comme des filtres et modifient ainsi la gamme des longueurs d'onde émises par la lampe. Ces dispositifs permettent de limiter la formation d'espèces radicalaires pouvant réagir avec les différents ions et molécules présents dans l'eau des bassins, et ainsi modifier la distribution et la concentration des SPD déjà présents dans l'eau et dans l'air des piscines.

Les déchloramineurs UV installés en France délivrent une dose de rayonnements UV comprise entre 16 mJ.cm⁻² (uniquement pour des lampes BP) et 60 mJ.cm⁻² (lampes BP ou MP). La valeur de cette dose UV joue un rôle majeur dans la formation et/ou l'élimination de certains SPD. Cependant, ce paramètre tel que déterminé et défini aujourd'hui, n'est pas adapté à la déchloramination UV puisque sa valeur repose sur des essais biodosimétriques, réalisés selon le protocole mis en œuvre pour des utilisations de réacteurs UV dédiés à la désinfection de l'eau destinée à la consommation humaine (EDCH). En outre, la dose UV telle que calculée à ce jour ne reflète pas la situation particulière de l'usage de ce type de réacteurs UV dans les piscines, puisqu'au contraire de l'usage EDCH, les eaux de piscine vont être amenées à transiter plusieurs fois par jour à travers le réacteur.

4. RECOMMANDATIONS DU CES « EAUX »

Dans l'attente d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'utilisation des procédés mettant en œuvre des lampes à rayonnements UV pour la déchloramination des eaux de piscine, le CES « Eaux » propose que leur utilisation soit conditionnée à la mise en place de mesures permettant d'améliorer leur contrôle et leur suivi et que soit développée une nouvelle procédure d'évaluation de leur efficacité et de leur innocuité.

Concernant les réacteurs, le CES « Eaux » recommande :

- d'utiliser des gaines de quartz dopé permettant de couper les $\lambda < 230$ nm pour tous les réacteurs, quel que soit le type de lampes UV équipant ces réacteurs. Ces filtres limitent les risques de formation de sous-produits indésirables mettant en jeu :
 - les réactions radicalaires secondaires issues de la formation de l'ozone pour les lampes BP ;
 - les réactions de photolyse des ions nitrate et nitrite pour les lampes MP ;
- d'équiper systématiquement d'un radiomètre les réacteurs afin de mesurer et contrôler l'intensité d'émission des lampes équipant ces derniers ;
- d'intégrer dans les notices d'utilisation des réacteurs, outre les fréquences normales de renouvellement des lampes et de calibration du (ou des) radiomètre(s), les caractéristiques de l'eau et/ou les signaux qui indiqueraient la nécessité de procéder à un renouvellement anticipé des lampes ;
- de faire figurer dans le carnet sanitaire les opérations de maintenance et d'entretien du déchloramineur UV ;
- de définir un paramètre permettant de caractériser les performances du réacteur en lieu et place de la dose UV telle qu'actuellement définie. Cette « nouvelle » dose UV pourrait être déterminée par l'utilisation d'un actinomètre chimique, dont la nature est à définir en fonction du type de lampes, et

⁴ ALARA est l'acronyme anglophone de « As Low As Reasonably Achievable » pouvant être traduit en français par « Aussi faible que raisonnablement possible », principe de réduction du risque sanitaire.

prendre en compte la puissance électrique (ou UV) délivrée par les lampes ainsi que le débit journalier de circulation de l'eau.

Concernant l'usage des déchloramineurs UV, le CES « Eaux » propose lors du fonctionnement de ces derniers :

- de rappeler que la présence de molécules CMR dans l'eau et/ou dans l'air d'un centre aquatique doit conduire le gestionnaire à prendre des mesures permettant de réduire leurs concentrations à un niveau aussi bas que possible (principe ALARA) ;
- de maîtriser la formation de THM et, en tout état de cause, que la valeur guide de 20 µg.L⁻¹ en THM dans l'eau proposée par l'Agence dans ses précédents rapports relatifs aux piscines soit respectée ;
- d'ajuster la concentration en chlore à une valeur la plus basse possible, tout en respectant la limite minimale réglementaire fixée pour le chlore libre actif, afin de limiter la formation de SPD chlorés photo-induits tout en garantissant la conformité microbiologique de l'eau ;
- de ne pas réduire les apports d'eau neuve par rapport à ceux existant avant la mise en fonctionnement des déchloramineurs UV. En effet, les études ont montré la nécessité d'un renouvellement de l'eau important même en présence de rayonnements UV pour optimiser l'élimination de la trichloramine ;
- d'analyser régulièrement la concentration en potassium dans l'eau des bassins afin de déterminer la gestion de l'hydraulique car ce cation est un très bon traceur de la pollution anthropique et sa concentration a tendance à augmenter lorsque l'apport d'eau neuve est faible (De Laat et al., 2011) ;
- de ne pas réduire les conditions de traitement de l'air (renouvellement, taux de recyclage de l'air, etc.) par rapport à celles existantes avant l'installation de ces procédés ;
- d'appliquer de façon rigoureuse les règles d'hygiène recommandées dans les précédents rapports de l'Agence relatifs aux piscines (Afsset, 2010 ; Anses, 2013). Le respect de ces règles permet de limiter l'apport de matières organiques dans l'eau et ainsi de limiter la formation des SPD dans l'eau et leur transfert dans l'air.

Concernant l'agrément des procédés de déchloration UV, le CES « Eaux » :

- indique que des essais en vraie grandeur pour vérifier l'efficacité ou l'innocuité d'un déchloramineur UV ne conduisent pas à l'obtention de connaissances biologiques ou médicales comme elles sont définies dans la loi n°2012-300 du 5 mars 2012 (loi Jardé) relative aux recherches impliquant la personne humaine. La réalisation de ces essais ne nécessite donc pas l'avis d'un comité de protection des personnes (CPP) avant leur réalisation ;
- signale cependant, qu'en l'état actuel des connaissances, ces essais en conditions réelles peuvent induire un risque d'exposition des usagers et du personnel des piscines à des molécules potentiellement néfastes pour la santé et pouvant être générées par l'utilisation de procédés de traitement avant la délivrance de leur autorisation de mise sur le marché par la DGS. Ceci nécessite l'examen de ces pratiques sous l'angle de l'éthique ;
- réitère sa proposition de délivrer des autorisations de mise sur le marché pour ce type d'appareil pour une période limitée (5 ans) ;
- recommande que tout projet de modification du procédé par le fabricant lors de la période de validité de l'autorisation fasse l'objet d'une obligation de signalement à la DGS ;
- propose la mise en place de bassins de simulation dont tous les paramètres d'exploitation et les qualités d'eaux soient maîtrisés et représentatifs de l'exploitation d'une piscine. Sous réserve de la validité de leur représentativité, ces bassins, permettront de tester de façon standardisée les déchloramineurs UV ainsi que les autres produits et procédés de traitements des eaux de piscine, tant sur l'efficacité que sur l'innocuité. Une absence d'augmentation des concentrations des sous-produits de désinfection lors du fonctionnement du déchloramineurs UV, notamment celles en

trihalométhanés, acides haloacétiques, chlorure de cyanogène, ions bromate, NDMA et haloacétonitriles validera l'innocuité du procédé ;

- recommande le développement d'un protocole unique pour tester ces appareils ;
- propose une fois ce nouveau protocole validé, de réévaluer les procédés actuellement agréés.

Compte tenu de ces éléments, l'Agence procèdera à une révision du référentiel pour la constitution des dossiers de demande d'autorisation des produits et procédés de traitements des eaux de piscines (Anses, 2011).

Au terme de l'expertise, il apparaît un manque de connaissances sur l'efficacité et l'innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements UV conduisant le CES « Eaux » à proposer plusieurs axes de recherches :

- identifier les mécanismes réactionnels ayant lieu au sein du réacteur UV et des bassins ;
- poursuivre des études sur l'influence des conditions opératoires et la gestion du bassin sur l'efficacité des procédés de déchloramination UV ainsi que sur l'optimisation de leur performance ;
- développer un modèle de prédiction du potentiel d'émission des SPD en fonction des conditions opératoires ;
- démontrer la diminution de la concentration en trichloramine dans l'eau et/ou dans l'air en présence de déchloramineur UV ;
- établir une comparaison de la cinétique de photolyse de la trichloramine dans l'eau en présence de chlore avec la cinétique de volatilisation de la trichloramine ;
- étudier l'impact de l'utilisation des déchloramineurs UV sur des eaux atypiques (eau de mer, eaux minérales naturelles, *etc.*).

5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail suit les conclusions et recommandations proposées par le CES « Eaux ».

Marc Mortureux

MOTS-CLES

Piscine, traitement de l'eau, traitement de l'air, déchloramineur, rayonnements ultra-violet, sous-produits de désinfection, risque pour la santé.

Efficacité et innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements ultra-violet mis en œuvre dans les piscines à usage collectif

Saisine «2013-SA-0190»

RAPPORT d'expertise collective

« CES Eaux »

Groupe de travail « Efficacité et innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements ultra-violet mis en œuvre dans les piscines »

décembre 2015

Mots clés

Piscine, traitement de l'eau, traitement de l'air, déchloramineur, rayonnements ultra-violet, sous-produits de désinfection, risque pour la santé.

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés (CES), de groupes de travail (GT) ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Carole CATASTINI – Direction de l'évaluation des risques – Unité d'évaluation des risques liés à l'eau.

Contribution scientifique

Mme Pascale PANETIER – Direction de l'évaluation des risques – Chef de l'unité d'évaluation des risques liés à l'eau.

M. Guillaume PÉROUEL – Direction de l'évaluation des risques - Unité « Méthodologie et études relatives aux risques physico-chimiques ».

Secrétariat administratif :

Mme Virginie SADE – Anses.

GROUPE DE TRAVAIL

Président

Mme Marie-Pierre SAUVANT-ROCHAT – Professeur - Université d'Auvergne / Faculté de Pharmacie, Clermont-Ferrand – Santé publique et environnement, épidémiologie, évaluation de risques sanitaires.

Membres

M. Jean-Luc BOUDENNE – Professeur. Métrologie des eaux, chimie et qualité des eaux. Laboratoire Chimie de l'environnement – Université Aix-Marseille.

M. Marcello BRIGANTE – Maître de conférences. Étude des réactions photochimiques et radicalaires dans l'eau. Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) – Université Blaise Pascal.

M. Nicolas CIMETIERE- Maître de conférences. Chimie, analyse et procédés de traitement pour l'environnement. Institut des Sciences Chimiques de Rennes - École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

M. Fabien GERARDIN – Membre de l'INRS - Génie des procédés en santé au travail, recherche de procédés alternatifs, photocatalyse appliquées aux chloramines.

M. Philippe HUMEAU – Responsable Thématique Eau de la Direction Opérationnelle CAPE, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, expert en génie des procédés appliqué à l'environnement.

M. Alcime LE GUENNIC † – Ingénieur principal d'études sanitaires. Responsable au service santé environnement de l'Agence régionale de santé (ARS) Pays de la Loire de l'équipe « Eaux potables, eaux de loisirs et légionelles » - Contrôle sanitaire des piscines.

Mme Isabelle ROUVIE-LAURIE- chargée de mission - Contrôle sanitaire des piscines -Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris (LHVP).

RAPPORTEURS

M. Yves LEVI – Professeur de santé publique et environnement – Santé publique, polluants émergents, évaluation de risques sanitaires, écologie microbienne - Université Paris 11 Sud.

M. Mohamed SARAHA – Professeur – Produits et procédés de traitement de l'eau (photochimie, oxydation avancée), chimie de l'eau (chimie réactionnelle). Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) – Université Blaise Pascal.

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le CES :

- « Eaux »

Président

M. Yves LEVI – Professeur de santé publique et environnement – Santé publique, polluants émergents, évaluation de risques sanitaires, écologie microbienne - Université Paris 11 Sud.

Membres

Mme Claire ALBASI – Directrice de recherche / Docteur ingénieur – UMR 5503, Laboratoire de génie chimique (LGC), CNRS-INPT-UPS, Toulouse – Produits et procédés de traitement de l'eau (membranes), assainissement, chimie de l'eau, réutilisation d'eaux alternatives.

Mme Sophie AYRAULT – Chef d'équipe / Docteur habilité à diriger des recherches – CEA, Gif-sur-Yvette – Chimie de l'eau (chimie minérale).

M. Jean BARON – Responsable de département / Ingénieur de recherche - Eau de Paris - Matériaux au contact de l'eau (MCDE), produits et procédés de traitement de l'eau (filiales de traitement).

M. Jean-Luc BOUDENNE – Professeur. Métrologie des eaux, chimie et qualité des eaux. Laboratoire Chimie de l'environnement – Université Aix-Marseille.

Mme Véronique BOUVARD – Spécialiste scientifique / Docteur en sciences – CIRC / OMS, Lyon – Toxicologie (cancérogénèse).

Mme Corinne CABASSUD – Responsable d'axe de recherche / Professeure – INSA, Toulouse – Produits et procédés de traitement de l'eau (membranes), chimie de l'eau.

M. Jean CARRE – Retraité. Hydrogéologie et ressources en eau (périmètres de protection des captages et expérience terrain).

Mme Catherine CHUBILLEAU – Praticien hospitalier / Docteur en pharmacie, Docteur es sciences – Centre Hospitalier de Niort – Épidémiologie, microbiologie de l'eau.

M. Olivier CORREC – Ingénieur de recherche / Docteur en sciences – Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) – MCDE, réseaux intérieurs.

M. Christophe DAGOT – Directeur adjoint / Professeur – ENSIL, Limoges – Assainissement, réutilisation d'eaux alternatives.

Mme Isabelle DUBLINEAU – Chargée de mission auprès du directeur de la radioprotection de l'Homme / Docteur habilité à diriger des recherches – IRSN, Fontenay-aux-Roses – Toxicologie.

Mme Sylvie DUBROU – Directeur de laboratoire / Pharmacienne – Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris (LHVP) – Microbiologie de l'eau.

M. Robert DURAN – Responsable d'équipe / Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour – Écotoxicologie.

M. Stéphane GARNAUD – Responsable technique eau et assainissement / Docteur en sciences – Mairie de Saint-Maur-des-Fossès – Assainissement.

M. Jean-François HUMBERT – Directeur de recherche / Docteur habilité à diriger des recherches – UMR BIOENCO, INRA, Paris – Microbiologie de l'eau (cyanobactéries), écologie microbienne.

M. Michel JOYEUX – Directeur recherche développement et qualité de l'eau / Docteur en médecine, docteur en sciences – Eau de Paris – Toxicologie, évaluation de risques sanitaires, santé publique.

Mme Colette LE BACLE – Retraitée. médecin du travail– Santé travail, microbiologie de l'eau.

M. Benjamin LOPEZ – Chef de projet / Docteur en sciences – BRGM, Orléans – Hydrogéologie et ressources en eau (modélisation).

M. Jacques-Noël MUDRY – Professeur d'hydrogéologie – Université de Franche Comté, Besançon – Hydrogéologie et ressources en eaux (périmètres de protection des captages et expérience terrain).

M. Daniel PERDIZ – Maître de conférences / Pharmacien toxicologue – Toxicologie (génétoxicité et perturbateurs endocriniens dans l'eau) - Université Paris 11 Sud .

Mme Fabienne PETIT – Enseignant chercheur / Professeur– Université de Rouen / UMR CNRS M2C – Écologie microbienne.

M. Mohamed SARAKHA – Professeur– Produits et procédés de traitement de l'eau (photochimie, oxydation avancée), chimie de l'eau (chimie réactionnelle). Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) – Université Blaise Pascal.

Mme Marie-Pierre SAUVANT ROCHAT – Professeur - Université d'Auvergne / Faculté de Pharmacie, Clermont-Ferrand – Santé publique et environnement, épidémiologie, évaluation de risques sanitaires.

Mme Michèle TREMBLAY – MD conseil en santé au travail et en maladies infectieuses / MD spécialiste en santé communautaire – Direction de santé publique de Montréal / Institut de santé publique du Québec – Santé travail, microbiologie de l'eau.

Mme Michèle VIALETTE – Chef de service / Docteur habilité à diriger des recherches - Institut Pasteur de Lille – Microbiologie de l'eau (virologie).

Mme Bénédicte WELTE – Directrice adjointe de recherche du développement et de la qualité de l'eau / Docteur en sciences – Eau de Paris – Produits et procédés de traitement de l'eau (tous procédés, filières de traitement).

AUDITION DE PERSONNALITÉS EXTÉRIEURES

Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris

M. Claude Beaubestre

Société ABIOTEC Technology UV

M. Pierre Sachoux

Société Bio-UV

Mme Delphine Cassan

MM. Xavier Bayle et Benoît Gilmann

Société CIFEC

M. Luc Derreumaux

Société COMAP WT

MM. Marc-Emmanuel Bouchard et Thomas Reynald

Société Evoqua

MM. Jean-Michel Velay et Rob Van Esch

Société UV-Germi

MM. André Bordas et Gueric Vrillet

Syndicat des industriels des équipementiers du traitement et de l'analyse de l'eau (SIET)

Mme Maria Vènes

M. Guillaume Charvet

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Sigles et abréviations	10
Liste des tableaux.....	11
Liste des figures	12
1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine.....	15
1.1 Contexte.....	15
1.2 Objet de la saisine.....	17
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	17
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	18
2 Caractéristiques des déchloramineurs	19
2.1 Présentation générale.....	19
2.2 Constituants et caractéristiques d'un déchloramineur	20
2.2.1 Lampes	20
2.2.2 Contrôle de l'intensité délivrée.....	22
2.2.3 Dispositifs de nettoyage des gaines de quartz	23
2.2.4 Dose de rayonnements ultra-violets	24
2.2.4.1 Définition de la dose UV.....	24
2.2.4.2 Dose UV et déchloramination.....	24
3 Règlementation, lignes directrices et norme en vigueur en France et à l'étranger	26
3.1 France	26
3.1.1 Dispositions réglementaires applicables aux piscines équipées de procédés de déchloramination mettant en œuvre des lampes à rayonnements UV	26
3.1.2 Procédure d'autorisation des procédés de déchloramination équipés de lampes à rayonnements UV	26
3.1.3 Rôle des Comités de Protection des Personnes et recherche impliquant la personne humaine.....	27
3.1.4 Perspectives	28
3.2 États membres de l'Union européenne (Hormis la France)	28
3.2.1 Règlementations et normes relatives à l'usage des déchloramineurs UV	28
3.2.2 Règlementation relative aux sous-produits de désinfection dans les eaux de piscine	29
3.3 Autres pays.....	29
4 Formation des sous-produits de désinfection	31
4.1 Sous-produits de désinfection détectés dans les eaux de piscine	31
4.2 Précurseurs de la formation des sous-produits de désinfection	32
4.3 Formation des chloramines.....	33
4.4 Paramètres permettant de maîtriser la formation des chloramines et des autres sous-produits de désinfection	36

5	Impact des rayonnements UV sur la composition chimique des eaux de piscine	37
5.1	Rappel sur les réactions photochimiques.....	37
5.2	Mécanismes d'action des rayonnements UV sur le chlore combiné.....	37
5.2.1	Domaines d'absorption dans l'ultra-violet des chloramines minérales	38
5.2.2	Réactivité des chloramines minérales lors d'irradiation UV.....	39
5.3	Influence des UV sur les ions nitrate.....	42
5.4	Photolyse des sous-produits de désinfection jugés prioritaires et des autres substances présentes dans les eaux de piscine	44
5.4.1	Influence des rayonnements UV sur les trihalométhanes	45
5.4.2	Influence des rayonnements UV sur les acides haloacétiques	47
5.4.3	Influence des rayonnements UV sur la nitrosodiméthylamine.....	47
5.4.4	Influence des rayonnements UV sur les ions bromate	48
5.4.5	Influence des rayonnements UV sur l'hydrate de chloral	49
5.4.6	Influence des rayonnements UV sur le chlorure de cyanogène	50
5.4.7	Influence des rayonnements UV sur les sous-produits de désinfection azotés	50
5.5	Impact des rayonnements UV sur le chlore libre.....	51
5.6	Influence des rayonnements UV sur les sous-produits de désinfection en présence de chlore.....	54
6	Études relatives à l'efficacité et à l'innocuité de déchloramineurs UV installés en conditions réelles ou réalisées avec des échantillons prélevés dans les bassins d'établissements aquatiques.	58
6.1	Efficacité.....	58
6.2	Innocuité.....	61
7	Etude des déchloramineurs UV installés dans plusieurs piscines de la ville de Paris	64
7.1	Etude réalisée en 2009-2010 sur les piscines de la ville de Paris équipés de déchloramineurs UV	64
7.2	Etude statistique sur les données collectées entre 2003 et 2014 lors du contrôle sanitaire des eaux des piscines de Paris	65
7.2.1	Caractéristiques des paramètres déterminés pour les eaux de piscine	65
7.2.2	Analyse globale de la base de données relatives à la qualité de l'eau	65
7.2.3	Analyse des données au niveau de chaque piscine.....	69
7.2.4	Caractéristiques des paramètres déterminés dans l'air des piscines	70
7.2.5	Conclusion de l'analyse statistique des données du contrôle sanitaire effectué sur les piscines de la Ville de Paris	73
8	Conclusions et recommandations	75
9	Bibliographie.....	80
9.1	Publications.....	80
9.2	Normes.....	90
9.3	Législation et réglementation.....	91

ANNEXES	93
Annexe 1 : Lettre de saisine.....	94
Annexe 2 : Concentrations en sous-produits de désinfection dans les eaux de piscine.....	95
Annexe 3 : Faisabilité d'un bassin expérimental de taille pilote.....	106
Annexe 4 : Utilisation d'analogues de fluides biologiques pour des essais en bassins pilotes	110

Sigles et abréviations

AFSSET : agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

ALARA : as low as reasonably achievable (aussi bas que possible)

AMM : autorisation de mise sur le marché

Anses : agence de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

AOX : composés organohalogénés adsorbables

ARS : agence régionale de santé

BAN: bromoacétonitrile

BCAN : bromochloroacétonitrile

BCNM : bromochloronitrométhane

BNM : bromonitrométhane

BP : lampe basse pression

CAN : chloroacétonitrile

CES : comité d'experts spécialisés

CG : chromatographie en phase gaz

CIRC : centre international de recherche sur le cancer

CNBr : bromure de cyanogène

CNCl : chlorure de cyanogène

CPP : comité de protection des personnes

CSP : code de la santé publique

CSTB : centre scientifique et technique du bâtiment

DBAN : dibromoacétonitrile

DCAN : dichloroacétonitrile

DGS : direction générale de la santé

DPD : diéthylparaphénylènediamine

DMNA : N-nitrodiméthylamine

DRE : dose de réduction équivalente

ECD: electron capture detection (détecteur à capture d'électrons)

EDCH : eau destinée à la consommation humaine

ELL: extraction liquide-liquide

EMN : eau minérale naturelle

FMI : fréquentation maximale instantanée

GT : groupe de travail

HAA : acides haloacétiques

HAA-9 : acide chloroacétique (MCAA), acide bromoacétique, acide dichloroacétique (DCAA), acide dibromoacétique (DBAA), acide bromochloroacétique, acide bromodichloroacétique, acide dibromochloroacétique(DBAA), acide trichloroacétique (TCAA), acide tribromoacétique

HAN : haloacétonitriles

HNM : halonitrométhanes

HS : headspace (espace de tête)

INRS : institut national de recherche et de sécurité

IRSST : institut de recherche en santé et en sécurité au travail

LHVP : laboratoire d'hygiène de la ville de Paris
 MP : medium pressure (lampe moyenne pression)
 MIMS : membrane introduction mass spectrometry
 MOH : matières organiques d'origine humaine
 MS : spectrométrie de masse
 NDMA : N-nitrosodiméthylamine
 NIOSH : national institute for occupational safety and health (Institut national pour la sécurité et la santé au travail américain)
 OSHA : occupational safety & health administration (États-unis)
 PPT : produits et procédés de traitement
 Sise-Eaux : système d'information en santé-environnement
 SDME : single drop micro extraction (micro-extraction par simple goutte)
 SIET : syndicat des industriels des équipementiers du traitement et de l'analyse de l'eau
 SPD : sous-produits de désinfection
 TCAN : trichloroacétonitrile
 TCP : trichloropropanone
 TCNM : trichloronitrométhane
 THM : trihalométhanes
 THM-4 : chloroforme, bromoforme, bromodichlorométhane, dichlorobromométhane
 TOX (Total Organic Halides) : composés organohalogénés totaux
 UE : union européenne
 US EPA : United States environmental protection agency (agence américaine de la protection de l'environnement)
 UV : ultra-violets
 VG : valeur guide
 VTR : valeur toxicologique de référence

Liste des tableaux

Tableau I : Caractéristiques principales des lampes basse et moyenne pression.....	21
Tableau II : Seuil maximal en chlore combiné autorisé dans l'eau des piscines	29
Tableau III : Concentrations des principaux constituants de l'urine et de la sueur	32
Tableau IV : Formation de sous-produits de désinfection à partir de constituants de l'urine.....	33
Tableau V : Caractéristiques des spectres UV des différentes chloramines minérales.....	39
Tableau VI : Estimation des rendements d'élimination des chloramines en présence d'oxygène dissous en fonction de la dose UV.....	40
Tableau VII : Valeurs toxicologiques de référence retenues pour l'évaluation des risques liés aux dangers physico-chimiques dans les eaux de piscines	45
Tableau VIII : Coefficients d'absorption molaires, rendements quantiques de photolyse de THM et doses UV pour un rendement de leur élimination de 50 %.....	46
Tableau IX : Statistiques descriptives des paramètres (variables quantitatives) de la base de données « Eau » - Nombre total de déterminations effectuées dans les 13 piscines étudiées : n = 392.....	66
Tableau X : Comparaison des modèles de l'analyse multifactorielle en fonction des paramètres étudiés	67

Tableau XI : Impact des déchloramineurs UV sur les paramètres caractérisant la qualité des eaux de piscines et nombre d'établissements concernés	70
Tableau XII : Données disponibles et concentrations en trichloramine et en THM dans l'air des 13 piscines équipées en déchloramineur.....	71
Tableau XIII : Impact d'un déchloramineur sur la concentration en chloramines et en trihalométhanes dans l'air des piscines – Comparaison par test de Mann-Whitney.....	72
Tableau XIV : Concentrations des trihalométhanes (THMs) dans les eaux de piscine	95
Tableau XV : Concentrations en acides haloacétiques dans les eaux de piscine	99
Tableau XVI : Concentrations en haloacétonitriles (HANs) dans les eaux de piscine.....	102
Tableau XVII : Concentrations en halonitrométhanes (HNMs) dans les eaux de piscine.....	104
Tableau XVIII : Concentrations en <i>N</i> -nitrosamines dans les eaux de piscine.....	105
Tableau XIX : Ordres de grandeur des circulations fluides sous la surface de la piscine en fonction de la vitesse du vent.....	109

Liste des figures

Figure 1: Différentes formes du chlore en fonction du pH (a) et différentes formes du chlore prises en compte dans la réglementation française (b)	15
Figure 2 : Exemples de déchloramineurs UV	19
Figure 3 : Spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure basse pression (gris clair) et d'une lampe moyenne pression (noir)	20
Figure 4 : Influence de la nature du quartz sur les longueurs d'onde émises par une lampe BP	22
Figure 5 : Exemples de dispositifs permettant de mesurer l'intensité UV délivrée	23
Figure 6 : Exemples de système de nettoyage des manchons en quartz des lampes de réacteurs à rayonnements UV (a : raclage physique; b : raclage physico-chimique)	23
Figure 7 : Mécanisme de chloration de l'urée	33
Figure 8: Mécanisme réactionnel du chlore avec l'azote ammoniacal et formation des chloramines	34
Figure 9: Mécanisme de la chloration de la créatinine	34
Figure 10 : Distribution des espèces de chloramines en fonction du pH et de chlore total en fonction du rapport molaire N/Cl	35
Figure 11 : Comparaison de la réactivité (constantes apparentes à pH = 7) du chlore et de la trichloramine avec différents composés modèles	35
Figure 12 : Transformations induites par l'interaction du rayonnement électromagnétique (lumière) avec la matière	37
Figure 13 : Spectres d'absorption dans l'UV de la monochloramine (a) et de la dichloramine (b)	38
Figure 14 : Spectre d'absorption dans l'UV de la trichloramine (a) et comparaison des spectres des chloramines minérales (b)	38
Figure 15 : Mécanisme de photolyse directe de la monochloramine	41
Figure 16 : Spectre d'absorption UV/Visible des ions nitrate et nitrite	42
Figure 17 : Mécanisme de formation de la NDMA par nitrosation de la DMA	44
Figure 18 : Spectres d'absorption de quatre THM dans le domaine UV/Visible	46
Figure 19 : Spectre d'absorption de la NDMA dans le domaine de λ de 200 à 300 nm	48
Figure 20 : Spectre d'absorption des ions bromate et spectres d'émissions des lampes BP et MP dans la gamme de λ de 190 à 300 nm	49
Figure 21: (a) Spectres UV-Visible de l'acide hypochloreux (HOCl) et l'ion hypochlorite (ClO ⁻) et (b) simulation du spectre d'une solution de chlore libre ([Chlore libre] = 1,42 mg.L ⁻¹ , pH = pKa, l = 5 cm)	51
Figure 22 : Impact des rayonnements UV sur le chlore libre	52

Figure 23 : Formation de chloramines, de chlorure de cyanogène (CNCl) et dichlorométhylamine à partir d'une solution de créatinine (CH = chloration)	56
Figure 24 : Mécanisme de formation photoinduite des chloramines, du chlorure de cyanogène (CNCl) et de la dichlorométhylamine à partir d'une solution de créatinine	56
Figure 25 : Principales voies de formation des SPD en présence de rayonnements UV	57
Figure 26 : Évolution de la concentration en trichloramine dans l'eau de piscines en activité en fonction de l'allumage des lampes moyenne pression à rayonnements UV (à gauche, mesures faites directement à la sortie du déchloramineur; à droite, mesures faites dans les bassins)	59
Figure 27 : Analyse des corrélations entre les paramètres étudiés en présence de déchloramineur (a) et en absence de déchloramineur (b)	69
Figure 28 : Photographies du bassin de taille pilote élaboré par le Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) avec une ventilation contrôlée et un volume utile de 42,24 m ³ (a), et de la goulotte de reprise d'eau de recirculation faisant office de skimmer compatible avec la gamme de débit de recirculation d'eau (b)	107
Figure 29 : Courbes de distribution de temps de séjour de l'eau dans le bassin pilote expérimental avec un débit de recirculation de 40 m ³ .h ⁻¹ et deux vitesses de circulation de l'air ($U_{\text{air}} = 0$ and 8 m.s ⁻¹)	108
Figure 30: Typologie des principales circulations fluides sous la surface	109

Glossaire

Actinométrie chimique : Technique se basant sur la mise en oeuvre d'une réaction photochimique pour laquelle le rendement quantique (nombre de molécules formées ou transformées par nombre de photons absorbés) est connu. On introduit une cellule de quartz contenant une solution sensible au rayonnement UV dans le réacteur pour une période de temps t . Une réaction photochimique est obtenue conduisant à la formation ou la disparition d'un produit. Le taux de formation ou de disparition du produit et le rendement quantique permettent d'obtenir le nombre de photons incidents reçus à la position de la cellule (Braun, 1986).

Coefficient d'absorption molaire : (noté ε et exprimé en L.mol⁻¹.cm⁻¹) Représente la probabilité d'avoir une transition électronique. Il est caractéristique du soluté et dépend du solvant, de la longueur d'onde d'analyse et de la température.

Dose de réduction équivalente (DRE) : Terme utilisé pour la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine (EDCH). Il s'agit de la dose de rayonnement UV (dose UV) pour laquelle le même niveau d'inactivation est obtenu dans l'essai semi-dynamique que dans l'essai statique réalisé en laboratoire.

Irradiance : (ou éclairage énergétique) (exprimé en W.m⁻²): Valeur de mesure du flux lumineux divisé par l'aire de la surface qui reçoit le rayonnement.

Loi de Beer-Lambert : Cette loi indique que l'intensité d'un rayonnement de longueur d'onde (λ) subit une diminution exponentielle en fonction du trajet optique parcouru et de la transmittance du milieu traversée (ici les solutions aqueuses), selon l'équation :

$$I_t = I_0 \times 10^{-\varepsilon l c}$$

avec :

I_0 : intensité de la lumière émise par la source (incidente)

I_t : intensité transmise (sortante)

ε : absorptivité (ou coefficient d'absorption) molaire (exprimée en L.mol⁻¹.cm⁻¹). Elle est caractéristique du soluté et dépend du solvant, de la longueur d'onde d'analyse et de la température.

l : longueur du trajet optique, distance parcourue par le faisceau lumineux au sein de la solution à analyser (exprimée en cm).

c : concentration du substrat présent dans l'eau (exprimée en mol.L⁻¹).

Microextraction par simple goutte (SDME) : Ce système d'extraction liquide-liquide miniaturisé est fondé sur l'équilibre de partage des analytes entre l'échantillon aqueux et une goutte de solvant organique non-miscible à l'eau se trouvant à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue d'injection de chromatographie gazeuse. Le transfert de masse a lieu par diffusion. Le principal avantage de cette technique est qu'une fois l'extraction faite, la goutte de solvant organique (dans laquelle est contenue les analytes extraits) est directement injectée en chromatographie (Lordel et *al.*, 2011).

Solarisation : Effet des rayonnements UV ($\lambda < 380$ nm) sur les parois des lampes rendant celles-ci plus ou moins opaques avec le temps. Le dopage du quartz avec des oxydes de cérium permet de réduire ce phénomène.

Rendement quantique : Le rendement quantique est un paramètre qui permet d'évaluer la stabilité d'un composé vis-à-vis d'un rayonnement lumineux et de quantifier sa durée de vie. Le rendement quantique (Φ) est défini comme le rapport entre le nombre de molécules phototransformées et le nombre de photons absorbés par cette molécule par unité de temps. Le rendement quantique, qui est sans unités de mesure, peut varier entre 0 (pas de transformation) et 1 (une molécule dégradée par photon absorbé) en absence de réactions en chaînes.

Stripage (ou strippage ou stripping) : Procédé d'extraction de composés volatils par entraînement à l'aide d'un gaz. Dans le cas des piscines, il peut s'agir de l'entraînement de la trichloramine par l'air.

Transmittance (en %) : Capacité d'un milieu (ici les solutions aqueuses) à laisser passer les rayonnements. Plus la transmittance est élevée, plus les rayonnements UV pénètrent dans le milieu. Elle correspond au rapport I/I_0 (voir définition loi de Beer-Lambert).

1 Contexte, objet et modalités de traitement de la saisine

1.1 Contexte

En France, seuls les composés à base de chlore sont autorisés comme désinfectants de l'eau dans les piscines recevant du public. Ils se présentent sous forme gazeuse (chlore gazeux), sous forme liquide ou solide (hypochlorite de sodium, eau de Javel, hypochlorite de calcium, dichloroisocyanurate ou trichloroisocyanurate de sodium ou de potassium).

Ces désinfectants chlorés ont pour objectif principal de limiter l'exposition des baigneurs aux risques microbiologiques (Afsset, 2010) par l'inactivation des germes pathogènes. Cependant ils peuvent également réagir avec la matière organique présente dans l'eau des piscines et induire à la formation de sous-produits de désinfection (SPD).

Au contact de l'eau, le chlore conduit à la formation d'acide hypochloreux (HOCl) et d'ion hypochlorite (ClO⁻). Ces deux formes chimiques constituent ce qui est désigné sous le terme de « chlore libre » (HOCl/ClO⁻) qui se décompose en :

- « chlore actif », qui correspond au HOCl, principale forme chimique dotée d'activité désinfectante et dont la présence dépend fortement de la température et du pH de l'eau ;
- et « chlore potentiel », qui correspond à l'ion hypochlorite ClO⁻, forme qui peut se protoner dans l'eau pour reformer de l'acide hypochloreux (Figure 1).

Le « chlore libre » peut réagir avec les composés organiques apportés par les baigneurs (phanères, squames, urine, sueur, cosmétiques et autres produits de soins corporels), et plus minoritairement avec la matière organique de l'eau d'appoint (Kim et al., 2002; Weisel et al., 2009 ; Lakind et al., 2010 ; Kanan et Karanfil, 2011) pour former une partie des SPD.

La fraction des composés formés à partir du « chlore libre » et de l'azote ammoniacal et/ou de l'azote organique présent dans l'eau constitue le « chlore combiné ».

La somme du « chlore libre » et du « chlore combiné » est désignée sous le terme de « chlore total » (Figure 1).

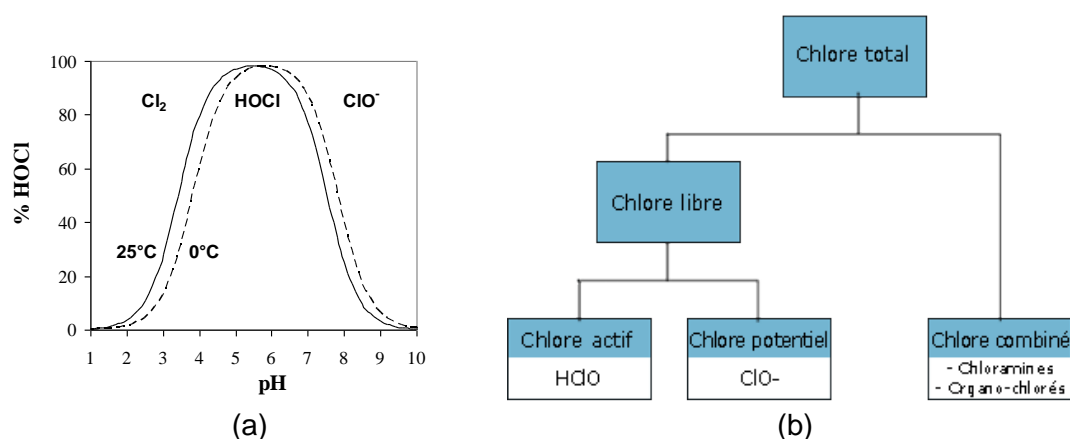


Figure 1: Différentes formes du chlore en fonction du pH (a) et différentes formes du chlore prises en compte dans la réglementation française (b)

Actuellement, seuls les paramètres « chlore libre actif »¹ et « chlore total » sont réglementés et font l'objet d'analyses régulières, réalisées à la fois par les gestionnaires des établissements de piscines et par les autorités sanitaires.

La réglementation française² en vigueur préconise :

- une concentration en « chlore libre actif » supérieure ou égale à 0,4 mg.L⁻¹ et inférieure ou égale à 1,4 mg.L⁻¹ ;
- en présence de « chlore stabilisé »³, une concentration en « chlore disponible »⁴ au moins égale à 2 mg.L⁻¹ ;
- une concentration en « chlore total » n'excédant pas de plus de 0,6 mg.L⁻¹ la concentration en « chlore disponible », ce qui correspond à une concentration en « chlore combiné » maximale de 0,6 mg.L⁻¹ ;
- un pH supérieur ou égal à 6,9 et inférieur ou égal à 7,7.

À partir de certaines concentrations et particulièrement pour les personnes régulièrement exposées, la trichloramine (ou trichlorure d'azote, NCl₃) contenue dans le chlore combiné, est irritante et responsable d'effets oculaires, d'affections respiratoires et d'asthme (Massin et al., 1998 ; Bernard, 2007 ; Voisin, 2014). Depuis 2003, les « travaux exposant aux dérivés aminés des produits chlorés tels que la chloramine des piscines » figurent dans le Tableau des maladies professionnelles « rhinites et asthmes professionnels », annexé au livre IV du code de la sécurité sociale (décret 2003-110 du 11 février 2003). L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) propose une valeur limite d'inconfort de 0,5 mg NCl₃. m⁻³ d'air et l'Anses propose d'abaisser cette valeur à 0,3 mg NCl₃.m⁻³ d'air (Afsset, 2010). Toutefois, ces valeurs proposées n'ont pas été encore intégrées dans la réglementation française.

Plus de 100 SPD ont été identifiés dans les eaux de piscine (Zwiener et al., 2007; Richardson et al., 2010 ; Chowdhury et al., 2014) et malgré leurs effets potentiellement néfastes pour la santé humaine, ils ne font l'objet d'aucun contrôle réglementaire ciblé. En outre, la mesure du paramètre « chlore combiné » ne rend pas compte de l'ensemble des SPD formés. La nature de ces SPD est détaillée dans le chapitre 4.

Seules les piscines utilisant des procédés mettant en œuvre des lampes à rayonnements ultraviolets (UV) pour la déchloramination des eaux de piscine (Circulaire DGS/EA4 2008-65 du 22 février 2008) sont soumises au suivi obligatoire des trihalométhanes dans l'eau (THM), et à une obligation de respecter la valeur de 100 µg.L⁻¹. L'Agence avait préconisé en 2010 une extension à toutes les piscines du suivi et du respect du paramètre THM dans l'eau, avec une valeur guide de 20 µg.L⁻¹. Actuellement, ces valeurs n'ont pas été reprises dans la réglementation française.

En sus des mesures d'hygiène des baigneurs et des mesures de gestion de l'hydraulique et de l'aérodynamique des bassins (Teo et al., 2015), différentes filières de traitement installées dans la boucle de recirculation de l'eau des bassins peuvent être préconisées afin de limiter la présence de SPD et en particulier des chloramines dans l'eau des piscines. Les différents traitements adaptés à cet objectif sont la filtration sur du charbon actif (Uhl et Hartman, 2005 ; Kramer et al., 2009), le couplage de membranes d'ultrafiltration et d'adsorption sur charbon actif (Barbot et

¹ Le terme « chlore libre » remplace les termes « chlore libre actif » dans le rapport.

² Arrêté du 7 avril 1981 modifié, relatif aux dispositions techniques applicables aux piscines

³ Le terme « chlore stabilisé » désigne les produits chlorés associés à un stabilisant chimique. Le stabilisant du chlore est généralement est l'acide isocyanurique. Par dissolution, il assure la stabilisation du chlore soumis aux effets des rayonnements UV. Il est particulièrement utilisé dans les bassins extérieurs.

⁴ Le chlore disponible est l'indicateur permettant de connaître le potentiel désinfectant de l'eau lorsque le chlore utilisé est un chlore stabilisé.

Moulin, 2008), le stripage (Paulus et al., 2010) ainsi que l'utilisation de rayonnements ultra-violet (Cassan et al., 2006 ; Kristensen et al., 2009)⁵.

Près de 1350 déchloramineurs UV ou « réacteurs équipés de lampes à rayonnements UV »⁶ sont aujourd'hui installés sur le territoire français. La majorité d'entre eux est équipée de lampe(s) basse pression (BP), contrairement aux autres pays européens où ces réacteurs sont principalement équipés de lampe(s) moyenne pression (MP).

L'utilisation de ces réacteurs soulève de nombreuses interrogations, notamment concernant leur efficacité et leur innocuité. Les mécanismes d'action des rayonnements UV, non seulement sur les chloramines, mais également sur le chlore libre et les autres composés organiques susceptibles d'être présents dans les eaux et/ou l'air des piscines, sont encore mal connus. Ce manque de connaissance conduit l'Agence à s'interroger sur la nature et les niveaux de concentration des sous-produits qui pourraient être générés lors de l'utilisation de déchloramineurs UV.

1.2 Objet de la saisine

Le ministère en charge de la santé a saisi l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) le 7 octobre 2013 d'une demande d'avis relative à un projet de modification de l'arrêté du 7 avril 1981 fixant les dispositions techniques applicables aux piscines. Outre les remarques et commentaires (Anses, 2014), l'Agence a souhaité mener une réflexion sur l'efficacité et l'innocuité des déchloramineurs UV car ces procédés font l'objet de la majorité des demandes de mises sur le marché de produits et procédés de traitements des eaux de piscines reçues par l'Agence au titre de l'article D.1332-3 du code de la santé publique (CSP). Ce rapport a pour objectif de faire un point des connaissances scientifiques sur les déchloramineurs UV. Il propose également une réflexion sur la mise en place d'un bassin de référence permettant de tester, dans des conditions standardisées et maîtrisées, les différents produits et procédés de traitement de l'eau et de l'air des piscines, sans exposition des nageurs et du personnel des piscines.

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) » avec l'appui du comité d'experts spécialisé (CES) « Eaux ».

Le CES a confié l'instruction de cette saisine à un groupe de travail (GT) intitulé « Efficacité et innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements ultra-violet mis en œuvre dans les piscines » installé le 24 avril 2014.

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES « Eaux » (tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques). Le rapport produit par le groupe de travail tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les rapporteurs nommés au sein du CES « Eaux » ainsi que ceux des autres membres du CES.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

⁵ D'autres procédés de déchloramination existent mais ne sont actuellement pas autorisés en France (ozone/UV, ozone/chlore, ozone/H₂O₂, génération électrochimique *in situ* de composés oxydants, et autres procédés d'oxydation avancée) (Glauner et al., 2005; Lee et al., 2010).

⁶ Déchloramineurs UV dans le reste du rapport.

Ce rapport a été présenté trois fois au CES « Eaux » et adopté par ce dernier le 1^{er} décembre 2015.

1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

2 Caractéristiques des déchloramineurs

2.1 Présentation générale

Les déchloramineurs UV se présentent sous forme de réacteurs tubulaires au centre desquels est (sont) insérée(s), dans un châssis en inox, la (ou les) lampe(s) à rayonnements UV, en général dans un fourreau en quartz. L'eau circule entre le tube de protection et la paroi du réacteur en inox, résistant à la corrosion potentiellement induite par la présence de composés chlorés. La circulation s'effectue en fonction de l'orientation des lampes, soit parallèlement dans le cas de réacteurs équipés de lampes BP, soit perpendiculairement dans le cas de réacteurs équipés de lampes MP.

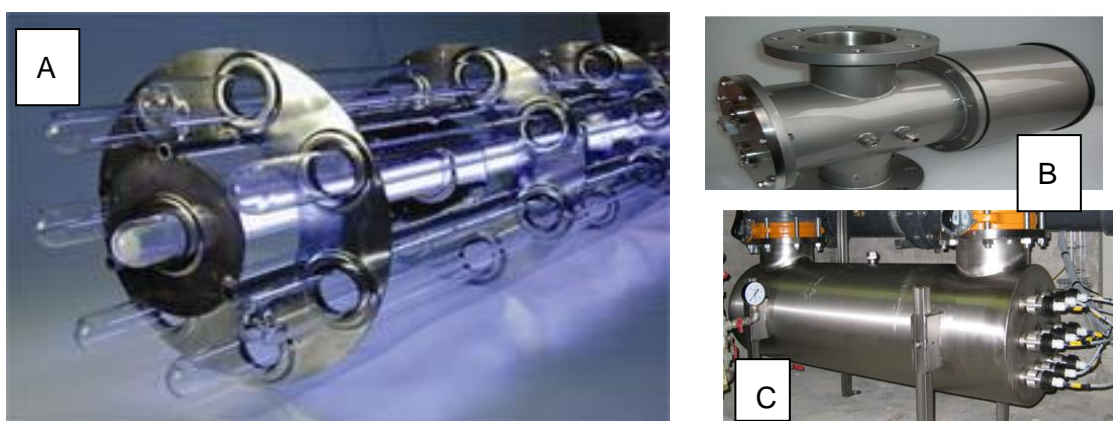


Figure 2 : Exemples de déchloramineurs UV

A : photographie présentant le châssis métallique et les fourreaux en quartz dans lesquels sont insérées les lampes à rayonnements UV

B : photographie présentant un déchloramineur UV avec circulation de l'eau perpendiculaire à l'orientation des lampes

C : photographie présentant un déchloramineur avec circulation de l'eau parallèle à l'orientation des lampes.

(Sources : www.aoapool.com; www.zoneindustrie.com/Produit/Dechloramineurs-UV-14058.html, consultés en mai 2015)

Les dispositifs sont commercialisés avec une circulation de l'eau de bas en haut (Figures 2A et B), ou par le haut de gauche à droite (figure 2C). La circulation de l'eau peut entraîner la formation de bulles d'air qui peuvent s'accumuler dans des zones de faible hydraulicité favorisant la formation de poches d'air. Il est indispensable d'éviter toute accumulation d'air au sein du déchloramineur.

Les réacteurs dont le flux d'eau est perpendiculaire à l'axe des lampes présentent en général une meilleure répartition hydraulique en minimisant les courts-circuits et permettent de diminuer les pertes de charge. Le nombre de lampes est donc réduit par rapport aux réacteurs à flux parallèle. Les installations sont par conséquent plus compactes. Cette configuration est la plus fréquente pour les réacteurs utilisant des lampes MP.

Dans tous les cas, l'épaisseur d'eau circulant entre la protection en quartz et la paroi du réacteur doit être la plus faible possible, puisque, selon la loi de Beer-Lambert (glossaire), l'intensité émise par la lampe et reçue par le flux d'eau diminue de façon exponentielle. De même, la transmittance de l'eau joue un rôle majeur dans l'absorption des rayonnements UV nécessitant le positionnement des déchloramineurs UV, dans la filière de traitement des eaux de piscines, après l'unité de filtration.

2.2 Constituants et caractéristiques d'un déchloramineur

2.2.1 Lampes

Les sources lumineuses utilisées habituellement pour la déchloramination des eaux de piscine sont des lampes à vapeur de mercure BP (pression de mercure de l'ordre de 1 Pa) ou MP (pression de mercure de l'ordre de 10 kPa). La majorité des déchloramineurs dans le monde sont équipés de lampes MP. En France les déchloramineurs UV sont majoritairement équipés de lampes BP.

Les lampes à vapeur de mercure BP émettent un rayonnement quasi monochromatique à la longueur d'onde (λ) de 253,7 nm tandis que les lampes à vapeur de mercure MP émettent un rayonnement polychromatique dans le domaine spectral des UV (UV-C 15 à 23%, UV-B 6 à 7%, UV-A environ 8%), du visible (environ 15%) et de l'infra rouge (de 47 à 55%) (Golimowski et *al.*, 1996). Dans le domaine des UV, les raies principales se trouvent principalement dans le domaine des UV-A (raie majoritaire à 365 nm), des UV-B (raies principales autour de 300nm) et plus mineure dans celui des UV-C (autour de 265 nm) (Figure 3).

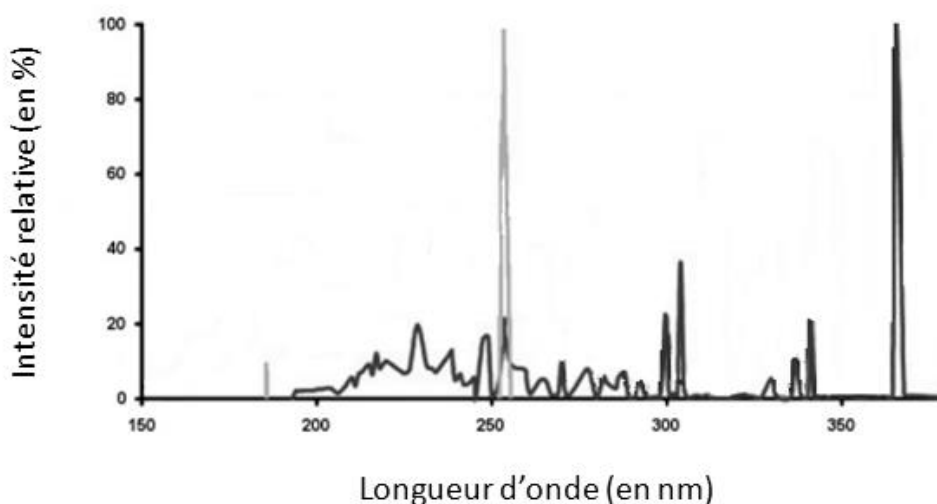


Figure 3 : Spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure basse pression (gris clair) et d'une lampe moyenne pression (noir)

(Source Hansen, 2013)

Depuis quelques années, les lampes UV BP à amalgame et les lampes UV BP Haute Énergie se substituent aux lampes BP classiques : elles présentent une plus forte intensité et/ou possèdent une durée de vie plus longue. Le Tableau I présente les caractéristiques de ces trois types de lampes.

Tableau I: Caractéristiques principales des lampes basse et moyenne pression

	Basse Pression			Moyenne pression
	Lampes "classiques"	Lampes amalgame	Lampe Haute Énergie	Lampes "classiques"
Longueur d'illumination	10 -150 cm	25 - 150 cm	10 - 150 cm	4 - 150 cm
Puissance électrique	5 -80 W	50 - 800 W	10 - 50 W	80 -1 20 W.cm ⁻¹
Efficacité UV	40 % (à $\lambda=254$ nm)	35 % (à $\lambda=254$ nm)	25-35% (à $\lambda=254$ nm)	10 à 15 % ($\lambda=200-280$ nm)
Flux UV-C	0,1 -0,4 W.cm ⁻¹	0,5 - 2 W.cm ⁻¹	0,2 - 0,5 W.cm ⁻¹	12-18 W.cm ⁻¹
Température de fonctionnement	40 °C	90 °C	40 °C	600-900 °C
Durée de vie	9 000 h	16 000 h	9 000h	1 500-10 000 h

Quels que soient les types de lampes (BP ou MP), l'alimentation électrique des lampes est assurée par des ballasts (inductifs, capacitifs ou électroniques) qui assurent leur allumage et qui contrôlent la puissance électrique délivrée. Pour les ballasts capacitifs, l'intensité du courant traversant la lampe ne varie pas avec le voltage appliqué. Avec les ballasts inductifs, le courant traversant la lampe est fonction de l'inductance, du voltage appliqué et des propriétés de la lampe. Les ballasts inductifs sont les plus utilisés pour les lampes MP, en raison de leur durabilité et de leur stabilité (Anses, 2010).

Les lampes sont contenues à l'intérieur d'une gaine de quartz, ce qui permet :

- de les immerger directement dans l'eau à traiter ;
- d'empêcher le dépôt des particules organiques et minérales contenues dans l'eau directement sur les lampes, évitant de réduire leur efficacité ;
- d'éviter le refroidissement des lampes par le passage de l'eau, car leur efficacité maximale dépend de la température (40 °C pour les lampes BP, 600 à 900 °C pour les lampes MP). La couche d'air entre la gaine et la lampe suffit pour maintenir cette température (Anses, 2010).

Le quartz transmet jusqu'à 95 % de la radiation provenant de la lampe. L'intensité transmise est également dépendante du voltage, de la température autour de la lampe, de son âge et de son degré d'encrassement (US EPA, 2006 ; Linden et al., 2004).

Le spectre électromagnétique délivré par les lampes peut être modifié en fonction de la qualité et de la nature du quartz les entourant (naturel, synthétique ou dopé). Ainsi, si le quartz entourant la lampe est naturel ou synthétique, la lampe BP peut émettre à $\lambda=185$ nm ce qui peut conduire à la formation d'ozone et engendrer des réactions radicalaires pouvant modifier la nature des SPD présents dans l'eau et l'air des piscines (Figure 4). Concernant la lampe MP, seul le quartz dopé, par du dioxyde de titane par exemple, peut éliminer les $\lambda < 220$ nm. Dans ce cas, les lampes sont alors dites « ozone-free ».

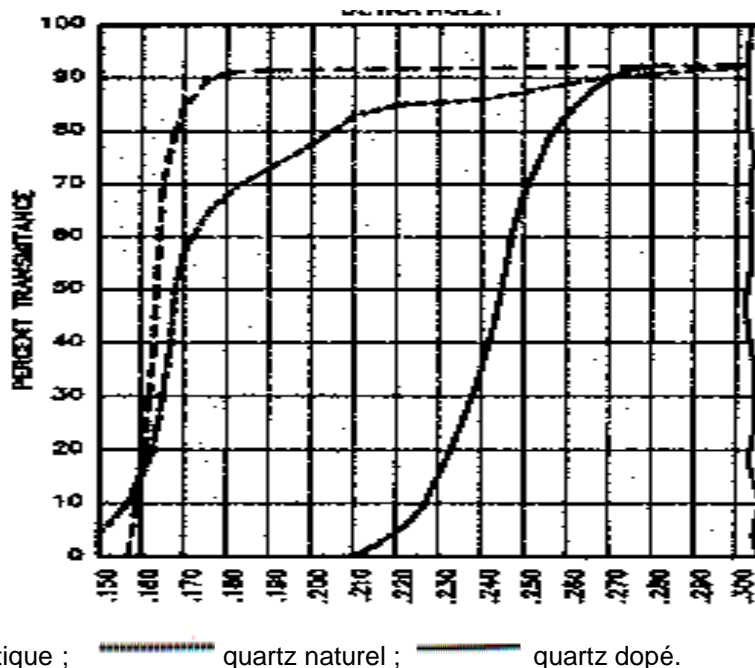


Figure 4 : Influence de la nature du quartz sur les longueurs d'onde émises par une lampe BP

(Source : www.jelight.com/double-bore-mercury.html consulté en septembre 2015)

Contrairement aux réacteurs équipés de lampes UV utilisés pour la désinfection des EDCH, les déchloramineurs UV disponibles sur le marché ne sont pas tous équipés de gaine de quartz dopé permettant de couper les $\lambda < 220$ nm. Ainsi, parmi les six industriels auditionnés par le GT, trois ont affirmé utiliser des lampes avec gaine de coupure, deux des lampes sans gaine de coupure et un les 2 types de lampes. La présence d'une gaine de coupure pour les $\lambda < 220$ nm est essentielle pour éviter la formation de certains sous-produits ; ce point sera traité dans le chapitre 5.

2.2.2 Contrôle de l'intensité délivrée

L'efficacité de fonctionnement des lampes peut être contrôlée par :

- le suivi de la consommation électrique des lampes : une armoire électrique alimentant le déchloramineur UV permet de mesurer en continu le fonctionnement et le comptage des heures de fonctionnement des lampes. En effet, il existe une corrélation entre la tension d'alimentation (U en Volt) ou la puissance (P en Watt) débitée et l'énergie UV émise ($P=UI$; I l'intensité) (Anses, 2010).
- l'intensité délivrée par la (ou les) lampe(s) mesurée par le biais d'un radiomètre (capteur d'intensité UV) installé directement sur l'une des lampes : ces radiomètres sont constitués de composants optiques, d'un photodétecteur, d'un amplificateur permettant de convertir le signal électrique du photodétecteur en valeur d'irradiance et d'une connexion électrique (Anses, 2010). Deux dispositifs sont couramment utilisés (Figure 5) : soit le dispositif utilise plusieurs capteurs situés à l'extérieur du réacteur (Figure 5a), à différentes distances de la lampe (A, B et C), et une moyenne de l'intensité UV délivrée peut être calculée; soit un capteur unique (Figure 5b) est installé à la surface du quartz entourant la lampe et mesure l'intensité à travers une fenêtre en quartz.

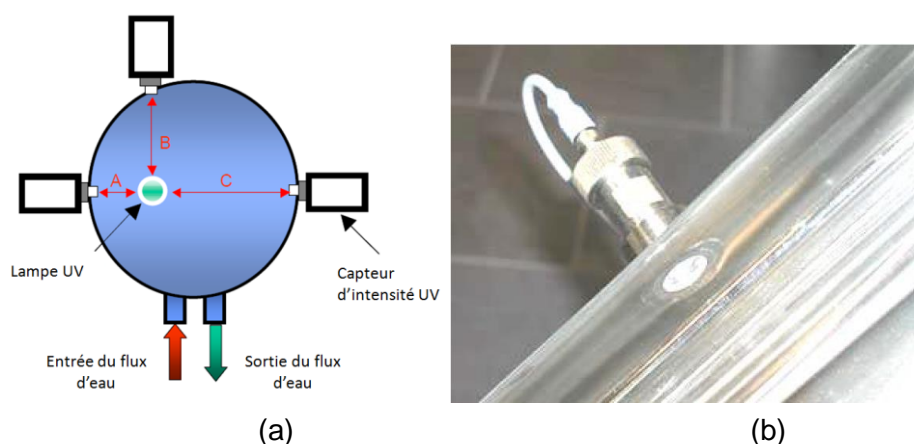


Figure 5 : Exemples de dispositifs permettant de mesurer l'intensité UV délivrée (a. multi-capteurs ; b. mono-capteur)

(Source US-EPA, 2006)

La présence d'un radiomètre permet de vérifier de façon plus efficace le bon fonctionnement des lampes car leur niveau d'encrassement ou de « solarisation » ne peut être contrôlé par le seul suivi de la consommation électrique de ces dernières. Au vu des auditions, les radiomètres ne sont souvent proposés qu'en option par la plupart des distributeurs de déchloramineurs UV.

2.2.3 Dispositifs de nettoyage des gaines de quartz

La diffusion des radiations UV est assurée non seulement par la transmittance de l'eau à traiter mais également par la propreté de la gaine de quartz entourant les lampes. Celles-ci peuvent s'encrasser par le dépôt de biofilm, de calcaire, de fer et/ou de manganèse et autres particules en suspension.

La plupart des distributeurs propose, en option, des systèmes automatiques ou manuels de nettoyage des manchons en quartz. Il peut s'agir de systèmes de raclage physique ou de système combinant raclage physique et traitement chimique par des solutions ou gels acides destinés à l'élimination des dépôts de calcaire (Figure 6).

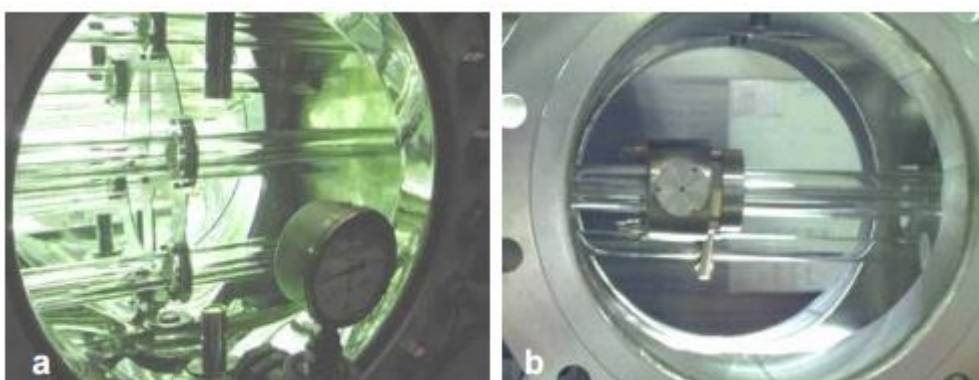


Figure 6 : Exemples de système de nettoyage des manchons en quartz des lampes de réacteurs à rayonnements UV (a : raclage physique; b : raclage physico-chimique)

(Source US EPA, 2006)

2.2.4 Dose de rayonnements ultra-violet

La dose de rayonnements UV (ou dose UV) délivrée par les lampes peut influencer l'efficacité et/ou l'innocuité du procédé en agissant sur la nature et/ou la concentration des sous-produits de photolyse potentiellement formés dans l'eau et l'air des piscines équipés de ces réacteurs. En France, la dose UV n'est pas un paramètre réglementé pour les déchloramineurs UV. Les réacteurs installés pour le traitement des eaux de piscine délivrent des doses UV comprises entre 16 mJ.cm^{-2} (cas minoritaire et uniquement avec des lampes BP) et 60 mJ.cm^{-2} (cas majoritaire, et avec lampes BP ou MP).

2.2.4.1 Définition de la dose UV

Les définitions décrites ci-après sont extraites du rapport de l'Agence relatif à l'évaluation de l'innocuité des réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultraviolets pour la désinfection des EDCH (Anses, 2010).

La dose UV (D exprimée en mJ.cm^{-2}) est utilisée pour comparer la sensibilité des micro-organismes à l'action désinfectante des rayonnements UV. Elle correspond à la quantité d'énergie reçue par un micro-organisme soumis à un rayonnement d'énergie E (exprimée en mW.cm^{-2}) durant un temps de contact t (exprimé en s), selon la formule suivante :

$$D = E \times t$$

L'énergie E est généralement mesurée par un radiomètre de référence, mais elle peut également être déterminée par actinométrie chimique. Elle est proportionnelle à la puissance UV (en W ou mW) de la (ou les) lampe(s) à une longueur d'onde donnée, et elle est dépendante de la géométrie du réacteur. La puissance en watt est ramenée en watt.m^{-2} en déterminant la surface interne du réacteur.

Cette dose est déterminée en laboratoire à l'aide d'un appareil à faisceaux UV collimatés et implique l'exposition d'une population de micro-organismes donnée pendant une période donnée, suivie d'une quantification de leur viabilité exprimée en logarithme d'inactivation. Ces expériences (tests biodosimétriques) sont réalisées en boîte de Pétri sur une suspension bactérienne placée dans une lame d'eau d'environ 10 mm d'épaisseur parfaitement agitée, et une relation dose-réponse (dose UV/taux d'abattement) est établie pour chaque micro-organisme testé.

Dans le domaine de la désinfection des EDCH, les bactériophages MS2, conformément aux normes américaines, et les spores de *Bacillus subtilis*, conformément aux normes européennes, sont les micro-organismes préconisés pour tester l'efficacité des réacteurs UV (Anses, 2010).

Pour homologuer un réacteur UV utilisé pour la désinfection des EDCH, cet essai statique est complété par un essai semi-dynamique dans lequel les paramètres de fonctionnement (débit, transmittance de l'eau et puissance des lampes) sont les facteurs étudiés. Cet essai utilise le même micro-organisme test que dans l'essai statique et permet d'obtenir des abaques permettant de définir le domaine d'utilisation du réacteur assurant une dose de réduction équivalente (DRE) d'au moins 40 mJ.cm^{-2} (Arrêté du 9 octobre 2012, Art. 17, Alinéa 3). Il convient de noter que l'eau utilisée pour les essais ne traverse le réacteur qu'au cours d'un seul passage.

2.2.4.2 Dose UV et déchloramination

La dose UV dans le domaine de la déchloramination des eaux de piscines est actuellement déterminée selon le même protocole que celui de la désinfection des EDCH par application du paramètre DRE à $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Or, l'utilisation de la dose UV telle qu'elle est définie aujourd'hui soulève plusieurs problèmes :

- sa définition n'est pas adaptée à l'usage de la déchloramination des eaux de piscines puisqu'elle repose sur des essais de dosimétrie effectués sur des micro-organismes, et non sur des molécules organiques. Elle ne peut donc être associée à une efficacité énergétique pour l'élimination des chloramines ;
- elle est fréquemment déterminée à $\lambda=254$ nm, et ne convient donc pas pour les réacteurs équipés de lampes MP ;
- contrairement aux EDCH, une eau de piscine va transiter à travers le déchloraminateur plusieurs fois par jour, le nombre de passages étant fonction du taux de recirculation de l'eau du bassin. Ce taux est fixé par la réglementation (Article D1332-6 du code de la santé publique (CSP)) et dépend à la fois de l'usage du bassin et de sa profondeur. Par exemple, pour un bassin de surface supérieure à 240 m² et de profondeur supérieure à 1,50 m, la durée de recirculation est fixée à 4h (1h30 si la profondeur est inférieure à 1,50 m). **Compte tenu de la recirculation des eaux dans le réacteur, la dose UV telle que définie à ce jour n'est pas adaptée aux eaux de piscines.**

Une nouvelle définition de la dose UV prenant en compte les caractéristiques des eaux de piscines est donc nécessaire. Elle pourrait être directement associée à la puissance du rayonnement UV de la (ou des) lampe(s) et au débit de circulation. Cette « dose UV électrique » serait exprimée en kWh.m⁻³ et imposerait de réaliser des mesures actinométriques notamment par dosimétrie chimique afin de déterminer le flux photonique réellement perçu par le flux d'eau dans une configuration donnée du réacteur (Kuhn, 2004).

Dans la suite du rapport, le terme de « dose UV » se rapportera à la définition actuelle relative aux EDCH même si elle est non adaptée à la problématique des piscines.

3 Règlementation, lignes directrices et norme en vigueur en France et à l'étranger

3.1 France

3.1.1 Dispositions réglementaires applicables aux piscines équipées de procédés de déchloration mettant en œuvre des lampes à rayonnements UV

Il n'existe pas en France de réglementation spécifique à l'utilisation des procédés de déchloration des eaux de piscines. Seule la circulaire du 22 février 2008 relative aux dispositions réglementaires applicables aux piscines ouvertes au public, à l'utilisation des produits et procédés de traitement de l'eau et notamment à ceux mettant en œuvre des lampes à rayonnements UV pour la déchloration des eaux, apporte des précisions quant à leur utilisation. Cette circulaire rappelle les prescriptions proposées par le Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF) dans son avis du 7 novembre 2006 à savoir :

- « la mesure du carbone organique total (COT), des chlorures et des THM dans l'eau des bassins à une fréquence au moins mensuelle ;
- la mesure du trichlorure d'azote et des THM dans l'air, deux fois par an ;
- l'obligation de respecter la valeur de 100 µg/L recommandé par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour les teneurs en THM dans l'eau des bassins ;
- l'interdiction de réduire les apports d'eau neuve par rapport à ceux existant avant l'utilisation des déchlorationneurs UV, ceux-ci ne devant, en tout état de cause, jamais être inférieurs à la valeur réglementaire de 30 L par baigneur et par jour ;
- le maintien ou le cas échéant, l'augmentation du renouvellement de l'air par rapport à celui existant avant l'utilisation des dispositifs à rayonnements UV. »

3.1.2 Procédure d'autorisation des procédés de déchloration équipés de lampes à rayonnements UV

Conformément aux dispositions de l'article D.1332-3 du CSP, les produits et procédés permettant de satisfaire aux exigences de qualité des eaux de piscines ouvertes au public fixées à l'article D.1332-2 du CSP, font l'objet d'une autorisation d'utilisation de la part du ministère en charge de la santé, prise après avis de l'Agence. De plus, l'arrêté du 7 avril 1981 relatif aux dispositions techniques applicables aux piscines, modifié par l'arrêté du 18 janvier 2002 et par l'arrêté du 31 mars 2010, prévoit que cette procédure s'applique aux produits ou procédés utilisés pour la désinfection de l'eau des bassins et à ceux qui permettent la réduction de la concentration en chlore combiné (déchlorationneur) dans l'eau des bassins. Lorsque le produit ou le procédé est déjà autorisé dans un État membre de l'Union européenne (UE), une procédure simplifiée (dénommée « déclaration ») est prévue.

La composition du dossier de demande d'autorisation et celle du dossier simplifié de déclaration figurent en annexe de l'arrêté précité. Les informations demandées doivent permettre d'évaluer l'efficacité et l'innocuité du produit ou du procédé, en distinguant le cas des déchlorationneurs.

De plus, afin d'accompagner les demandeurs dans la constitution de leur dossier, l'Anses a publié en 2011 le « *Référentiel pour la constitution des dossiers de demande d'autorisation des produits et procédés de traitement des eaux de piscines* » (Anses, 2011). Il précise que le pétitionnaire doit

proposer pour toute demande d'autorisation d'un produit ou procédé de traitement des eaux de piscines « *un protocole d'essais permettant de réaliser une expérimentation en grandeur réelle dans une piscine à fréquentation variable* ».

Dans une démarche de sécurité sanitaire, visant à protéger tous les baigneurs fréquentant les piscines dans lesquelles un essai en vraie grandeur pourrait se dérouler, l'Anses a mentionné dans son référentiel que « *[le pétitionnaire] devra apporter la preuve de l'autorisation par le Comité de Protection des Personnes (CPP) et par l'autorité sanitaire compétente de la réalisation d'expérimentation en grandeur réelle dans une piscine fréquentée par le public* ».

3.1.3 Rôle des Comités de Protection des Personnes et recherche impliquant la personne humaine

A ce jour, la référence au CPP, tel que défini par l'Article L1121-4 du CSP relatif à la recherche biomédicale, est problématique.

Lors de la rédaction du « *Référentiel pour la constitution des dossiers de demande d'autorisation des produits et procédés de traitement (PPT) des eaux de piscines* » (Anses, juin 2011), les CPP avaient alors été identifiés comme les seules instances d'éthique reconnues par la réglementation française et susceptibles d'être sollicitées pour une évaluation *a priori* du risque sanitaire pour les baigneurs fréquentant une piscine dans laquelle un produit ou un procédé de traitement des eaux était testé en situation réelle.

Ce choix avait été motivé par la similitude de la démarche proposée pour les PPT des eaux de piscines (l'exposition d'individus à un PPT non encore autorisé) avec celle imposée réglementairement pour les essais thérapeutiques en recherche biomédicale (l'exposition d'individus à des médicaments avant leur autorisation de mise sur le marché (AMM)).

Suite à la publication de la Loi n° 2012-300 du 5 mars 2012, relative aux recherches impliquant la personne humaine (également dénommée « Loi Jardé »), le terme « recherche biomédicale » a été substitué par le terme « recherches impliquant la personne humaine », ce qui pourrait s'appliquer aux conditions d'exposition des baigneurs lors d'essais des PPT en vraie grandeur dans une piscine. Cependant, cette loi ne modifie pas l'alinéa 1 de l'actuel article 1121-1 du CSP : son champ d'application vise toujours les recherches pratiquées sur l'être humain en vue du développement des connaissances biologiques ou médicales.

Or, des essais en vraie grandeur pour vérifier l'efficacité ou l'innocuité d'un déchloramineur ne développent pas de connaissances biologiques ou médicales. Ceci pourrait donc signifier qu'il est toujours possible de mener des essais en grande réelle pour valider l'efficacité et l'innocuité des déchloramineurs dans des bassins en présence de baigneurs.

En outre l'entrée en vigueur de la « Loi Jardé » est subordonnée à l'entrée en vigueur de ses décrets d'application ; mais à ce jour aucun décret d'application en rapport avec cette loi n'a été publié. Par ailleurs, cette réglementation nationale (« Loi Jardé ») a été rendue partiellement caduque par la publication du Règlement (UE) n° 536/2014 du Parlement Européen et du Conseil du 16 avril 2014, relatif aux essais cliniques de médicaments à usage humain.

3.1.4 Perspectives

A ce jour, la recherche impliquant la personne humaine est très encadrée, mais le CSP ne donne aucune indication sur les précautions sanitaires à prendre et les conditions dans lesquelles les essais des PPT (« *situation en vraie grandeur* ») doivent être réalisés dans des piscines accueillant des baigneurs comprenant potentiellement des individus vulnérables (jeunes enfants, femmes enceintes, *etc.*). Seule la mention d'information obligatoire du public, par affichage à l'entrée de la piscine, est requise (Anses, 2011). Ce vide juridique amène donc à s'interroger sur la faisabilité des essais nécessaires pour l'autorisation des PPT des eaux de piscine, en vraie grandeur, dans des bassins accueillant des baigneurs pouvant inclure des personnes vulnérables (jeunes enfants, femmes enceintes, *etc.*). Les connaissances scientifiques actuelles ont révélé la formation de nombreux sous-produits liés à l'usage des différents produits et procédés de traitements des eaux de piscines, ainsi que les risques sanitaires associés à certains de ces sous-produits (chloramines, THM, *etc.*) (Florentin et *al.*, 2011 ; Villanueva et *al.*, 2012 ; Chowdhury et *al.*, 2014 ; Teo et *al.*, 2015).

Exposer volontairement des baigneurs à des PPT en cours de développement peut être considéré comme contraire aux principes de l'éthique développés en matière de santé publique. Cependant, prouver l'efficacité et l'innocuité des nouveaux PPT des eaux de piscines, dont les déchloramineurs UV, en se rapprochant le plus possible des situations d'usage est nécessaire.

Afin d'éviter l'exposition de baigneurs à des dispositifs encore mal maîtrisés et pouvant former des sous-produits de traitement pouvant induire des risques pour la santé humaine, la DGS dans sa lettre de saisine datant du 11 juin 2009 et relative à l'élaboration d'un protocole d'évaluation des procédés de traitement des eaux de piscines en vue de leur agrément par le ministère en charge de la santé avait préconisé de remplacer les essais en vraie grandeur dans des piscines accueillant du public, par des essais en bassin pilote. Dans ce type de bassin, les paramètres de température, de filtration de l'eau, d'aération des locaux pourraient être mieux maîtrisés et permettraient une évaluation homogène, en situation comparable, de l'efficacité et de l'innocuité des PPT proposés.

3.2 États membres de l'Union européenne (Hormis la France)

La revue des réglementations et normes européennes relatives à l'utilisation des déchloramineurs UV a été réalisée en juillet 2014 en s'appuyant sur le réseau Endware (réseau européen regroupant les représentants des États membres en charge de la réglementation des EDCH).

3.2.1 Règlementations et normes relatives à l'usage des déchloramineurs UV

L'utilisation de réacteurs équipés de lampes à rayonnements UV pour réduire la concentration en chlore combiné dans les eaux de piscine est autorisée en Allemagne, au Danemark et au Luxembourg.

L'Allemagne et le Luxembourg recommandent l'utilisation des lampes MP, équipées d'un filtre pour les $\lambda < 200$ nm. Les doses appliquées peuvent varier de 40 à 60 mJ.cm⁻² (DIN, 2012). Un autocontrôle du système d'irradiation doit être réalisé par le gestionnaire de l'établissement aquatique et le(s) réacteur(s) doi(ven)t être vérifié(s) et entretenu(s) annuellement par une société spécialisée. La réglementation danoise ne préconise pas spécifiquement l'utilisation d'un type de lampe ni une dose à appliquer (Ministère de l'environnement danois, 2013).

3.2.2 Règlementation relative aux sous-produits de désinfection dans les eaux de piscine

Peu de pays ont réglementé les concentrations des SPD dans l'eau des piscines. La revue de la bibliographie n'a pas permis de mettre en évidence de nouveaux seuils à respecter par rapport à ceux évoqués dans le rapport de l'Agence relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux piscines (Afsset, 2010). Les normes allemandes et suisses fixent des concentrations dans l'eau des piscines intérieures respectivement à 20 et 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en trihalométhanes totaux (THM4 = chloroforme, bromoforme, bromodichlorométhane, dichlorobromométhane). Le Royaume-Uni (Pool water treatment advisory group, 2009), la Finlande (FINLEX, 2002), le Danemark (Miljostyrelsen, 1988) et la région de Bruxelles imposent une valeur limite de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en THM4. La Belgique a fixé, pour sa part, une valeur limite à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le chloroforme.

Il n'existe pas à notre connaissance de norme ni de réglementation concernant les concentrations en THM4 ou en trichloramine dans l'air. L'Allemagne, le Luxembourg et le Danemark recommandent que la concentration en THM4 dans l'eau n'augmente pas lors du fonctionnement des déchloramineurs UV.

3.3 Autres pays

L'Australie autorise l'usage des procédés de déchloramination UV équipés de lampe moyenne pression sans recommander de valeur de dose à appliquer (Health Protection NSW, 2013).

Des concentrations maximales en chlore combiné dans l'eau des bassins ont été établies par plusieurs pays (Tableau II). Cependant aucun d'entre eux ne fixe une concentration maximale spécifique pour la trichloramine dans l'eau bien que l'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande un seuil limite de 0,5 mg.L^{-1} (OMS, 2006).

Tableau II : Seuil maximal en chlore combiné autorisé dans l'eau des piscines

Pays	Seuil limite en chlore combiné (mg.L^{-1})	Références
Australie	1,0	Health Protection NSW (2013)
Canada	1,5	IRSST (2015)
États-Unis		
Géorgie	0,2	http://dph.georgia.gov/sites/dph.georgia.gov/files/related_files/site_page/EnvHealthPoolsChapter511-3-5.pdf
Kentucky	0,2	http://www.lrc.state.ky.us/kar/902/010/120.htm
Pennsylvanie	0,2	Pennsylvania Department of Health and Bureau of Community Health Systems, 2008
Washington	50 % de la concentration en chlore libre. Cette dernière varie entre 1,5 et 3 mg.L^{-1} en fonction du bassin	http://www.doh.wa.gov/CommunityandEnvironment/WaterRecreation/RegulatedFacilities/RulesandGuidelines
Virginie de l'Ouest	0,5	http://apps.sos.wv.gov/adlaw/csr/readfile.aspx?DocId=8316&Format=PDF (consulté le 22/09/2015)
Wyoming	0,5	http://wyagric.state.wy.us/divisions/chs/pools (consulté le 22/09/2015)
Wisconsin	0,5 en bassin intérieur 0,8 en bassin extérieur	http://docs.legis.wisconsin.gov/code/admin_code/dhs/110/172.pdf

		(consulté le 22/09/2015)
Québec	0,5 en bassin intérieur 1 en bassin extérieur	IRSTT (2015)

Concernant les SPD, comme en Europe, les normes et réglementations concernent majoritairement les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH). En Australie, cependant, la limite en THM dans l'eau des piscines est fixée à $250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Health Protection NSW, 2013). Il n'existe pas de réglementation ni de normes concernant les concentrations en THM et en trichloramine dans l'air des piscines.

4 Formation des sous-produits de désinfection

La chloration des eaux de piscine engendre la formation de très nombreux SPD, résultant majoritairement de la réaction du chlore avec les molécules organiques et azotées apportées par les baigneurs, et à un moindre niveau avec celles de l'eau d'appoint (Kim *et al.*, 2002 ; Weisel *et al.*, 2009 ; Lakind *et al.* 2010 ; Kanan et Karanfil, 2011). À ce jour, plus de 100 SPD ont été identifiés dans les eaux de piscine (Zwiener *et al.*, 2007; Richardson *et al.*, 2010 ; Chowdhury *et al.*, 2014).

4.1 Sous-produits de désinfection détectés dans les eaux de piscine

Les principaux sous-produits de désinfection détectés dans les eaux de piscine appartiennent aux familles chimiques suivantes :

- chloramines (trichloramine (NCl_3), dichloramine (NHCl_2), monochloramine (NH_2Cl) et bromamines minérales ;
- chloramines et bromamines organiques ;
- trihalométhanes (THM) (THM4 : chloroforme, bromoforme, bromodichlorométhane, dibromochlorométhane) ;
- acides haloacétiques (HAA) (HAA-9 : acide chloroacétique (MCAA), acide bromoacétique, acide dichloroacétique (DCAA), acide dibromoacétique (DBAA), acide bromochloroacétique, acide bromodichloroacétique, acide dibromochloroacétique (DBCAA), acide trichloroacétique (TCAA), acide tribromoacétique) ;
- acides halogénés (dont acide 2,2-dichloropropanoïque) et diacides halogénés (dont l'acide cis-bromobutènedioïque) ;
- haloaldehydes (dont hydrate de chloral et hydrate de bromal) ;
- halonitriles (dichlororacétonitrile, bromochloroacétonitrile, dibromoacétonitrile, bromoacétonitrile, trichloroacétonitrile) ;
- halocétones (dont 1,1,1-trichloropropanone) ;
- halonitrométhanes (dont dibromonitrométhane) ;
- haloamides (dont dichloroacétamide, dibromoacétamide, dibromochloroacétamide) ;
- nitrosamines (dont la N-nitrosodiméthylamine (NDMA), la N-nitrosométhyléthylamine, la N-nitrosodiéthylamine, la N-nitrosodipropylamine, la N-nitrosodibutylamine, la N-nitrosopyrrolidine et la N-nitrosopipéridine) ;
- nitramines (N-nitrodiméthylamine (DMNA) et dichlorométhylamine) ;
- cyanogènes (dont chlorure de cyanogène (CNCl) et bromure de cyanogène (CNBr)).

Une liste exhaustive de ces molécules est consignée dans le rapport de l'Agence relatif à l'évaluation des risques sanitaires (ERS) liés aux piscines réglementées (Afsset, 2010) et dans celui relatif à l'ERS liés aux bains à remous (Anses, 2013). Ces rapports font également état des connaissances sur l'occurrence et la concentration des SPD rencontrés dans les eaux de piscine en France.

Depuis la parution de ces deux rapports, d'autres familles de SPD ont pu être identifiées dans les eaux de piscines, notamment les halobenzoquinones (dont la 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone) (Wang *et al.*, 2013), les halofuranones (Richardson *et al.*, 2012) et les halonitrophénols (Xiao *et al.*, 2012).

4.2 Précurseurs de la formation des sous-produits de désinfection

L'urine et la sueur constituent les principales sources d'apports en composés organiques et inorganiques azotés dans les piscines.

La quantité d'urine apportée par jour et par baigneur est ainsi estimée à des volumes compris entre 25 et 120 mL (Beech, 1980 ; Seux, 1988 ; Weng et Blatchley, 2011 ; Kanan et Karanfil, 2011 ; Afifi et Blatchley III, 2015) ; ces données sont corrélées aux mesures d'urée directement déterminées dans les bassins et pouvant atteindre 3 mg.L^{-1} (Abidi et al., 2001 ; Jäggli, 1995).

La quantité de sueur est quant à elle plus variable et dépend principalement de l'intensité des exercices physiques des baigneurs, de la température de l'eau, et des mesures d'hygiène prises avant l'entrée dans les bassins (Keuten et al., 2014). Beech (1980) a estimé les quantités émises comprises entre 0,1 et 1L sur une période de 2h tandis que Weng et Blatchley (2011) a estimé ces volumes compris entre 823 et 1760 mL par jour et par baigneur.

Les constituants de l'urine et de la sueur (Tableau III) sont majoritairement l'urée, les ions ammonium, le sodium et le potassium, la créatinine, l'acide citrique, l'acide urique, l'acide glucuronique, l'acide glutamique, l'acide aspartique et de nombreux acides aminés (arginine, glycine, histidine, etc.) (Anipsitakis et al., 2008; Kanan et Karanfil, 2011; Chowdhury et al., 2014).

Tableau III : Concentrations des principaux constituants de l'urine et de la sueur

	Concentration "typiques" (en mg.L^{-1})	
	Urine	Sueur
urée	10240 - 16700	680 - 1180
azote total (exprimée en N)	9300 - 1220	224 - 992
créatinine	640 - 1500	680 - 1180
ammonium (exprimé en N)	560 - 660	45 - 180
acides aminés	280	4,6 - 7
acide citrique	640	
acide hippurique	1140	
glycine	129	
histidine	119	
arginine	3	

(Source Chowdhury et al., 2014)

Les principaux constituants de l'urine et de la sueur ont été étudiés seuls ou en mélange et tous ont démontré leur réactivité vis-à-vis du chlore et leur capacité à former des SPD, à des concentrations plus ou moins élevées.

Kim et al. (2002) ont ainsi montré que les différents types de matières organiques d'origine humaine (MOH) étaient précurseurs dans des proportions différentes de la formation de plusieurs THM rencontrés dans les eaux de piscine. Ils ont particulièrement suivi la formation du chloroforme, du bromodichlorométhane, de l'hydrate de chloral (ou trichloracétaldéhyde monohydrate), du dichloroacétonitrile, et du 1,1,1-trichloropropanone en fonction du type de MOH considéré (cheveu, salive, peau, urine, lotion, mélange).

Hong et al. (2009) ont aussi testé le potentiel de formation de THM et de HAA à partir de 20 acides aminés. Le tryptophane, la tyrosine, l'histidine, la phénylalanine, la proline, l'acide aspartique et l'asparagine démontrent un fort potentiel à la formation de HAA (5,2 à 15,9 moles de Cl_2 /mole d'acide aminé), avec une production majoritaire d'acides trichloroacétique et dichloroacétique. Les acides aminés ont un faible potentiel de formation de THM (inférieur à $4,19 \mu\text{g}/\text{mg C}$), excepté le

tryptophane et la tyrosine (45,8 à 147 µg/mg C). Ces résultats confirment ceux de Li et Blatchley (2007) qui avaient également montré la production d'acide trichloroacétique à partir de créatinine, d'histidine, d'arginine et d'urée durant leur chloration.

Kanan et Karanfil (2011) ont également montré que les constituants de l'urée et de la sueur pouvaient conduire à la formation de THM, d'HAA et de chloropicrine (Tableau IV).

Tableau IV : Formation de sous-produits de désinfection à partir de constituants de l'urine

	Chlore libre disponible (mg.L ⁻¹)	CHCl ₃ (en µg.L ⁻¹)	Acide dichloroacétique (en µg.L ⁻¹)	Acide trichloroacétique (en µg.L ⁻¹)	Trichloronitrométhane (en µg.L ⁻¹)
urée	37	13	4	6	0,7
albumine	43	23	16	23	0,8
créatinine	37	12	2	4	0,7
acide citrique	45	307	173	8	0,8
acide hippurique	46	14	2	4	0,9
acide glucuronique	41	13	2	4	0,8
acide lactique	41	14	2	5	0
acide urique	39	15		4	80,8
histidine		1,55	32,5	14	<ld
acide aspartique		1,68	26,9	3,17	NM
glycine		ND	ND	ND	NM
lysine		1,09	3,52	0,52	NM

(pH = 7, T = 20 °C, C₀ = 1 mg.L⁻¹, [Cl₂]₀ = 50 mg .L⁻¹ ; temps de contact = 5 jours)

(Source Kanan et Karanfil, 2011)

4.3 Formation des chloramines

La vitesse de réaction de l'urée avec le chlore libre est lente ; cependant cette réaction représente la voie principale de formation de la di- et de la trichloramine dans les conditions standard de fonctionnement d'une piscine (figure 7) (Blatchley et Cheng, 2010 ; Schmalz et *al.*, 2011 ; Hansen et *al.*, 2012).

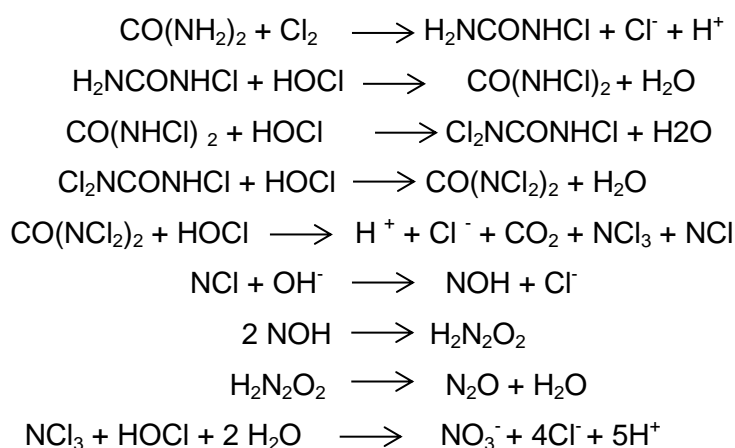


Figure 7 : Mécanisme de chloration de l'urée

(D'après Blatchley et Cheng, 2010)

L'ammonium, autre composé azoté majoritairement apporté par les baigneurs, réagit quant à lui rapidement avec le chlore pour former de la mono- et de la dichloramine (Figure 8) (De Laat et *al.*, 2011). La monochloramine (NH₂Cl) se forme tout d'abord pour une dose inférieure à 1 mole Cl₂ par mole de N_{ammoniacal}, puis la dichloramine (NHCl₂) est formée puis détruite par réaction avec la

monochloramine pour une dose comprise entre 1 et 1,5 mole Cl₂ par mole de N_{ammoniacal}, et enfin la trichloramine est formée pour une dose supérieure à 1,5 mole Cl₂ par mole de N_{ammoniacal}. La trichloramine formée à l'état de traces est relativement stable à pH neutre. Elle a ainsi tendance à s'accumuler la nuit à la surface des bassins (Weng et Blatchley, 2011) d'autant plus que le transfert eau/air est limité par l'absence de baigneurs dans l'eau.

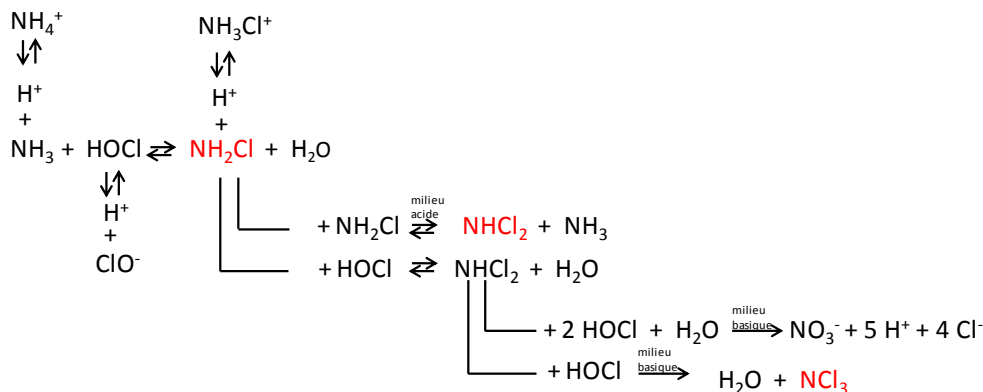


Figure 8: Mécanisme réactionnel du chlore avec l'azote ammoniacal et formation des chloramines

(Source Jafvert et Valentine, 1992)

Cependant l'urée et les ions ammonium ne sont pas les seuls précurseurs des chloramines. La créatinine est un précurseur « indirect » de la trichloramine (Solterman et al., 2014 ; Schmalz, 2011). Cette molécule réagit avec le chlore pour former de la N-chlorocréatinine (molécule II) et un dérivé hydroxylé de la N-chlorocréatinine (molécule III). Ces molécules sont ensuite hydrolysées, libérant notamment de l'urée (composé V) pouvant contribuer à la formation de la trichloramine (NCl₃) (Figure 9).

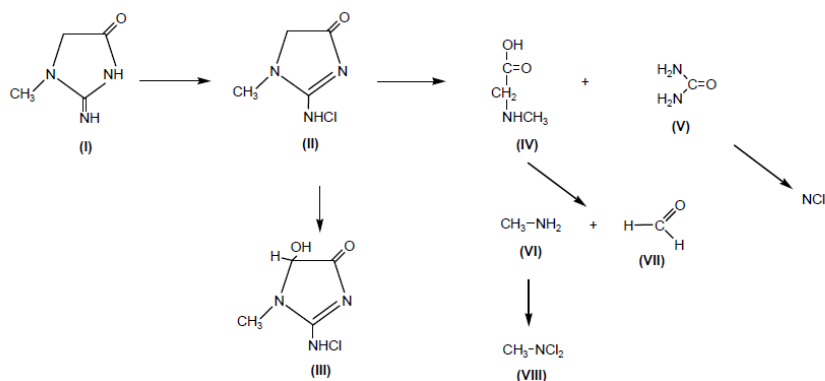
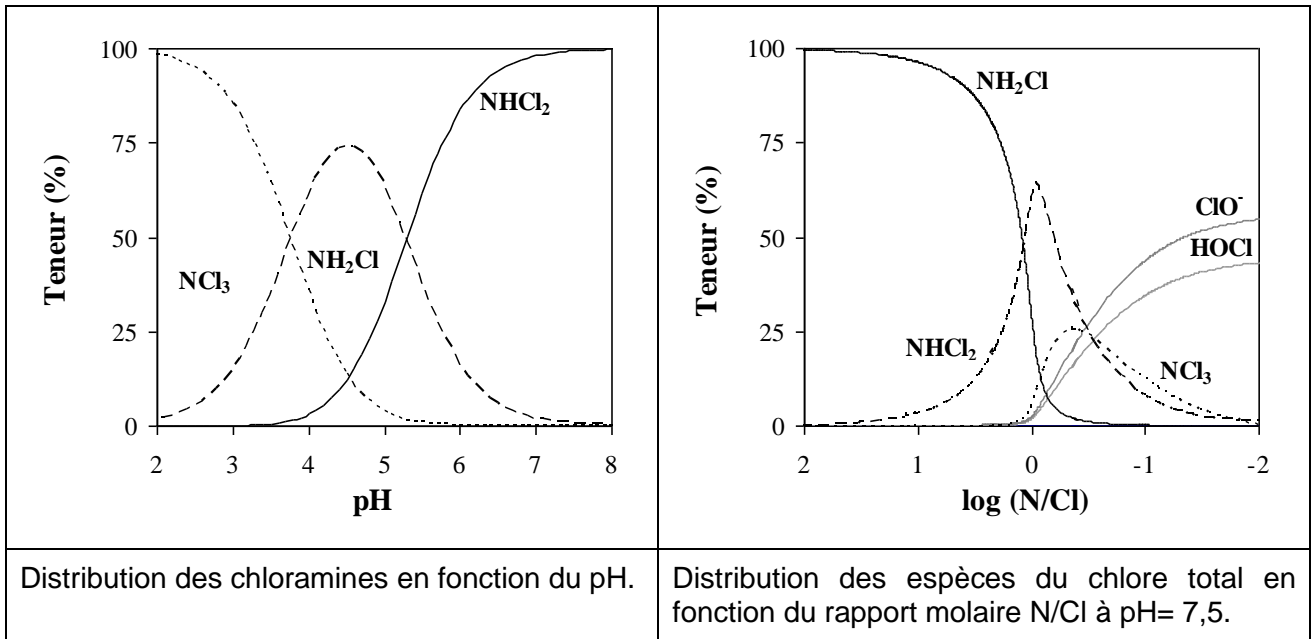


Figure 9: Mécanisme de la chloration de la créatinine

(Source Tachikawa et al., 2005)

Par ailleurs, Judd et Bollock (2003) et Schmalz et al. (2011) ont montré que la chloration d'autres constituants de l'urine et de la sueur comme le formamide, la lysine, l'asparagine, l'arginine, l'acétamide, l'acide glutamique, la sérine et la β-alanine conduisaient également à la formation de chloramines.

La production de la monochloramine (NH₂Cl), de la dichloramine (NHCl₂) et de la trichloramine (NCl₃) dépend fortement du pH, du ratio chlore/azote ammoniacal et, dans une moindre mesure, de la température et du temps de contact (figure 10) (Badsen, 2006 ; Blatchley et Cheng, 2010).



Distribution des chloramines en fonction du pH.

Distribution des espèces du chlore total en fonction du rapport molaire N/Cl à pH= 7,5.

Figure 10 : Distribution des espèces de chloramines en fonction du pH et de chlore total en fonction du rapport molaire N/Cl

(Source Cimetière, 2009)

Une fois formées, les chloramines minérales peuvent également interagir avec les MOH. Les réactivités de NH_2Cl et NHCl_2 sont nettement moindres que celles de l'acide hypochloreux (Tachikawa et al., 2005 ; Cimetière, 2009). En revanche, les constantes de vitesse de la trichloramine vis-à-vis de nombreux composés organiques modèles se révèlent comparables à celles du chlore (Figure 11) (Soltermann, 2014). Cette réactivité est toutefois à modérer, puisqu'en présence de baigneurs et donc en présence d'une agitation importante de l'eau des bassins, la trichloramine aura tendance à se volatiliser. La trichloramine est 300 fois plus volatile que la monochloramine (Florentin et al., 2011).

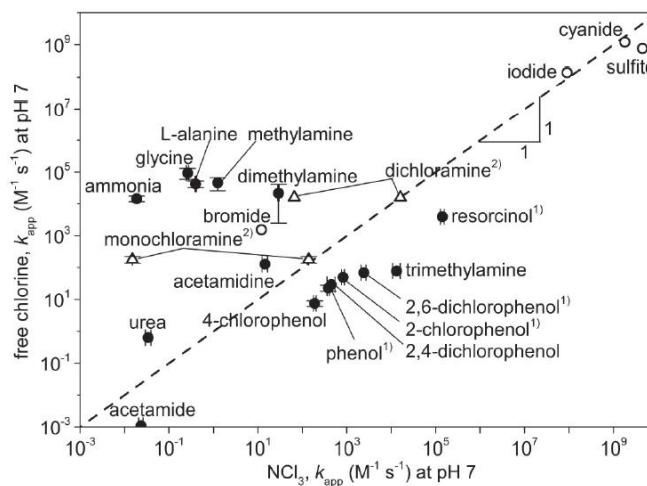


Figure 11 : Comparaison de la réactivité (constantes apparentes à pH = 7) du chlore et de la trichloramine avec différents composés modèles

(Source Soltermann, 2014)

4.4 Paramètres permettant de maîtriser la formation des chloramines et des autres sous-produits de désinfection

La formation des chloramines ainsi que celle des autres SPD sont directement liées à l'hygiène des baigneurs (Zwiener et al., 2007; Kim et al., 2011; Kanan et Karanfi, 2011). Des études démontrent qu'une douche savonnée pendant 60 secondes avant de pénétrer dans les bassins peut réduire de 60% la quantité de SPD formés par réduction de l'introduction de matière organique et azotée dans l'eau (Keltjens, 1987 ; Keuten et al., 2012). De même, la fréquentation et le type d'activités menées au sein des bassins peuvent modifier la concentration de sous-produits formés : une activité sportive intense va par exemple conduire à la libération accrue de sueur (et d'urine) (De Laat et al., 2008-2011 ; Weng et Blatchley, 2011; Keuten et al., 2014).

Le pH semble également jouer un rôle dans la formation des chloramines. En effet, Solterman et al. (2014) ont montré que lorsque le pH de l'eau de la piscine est mal contrôlé, et que sa valeur est faible par rapport aux valeurs réglementaires, la concentration en trichloramine a tendance à être élevée. Les analyses par spectrométrie de masse (membrane introduction mass spectrometry (MIMS)) montrent que dans ce cas, la dichloramine représente une part importante du chlore combiné.

La quantité des SPD dosés dans l'eau et dans l'air des bassins va également dépendre de la gestion des paramètres hydrauliques et aérauliques au sein des établissements (taux de recirculation de l'eau, taux de renouvellement de l'eau et de l'air, température de l'eau et de l'air) ainsi que des filières de traitement (Fantuzzi et al., 2001 ; Hsu et al., 2009 ; Dyck et al., 2011 ; Teo et al., 2015).

Points à retenir :

Les molécules azotées majoritairement présentes dans l'urine et la sueur sont à l'origine de la formation des chloramines minérales (monochloramine – NH_2Cl ; dichloramine – NHCl_2 et trichloramine – NCl_3). La concentration et la spéciation des chloramines dans l'eau et dans l'air des bassins dépendent essentiellement du pH, du rapport N/Cl ainsi que de la quantité de précurseurs introduits dans les bassins et de la gestion des paramètres de fonctionnement de l'établissement.

Bien que la monochloramine et la dichloramine possèdent un pouvoir oxydant, elles réagissent très lentement avec les précurseurs de SPD présents dans l'eau. Ces deux molécules sont par ailleurs instables en présence de chlore. Leur présence dans les eaux de piscine s'explique par l'apport continu de précurseurs.

La trichloramine présente un plus fort pouvoir oxydant et peut réagir avec de nombreuses substances organiques à des vitesses comparables à celles observées en chloration. Cependant cette molécule est très volatile, limitant ainsi sa réactivité dans l'eau.

5 Impact des rayonnements UV sur la composition chimique des eaux de piscine

L'irradiation UV d'eau de piscine conduit à des processus chimiques complexes impliquant de nombreuses réactions. Cette complexité tient au fait que l'irradiation UV a lieu dans une eau contenant à la fois du chlore, des molécules ou ions photosensibles (NCl_3 , THM bromés, nitrates, *etc.*) ou non photosensibles (chloroforme, chlorure de cyanogène, *etc.*). Pour comprendre les réactions susceptibles de se produire dans les eaux de piscine, quelques rappels sur les réactions photochimiques sont décrits ci-après.

5.1 Rappel sur les réactions photochimiques

La photochimie est l'étude des transformations induites par l'interaction du rayonnement électromagnétique UV et/ou visible (lumière) avec la matière (Figure 12). L'absorption du rayonnement peut induire la formation d'un état à plus haute énergie aussi appelé état excité (A-B)*. La molécule peut ensuite revenir à son état énergétique le plus stable (état fondamental, A-B) selon différents processus physiques ou subir des transformations telles que la rupture homolytique ou hétérolytique d'une liaison ou la perte d'un électron pour former une espèce radicalaire chargée. L'absorption d'une radiation lumineuse peut donc conduire à la dégradation de la molécule et à la formation de produits secondaires (aussi appelés photoproduits).

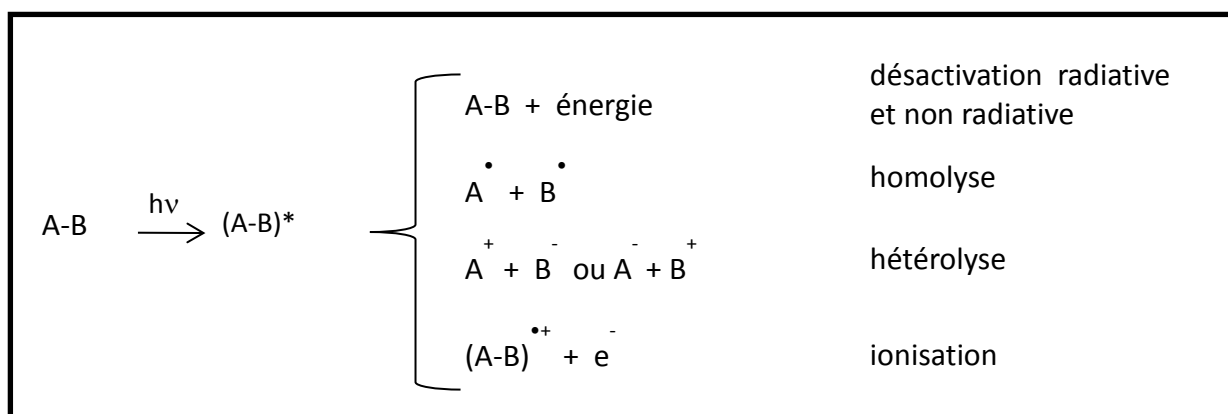


Figure 12 : Transformations induites par l'interaction du rayonnement électromagnétique (lumière) avec la matière

Deux types de transformations induites par la lumière peuvent se produire :

- une transformation directe (photolyse) : la molécule absorbe le rayonnement, induisant une rupture des liaisons chimiques ;
- une transformation indirecte par réaction avec d'autres espèces photogénérées dans le milieu. La lumière peut générer des espèces fortement oxydantes et de courte durée de vie telles que les radicaux par photolyse des précurseurs présents dans l'eau (ions nitrate, nitrites, chlorate, *etc.*). Ces radicaux peuvent réagir avec les molécules présentes dans l'eau et conduire à la formation de sous-produits qui présentent généralement un état d'oxydation plus important (produits d'oxydation).

5.2 Mécanismes d'action des rayonnements UV sur le chlore combiné

Plusieurs études ont montré que l'irradiation d'eaux de piscine à l'aide de lampes BP ou MP permet une réduction de 50 à 70 % de la concentration en chlore combiné selon les conditions

opératoires (Gérardin *et al.*, 2005 ; Cassan *et al.*, 2006 ; Kristensen *et al.*, 2009 ; Solterman *et al.*, 2014). Cependant, certaines de ces études n'ont pas mis en évidence une diminution significative de la concentration en trichloramine (Gérardin *et al.*, 2005 ; Cassan *et al.*, 2006). En effet, le paramètre « chlore combiné » est composé, outre des chloramines minérales, d'une grande diversité de composés dont la nature n'est pas clairement établie. En conséquence, ce paragraphe va traiter uniquement de l'effet des rayonnements UV sur les chloramines minérales (NH_2Cl , NHCl_2 et NCl_3). L'impact sur les chloramines organiques ne sera pas abordé car très peu documenté dans la littérature scientifique.

5.2.1 Domaines d'absorption dans l'ultra-violet des chloramines minérales

Les chloramines minérales absorbent les rayonnements UV dans le domaine de longueurs d'onde comprises entre 200 et 350 nm.

Le spectre d'absorption de la monochloramine présente une large bande d'absorption à $\lambda = 244$ nm (Figure 13a). Celui de la dichloramine possède deux bandes d'absorption : une bande intense vers $\lambda = 205$ nm et une seconde vers $\lambda = 294$ nm (Figure 13b). Le spectre d'absorption de la trichloramine est constitué d'une bande d'absorption très intense vers $\lambda = 205$ nm et deux faibles bandes vers $\lambda = 260$ nm et $\lambda = 337$ nm (Figure 14a). Par rapport aux deux autres chloramines, la trichloramine présente une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à 240-250 nm (Figure 14b).

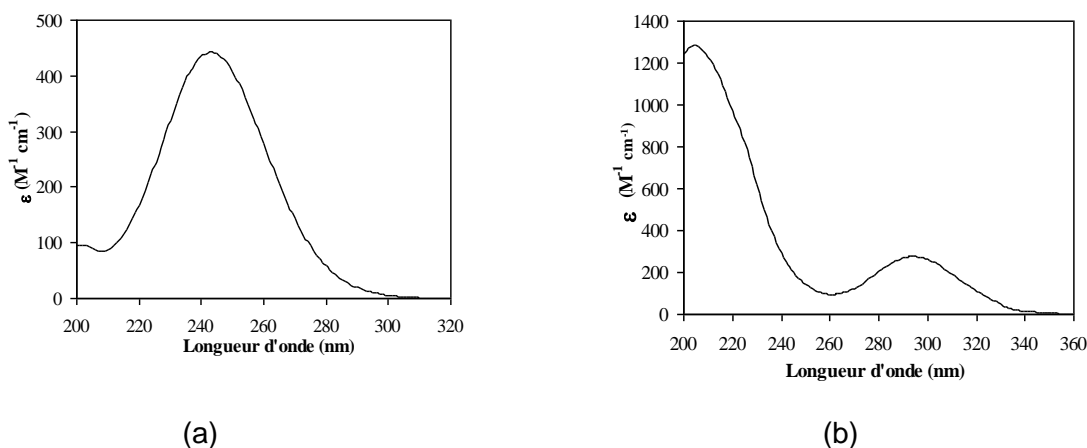


Figure 13 : Spectres d'absorption dans l'UV de la monochloramine (a) et de la dichloramine (b)

(Source Cimetière, 2009)

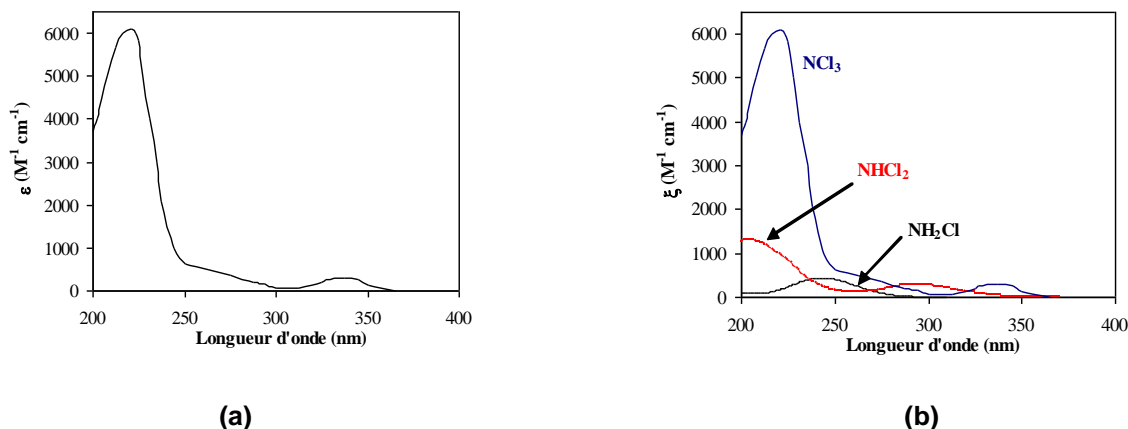


Figure 14 : Spectre d'absorption dans l'UV de la trichloramine (a) et comparaison des spectres des chloramines minérales (b)

(Source Soulard *et al.*, 1983).

5.2.2 Réactivité des chloramines minérales lors d'irradiation UV

Au regard des spectres d'absorption, les chloramines minérales sont susceptibles d'être excitées par irradiation UV. Pour chaque molécule, la réactivité est dépendante de la longueur d'onde spécifique d'absorption dans l'UV, mais aussi du coefficient d'extinction molaire (Tableau V). Par exemple, dans le cas des lampes MP, seulement 10 à 15 % du rayonnement sont émis dans la zone d'absorption des chloramines ($\lambda = 200$ à 280 nm) (De Laet, 2009).

Tableau V : Caractéristiques des spectres UV des différentes chloramines minérales

Composé	λ (nm)	ϵ (mol.L ⁻¹ cm ⁻¹)	Références
NH ₂ Cl	244	457	Soulard et al. (1983)
	243	445	Qiang et Adams (2004) Gray et al. (1978)
NHCl ₂	207	1700	Soulard et al. (1983)
	294	280	Soulard et al. (1983)
	294	276	Hand et Margerum (1983)
NCl ₃	221	6100	Soulard et al. (1983)
	337	285	Soulard et al. (1983)
	294	160	Hand et Margerum (1983)

Les mécanismes et les vitesses de photodécomposition des chloramines minérales, dans différents types d'eau (eau déminéralisée, eau brute, eau traitée, eau de piscine), ont pour l'instant fait l'objet d'un nombre très limité de publications. En outre, les résultats de ces études sont différents en fonction des conditions opératoires (conditions de laboratoire ou essais en grandeurs réelles).

● Cinétique de phototransformation des chloramines

La cinétique de phototransformation de la monochloramine dans plusieurs eaux (déminéralisée, brute et traitée) en présence de lampes BP et MP a été étudiée par Ormeci et al. (2005) en réacteur statique. Les résultats montrent que :

- la monochloramine est photolysée plus lentement que le chlore libre dans les eaux brutes et traitées quel que soit le type de lampe ;
- la vitesse de photolyse de NH₂Cl est plus rapide avec une lampe BP (254 nm) qu'avec une lampe MP ;
- des doses d'irradiation de l'ordre de 900 mJ.cm⁻² avec une lampe BP et 1500 mJ.cm⁻² avec une lampe MP permettent une diminution de 50 % de la concentration en monochloramine dans de l'eau ultrapure.

Les vitesses de photolyse des mono-, di- et tri- chloramines en eau ultrapure en fonction de la longueur d'onde d'irradiation ont été suivies par Li et Blatchley (2007 et 2009). Les résultats montrent que la trichloramine est photolysée plus rapidement que la mono et la dichloramine à toutes les longueurs d'onde testées (222, 254 et 282 nm). Par ailleurs, les vitesses de photolyse des di- et tri- chloramines sont plus rapides à $\lambda = 222$ nm qu'à $\lambda = 254$ nm. Les résultats de ces études indiquent également que des doses UV de l'ordre de 700 mJ.cm⁻² sont nécessaires pour obtenir 50 % de décomposition en NH₂Cl et en NHCl₂ à $\lambda = 254$ nm et de l'ordre de 250 mJ.cm⁻² pour NCl₃. Ces résultats sont cependant à considérer avec précaution car ces études ont été

effectuées à pH neutre, domaine où les chloramines (et en particulier la dichloramine) sont chimiquement peu stables (autodécomposition). Il est par conséquent assez difficile de réaliser des expériences à ce pH car des réactions d'hydrolyse peuvent participer à la décomposition des chloramines.

Solterman et *al.* (2014) ont montré que l'irradiation d'eau de piscine par des lampes BP à des doses UV variant entre 60 et 100 mJ. cm⁻² ou par des lampes MP à des doses UV de 120 à 200 mJ.cm⁻² ne modifiaient que très peu les concentrations en mono- et di- chloramines, alors que celle de la trichloramine diminuait de 20 à 50 % en un seul passage. Ces résultats sont cependant à confirmer car la variation de la concentration en trichloramine a été étudiée durant la période nocturne sans baigneur.

● Rendements quantiques de photodécomposition et d'élimination des chloramines

Les rendements quantiques de photodécomposition de la monochloramine (NH₂Cl) et de la dichloramine (NHCl₂) ont été calculés en laboratoire en réacteur discontinu avec une lampe BP, avec des solutions préparées dans l'eau ultrapure à des pH compris entre 7,5 et 11 pour NH₂Cl et à pH=4 pour NH₂Cl (Boudiaf, 2005 ; Jean-Luc, 2007 ; De Laat et *al.*, 2008-2011). Ils sont respectivement de $\Phi_{254nm} = 0,28 \pm 0,03$ pour la monochloramine et à $\Phi_{254nm} = 0,82 \pm 0,08$ pour la dichloramine.

Les rendements d'élimination des chloramines attendus pour une dose UV égale à 40 mJ.cm⁻² ainsi les doses UV nécessaires pour obtenir un rendement d'élimination de 50 % ont pu être estimés (Tableau VI) (Jean-Luc, 2007).

Tableau VI : Estimation des rendements d'élimination des chloramines en présence d'oxygène dissous en fonction de la dose UV

Composé	ϵ à 253,7 nm (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Φ à 253,7 nm	Rdt pour D = 400 J.m ⁻²	Dose pour un Rdt de 50% (J.m ⁻²)
Monochloramine (NH ₂ Cl)	371	0,28 ± 0,03	4,0 %	6750
Dichloramine (NHCl ₂)	118	0,82 ± 0,08	3,3 %	8250

(Sources Jean-Luc, 2007 ; De Laat, 2010)

Ces valeurs confirment les résultats obtenus par Ormeci (2005) et indiquent que NH₂Cl et NHCl₂ sont difficilement dégradés sous irradiation UV à $\lambda = 254$ nm dans l'eau ultrapure.

Dans une étude similaire, Li et Blatchley (2009) ont trouvé des valeurs de rendement quantique à $\lambda = 254$ nm égales à environ le double de celles obtenues par De Laat et *al.* (2010). Les plus fortes valeurs obtenues par Li et Blatchley (2009) ont été expliquées par De Laat et *al.* (2010) par une erreur de Li et Blatchley dans le calcul du flux photonique, par une contribution des réactions d'hydrolyse à la dégradation des chloramines, et par la non-prise en compte de la teneur en oxygène dissous sur les vitesses de réaction.

● Mécanismes d'action des rayonnements UV sur les chloramines

D'un point de vue mécanistique, les rayonnements UV peuvent réagir sur les chloramines soit par photolyse directe des chloramines par rupture des liaisons Cl-N soit du chlore et/ou des autres composés halogénés présents dans l'eau (Hanovia LTD, 2009).

La photolyse directe des chloramines conduit à la formation de plusieurs espèces radicalaires azotées comme les radicaux aminyl, nitrite et peroxy-nitrite qui peuvent être des espèces intermédiaires dans la formation des N-nitrosamines (Lobatchev et Rudakov, 2006 ; Li et Blatchley 2009 ; De Laat et *al.*, 2010).

De Laat et *al.* (2010) ont montré que le mécanisme de photolyse de NH_2Cl passe par la formation de radicaux $\cdot\text{NH}_2$ et d'atomes de chlore (Figure 15). Les réactions de l'oxygène dissous avec $\cdot\text{NH}_2$ expliquent d'une part, la formation d'ions nitrite, et d'autre part, la plus faible vitesse de photodécomposition de NH_2Cl . Dans le cas de la déchloramination UV des eaux de piscine, les ions nitrite formés lors de la photolyse de NH_2Cl seraient très rapidement oxydés en nitrates par le chlore libre (Lahoutifard et *al.*, 2003).

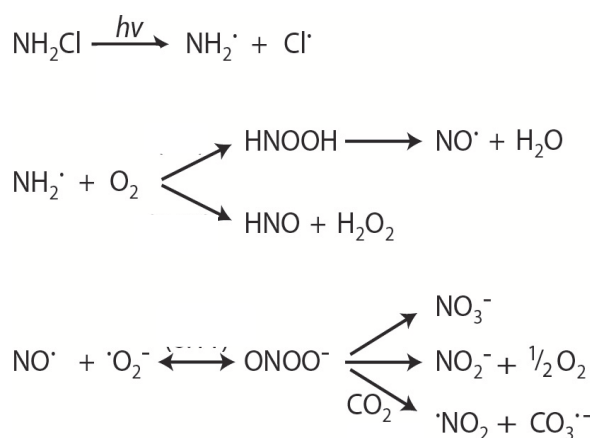


Figure 15 : Mécanisme de photolyse directe de la monochloramine

(Source Solterman, 2015)

La photolyse de la dichloramine conduirait à la formation du radical $\text{NHCl}\cdot$ qui serait beaucoup moins réactif vis-à-vis de l'oxygène dissous (O_2) et réagirait avec les ions ammonium (NH_4^+) pour donner majoritairement de l'azote (N_2) (Jean-Luc, 2007).

Solterman et *al.* (2014) ont montré que les radicaux hydroxyles interviennent dans le mécanisme réactionnel de photodégradation de la trichloramine. En effet l'ajout de pièges à radicaux hydroxyles (tels que le terbutanol) ou de compétiteurs (tels que le chlore libre (HOCl)), inhibe la photolyse d'une solution de trichloramine.

Li et Blatchley (2009) ont montré que la photolyse des chloramines à $\lambda = 254$ nm conduit à la formation de produits tels que les ions nitrate, les ions nitrite, le protoxyde d'azote et l'ammonium. Les mécanismes de transformation sont initiés par une rupture de la liaison N-Cl conduisant à la formation de radicaux $\text{Cl}\cdot$ et $\cdot\text{NH}_2$ (dans le cas des monochloramines) suivie par réaction du $\cdot\text{NH}_2$ avec l'oxygène.

● Impact des paramètres d'exploitation des piscines sur la photodécomposition des chloramines par rayonnements UV

Les paramètres d'exploitation des piscines peuvent influencer les vitesses de décomposition des chloramines. En effet, Solterman et *al.* (2014) ont montré que la photodégradation de la

trichloramine par des lampes MP est plus importante dans les bassins de petite taille où la recirculation de l'eau est rapide (moins d'une heure), que dans les bassins de plus grande taille. Un renouvellement de l'eau important serait donc nécessaire pour diminuer la concentration en trichloramine. Dans le cas contraire, les essais ont montré que la concentration atteignait une valeur « plateau » proche de celle qui pourrait être obtenue sans traitement UV. Par ailleurs, l'effet des irradiations semble cumulatif sur plusieurs jours. Ces résultats suggèrent que la vitesse de formation de la trichloramine serait élevée et que l'utilisation de traitement UV (lampes MP) n'affecterait que très faiblement la concentration en trichloramine dans l'eau des bassins dont le temps de recirculation est de plusieurs heures.

Points à retenir :

Les spectres d'absorption des chloramines minérales dans le domaine des rayonnements UV indiquent que ces molécules sont susceptibles d'être photolysées. Cependant la revue de la littérature montre que les doses à appliquer, en laboratoire, pour obtenir une réduction significative de ces molécules sont importantes (plusieurs centaines de mJ.cm^{-2}) et que l'efficacité de la photolyse dépend de la composition de l'eau. En conditions réelles, la dose appliquée lors d'un passage dans un déchloramineur UV classique ($30\text{-}60 \text{ mJ.cm}^{-2}$) s'avère clairement insuffisante pour dégrader ces molécules. Cependant, l'eau des bassins étant continuellement recirculée la dose UV cumulée journalière (300 mJ.cm^{-2}) permettrait d'envisager la photodécomposition de la mono- et de la dichloramine. Néanmoins, les photoproduits issus de la photolyse des chloramines peuvent eux-mêmes favoriser la formation de trichloramine. Enfin, les paramètres de fonctionnement de la piscine peuvent affecter les performances des déchloramineurs UV.

5.3 Influence des UV sur les ions nitrate

La concentration moyenne en ions nitrate (NO_3^-) dans les eaux chlorées de 101 bassins (non représentatif de la situation française) a été estimée à $8,6 \text{ mg.L}^{-1}$, tandis que la concentration moyenne en nitrates dans l'eau d'appoint de ces piscines est inférieure à $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (Beech et al., 1980). Les ions nitrate contenus dans les eaux de piscine proviennent de l'oxydation de la matière azotée apportée par les baigneurs (cheveux, sueur, urine) ou de la nitratisation des biofilms (Goeres et al., 2004). Ils peuvent également être formés lors de la photolyse de la monochloramine.

Les ions nitrate et nitrite absorbent fortement les rayonnements UV à des $\lambda < 230 \text{ nm}$, c'est-à-dire à des longueurs d'onde émises par les lampes MP et n'absorbent que très faiblement aux longueurs d'onde d'émission des lampes BP ($\epsilon_{253,7 \text{ nm}} < 15 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour NO_2^- et NO_3^-) (Figure 16).

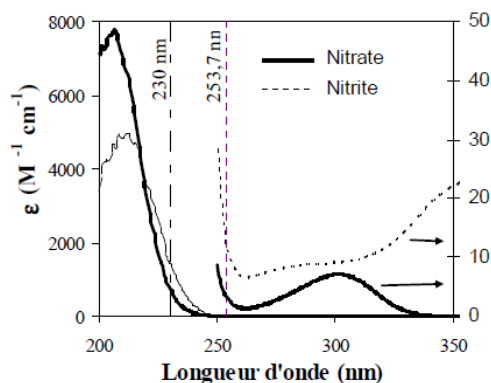
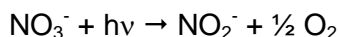


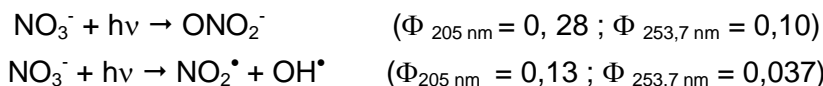
Figure 16 : Spectre d'absorption UV/Visible des ions nitrate et nitrite

(Source De Laat et al., 2008-2011)

Pour des $\lambda < 280$ nm, la photolyse des ions nitrate conduit à la formation d'ions nitrite et d'oxygène (Mack et Bolton, 1999).

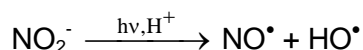


Pour ces mêmes longueurs d'ondes, il est également observé une photoisomérisation de l'ion nitrate en ion peroxy-nitrite (ONOO⁻/ ONOOH) ainsi que la formation des radicaux NO₂[•] et HO[•] (Goldstein et Rabani, 2007).



Pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 280 nm, les rendements quantiques de ces deux réactions diminuent d'une manière significative lorsque la longueur d'onde diminue (Goldstein et Rabani, 2007).

Les ions nitrite formés lors de la photolyse des ions nitrate peuvent être photolysés à leur tour pour donner de l'oxyde d'azote (NO[•]) et des radicaux hydroxyles (Mack et Bolton, 1999) :



Ces produits primaires initient des réactions de propagation similaires à celles se déroulant lors de la photolyse des ions nitrate. En effet, en présence de composés organiques, plusieurs types de réactions secondaires sont susceptibles de se dérouler :

- réactions des radicaux hydroxyles avec les composés organiques et minéraux présents dans l'eau ;
- réactions de photonitrosation ou/et de photonitration faisant intervenir des intermédiaires réactionnels azotés sur les composés organiques ;
- réactions de nitrosation ou/et de nitration de composés organiques faisant intervenir les ions nitrite et un oxydant comme le chlore et les chloramines.

L'irradiation UV de solutions de molécules organiques en présence d'ions nitrate ou nitrite peut conduire à la formation de dérivés nitrosés et nitrés (Machado et Boule, 1995 ; Lee et Yoon, 2007 ; Vione et al., 2007).

La présence d'ions nitrite peut conduire à la formation de composés azotés lors de l'oxydation de composés organiques non azotés à l'obscurité. Thibaud et al. (1987) montrent que la chloration de composés phénoliques en présence d'ions nitrite conduit à la formation de nitrophénols et de chloropicrine.

Choi et Valentine (2003) et Walse et Mitch (2008) ont montré que la chloration d'eaux en présence d'ions nitrite favorise la formation de dérivés nitrosés comme la N-nitrosodiméthylamine (NDMA). Dans le cas d'eaux de piscine, Walse et Mitch (2008) montrent ainsi une corrélation entre les concentrations en NDMA et en N-nitrodiméthylamine (DMA) avec de faibles concentrations en ions nitrite. Il convient également de souligner que la nitrosation de la DMA n'est pas l'unique mécanisme de formation de la NDMA. Ce SPD peut également être formé par les réactions entre la mono- et la dichloramine avec la DMA (Schreiber et Mitch, 2006 ; Schreiber et Mitch, 2007) (figure 17).

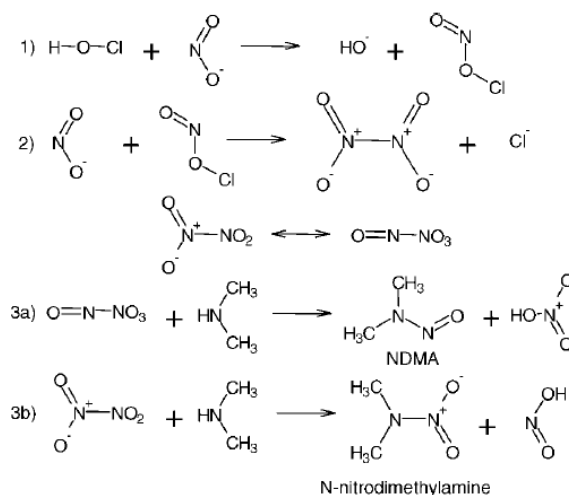


Figure 17 : Mécanisme de formation de la NDMA par nitrosation de la DMA

(Source Walse et Mitch, 2008)

Points à retenir :

Les mécanismes conduisant à des réactions de nitrosation et de nitration en milieu aqueux, en absence ou en présence de rayonnements UV, ainsi que les conditions expérimentales favorisant ces réactions (pH, oxygène dissous, etc.), sont encore assez mal connus. Les données bibliographiques indiquent que les conditions qui conduisent à la libération *in situ* d'ions nitrite peuvent conduire à la formation de sous-produits nitrés et nitrosés. Ces ions nitrite peuvent être formés lors de l'irradiation UV de nitrates principalement à des $\lambda < 240$ nm ou lors de la photolyse de la monochloramine en présence d'oxygène dissous.

Compte tenu des concentrations en ions nitrate dans les eaux de piscine et de la forte absorption dans le domaine des UV de ces ions pour des $\lambda < 220$ nm, il convient d'équiper les déchloramineurs UV MP de gaines de quartz permettant d'éliminer cette gamme de rayonnements. En effet, les lampes UV-MP non équipées de gaines de quartz éliminant les longueurs d'ondes inférieures à 220 nm peuvent conduire à la photolyse des ions nitrate et engendrer la formation de composés potentiellement toxiques comme la NDMA.

5.4 Photolyse des sous-produits de désinfection jugés prioritaires et des autres substances présentes dans les eaux de piscine

L'Agence, dans ses avis précédents (Afsset, 2010 ; Anses, 2013), avait retenu une liste de SPD jugés prioritaires dans l'évaluation des risques sanitaires liés aux piscines. Ces molécules ont été sélectionnées sur la base de leurs propriétés physico-chimiques, leurs concentrations dans l'eau et/ou dans l'air, ainsi que leurs effets potentiellement néfastes sur la santé des baigneurs et du personnel des établissements aquatiques (Tableau VII) :

- les trihalométhanes et plus particulièrement le chloroforme (espèce majoritaire) ;
- les acides haloacétiques et particulièrement les MCAA, DCAA, TCAA, MBAA et DBAA ;
- les ions bromate ;
- l'hydrate de chloral ;
- les nitrosamines et plus particulièrement la NDMA.

Tableau VII : Valeurs toxicologiques de référence retenues pour l'évaluation des risques liés aux dangers physico-chimiques dans les eaux de piscines

Molécules ou ions	Voie d'exposition	Effet critique	Seuil de dose	Valeur de référence
Chloroforme	respiratoire	Prolifération cellulaire dans les tubules rénaux proximaux	oui	0,063 mg.m ⁻³
	orale	Hépatotoxicité	oui	0,01 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹
MCAA	orale	Modification du poids des organes	oui	0,0117 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹
DBAA	orale	Altérations de la spermiogénèse	oui	0,030 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹
DCAA	orale	Adénomes et carcinomes hépatocellulaires	non	0,015 (mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹) ⁻¹
DCAA	orale	Diminution des spermatozoïdes	oui	0,84 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹
DCAA	orale	Malformations cardiaques	oui	0,26 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹
TCAA	orale	Modification du poids corporel et augmentation des enzymes hépatiques	oui	0,0325 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹
TCAA	orale	Malformations cardiaques	oui	0,30 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹
Bromate	orale	Tumeurs rénales	non	0,7 (mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹) ⁻¹
NDMA	orale	Cancer du foie	non	51 (mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹) ⁻¹

(Source Afsset, 2010)

Ces mêmes molécules ou ions ont été retenues pour évaluer l'impact de l'utilisation des déchloraminateurs UV. L'Agence a également porté une attention particulière à l'impact des irradiations UV sur la concentration en chlorure de cyanogène dans l'eau. Ce SPD, irritant pour les yeux et la peau, est toxique par inhalation (NIOSH, 2005). L'Occupational Safety & Health Administration (OSHA) et le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) des États-Unis proposent une valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) pour cette molécule de 0,3 mg.L⁻¹ pour la phase aqueuse et de 0,75 mg.m⁻³ pour la phase gazeuse.

Les données bibliographiques sur la photolyse des SPD jugés prioritaires par le GT sont peu nombreuses. Les éléments principaux sont regroupés ci-après.

5.4.1 Influence des rayonnements UV sur les trihalométhanes

Les THM constituent la famille des SPD la plus analysée dans les eaux de piscine. Le chloroforme n'absorbe pas dans le domaine des longueurs d'ondes UV et ne peut donc pas être photolysé par voie directe sous irradiation UV (Nicole et al., 1991 ; De Laat, 2009) contrairement aux THM bromés (CHBrCl₂, CHBr₂Cl et CHBr₃) qui absorbent dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, avec un pic à λ= 220 nm (Figure 18).

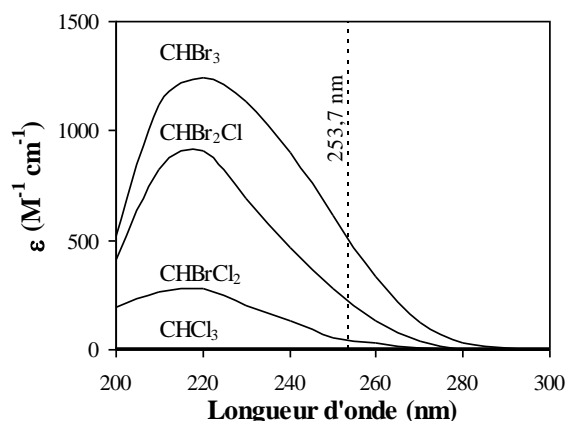


Figure 18 : Spectres d'absorption de quatre THM dans le domaine UV/Visible

(Source Nicole *et al.*, 1991)

Nicole *et al.* (1991) ont calculé à $\lambda = 254$ nm les rendements quantiques de photolyse des trois THM bromés (CHBrCl_2 , CHBr_2Cl et CHBr_3) : ces trois composés présentent des rendements quantiques identiques et égaux à $0,43 \pm 0,01$. Les doses d'irradiation nécessaires pour obtenir un rendement d'élimination de 50 % des THM bromés avec une lampe BP à $\lambda = 254$ nm varient entre 380 et 4550 mJ.cm^{-2} (Tableau VIII).

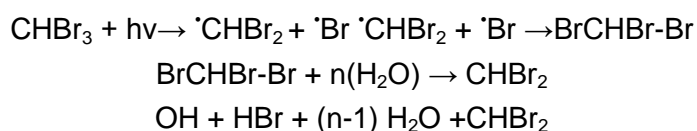
Tableau VIII : Coefficients d'absorption molaires, rendements quantiques de photolyse de THM et doses UV pour un rendement de leur élimination de 50 %

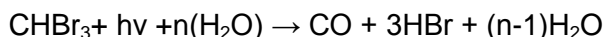
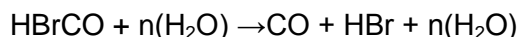
Composé	ϵ à 220 nm ($\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	ϵ à 254nm ($\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Φ à 254 nm	Dose UV à 254 nm (mJ.cm^{-2})
CHCl_3	-	< 0,1	0	
CHBrCl_2	276	42,3	$0,43 \pm 0,01$	4550
CHBr_2Cl	902	228,5	$0,43 \pm 0,01$	870
CHBr_3	1263	519	$0,43 \pm 0,01$	380

(Source Nicole *et al.*, 1991)

Plusieurs études ont montré que les vitesses de photodécomposition des THM bromés sont supérieures à celles du chloroforme lors de l'irradiation avec des lampes MP (Chen *et al.*, 2010 ; De Laat *et al.*, 2009 ; Lekkas et Nikolaou, 2004). Hansen *et al.* (2013) ont mis en évidence que les vitesses de photodécomposition des THM bromés augmentent avec le nombre d'atomes de brome. Les auteurs mesurent une constante de vitesse de décomposition du bromoforme de $0,390 \text{ min}^{-1}$ et de $0,020 \text{ min}^{-1}$ pour le chloroforme.

À notre connaissance, seul le mécanisme de photolyse du bromoforme a été proposé à ce jour (Jo, 2008) :





5.4.2 Influence des rayonnements UV sur les acides haloacétiques

Les acides haloacétiques (HAA) constituent la famille de SPD la plus représentée en termes de concentrations dans les eaux de piscine. Ils représentent 25 à 30 % des organohalogénés adsorbables (AOX) (Brunet et *al.*, 2010). Leurs fortes concentrations dans l'eau des bassins peuvent s'expliquer par leur faible volatilité, se traduisant par une tendance à s'accumuler (Kanan et Karanfil, 2011). Par ailleurs, les HAA sont des sous-produits finaux de chloration de certains composés organiques (De Laat, 2008 - 2011).

Le MCAA, le DCAA, le TCAA, le MBAA ainsi que l'acide DBAA sont les composés le plus fréquemment détectés dans les eaux de piscine (Legay et *al.*, 2010).

Li et *al.* (2012) montrent que la photolyse directe à $\lambda = 254$ nm de l'acide monochloroacétique (MCAA) dans l'eau ultra-pure est très faible (moins de 1%) malgré des doses UV élevées (5643 mJ.cm⁻²). Wang et *al.*, (2009) montrent également que la photolyse directe ne permet pas de dégrader efficacement les acides di- et tri-chloroacétiques à $\lambda = 254$ nm alors que Wu et *al.* (2001) observent une dégradation de l'acide trichloroacétique mais uniquement à pH acide. À noter que les doses UV appliquées dans ces deux articles ne sont pas précisées. Spangenberg et *al.* (1996) suggèrent que les sous-produits formés lors de la photolyse du TCAA, sont l'acide chlorhydrique, le dioxyde de carbone et le chloroforme.

Il ressort donc de la lecture de ces différents articles que les acides mono-, di- et trichloroacétique ne peuvent pas être éliminés lors de l'utilisation de lampes BP, dans les conditions physico-chimiques rencontrées dans les piscines.

A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée pour étudier la photolyse directe avec une lampe MP des différentes acides haloacétiques.

5.4.3 Influence des rayonnements UV sur la nitrosodiméthylamine

Les composés de la famille des *N*-nitrosamines présentent des propriétés toxiques (Radomski et *al.*, 1978 ; Fishbein, 1979 ; Patterson et *al.*, 2012 ; Anses, 2012). Leurs concentrations dans les eaux de piscine sont plus élevées que dans les EDCH en raison de la présence des précurseurs azotés à des concentrations beaucoup plus importantes (Walse et Mitch, 2008 ; Kim et Han, 2011).

La *N*-nitrosodiméthylamine (NDMA), molécule principale de cette famille, présente une bande maximale d'absorption intense à $\lambda = 228$ nm ($\epsilon \approx 7400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une bande de plus faible intensité à $\lambda = 254$ nm ($\epsilon \approx 109 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Lee et *al.*, 2005). L'irradiation d'une solution de NDMA avec une lampe MP conduit à la formation de diméthylamine et d'ions nitrite (Stefan et Bolton, 2002). Des doses UV de l'ordre de 510 mJ.cm⁻² permettent d'obtenir un rendement d'élimination de la NDMA de 90 %. La vitesse de photolyse de cette molécule est dépendante du pH. Stefan et Bolton (2002) observent, dans des conditions de laboratoire, que la vitesse de photolyse est plus rapide à pH = 3 qu'à pH = 7 et suggèrent que ces différences sont liées à la modification du rendement quantique de photolyse entre ces deux valeurs de pH.

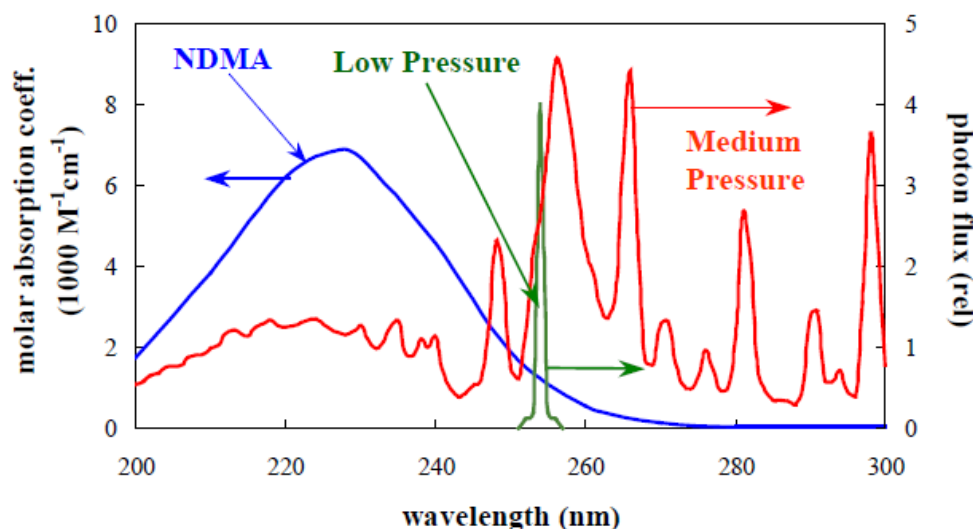
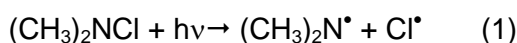


Figure 19 : Spectre d'absorption de la NDMA dans le domaine de λ de 200 à 300 nm

(Source Bolton, 2001)

La photolyse de la NDMA présente la particularité de conduire à la formation de photoproduits (DMA et NO_2^-) précurseurs de sa formation (Stefan et Bolton, 2002 ; Lee et Choi 2005). Cependant cette réaction semble négligeable (Sharpless et Linden, 2003 ; Xu et *al.*, 2009). La quantité de NDMA formée dépend largement de la dose UV appliquée avec un maximum de formation pour des doses comprises entre 350 et 700 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. À des doses plus importantes le phénomène de photolyse directe de la NDMA surpasse la formation de NDMA (Soltermann et *al.*, 2013).

Soltermann et *al.* (2013) ont également montré que l'utilisation des rayonnements UV dans les eaux de piscine peut conduire à favoriser la formation de la NDMA. En effet, ils observent la formation de NDMA lors de la photolyse de solutions contenant à la fois de la monochloramine et de la chlorodiméthylamine, deux composés communément observés dans les eaux de piscine. Le mécanisme de formation suggéré implique la photolyse des chloramines organiques (1) conduisant à la formation du radical animyl et à la formation du radical NO^\bullet par photolyse de NH_2Cl ou des ions nitrates (formules ci-après). Ces deux espèces réagissent pour former la NDMA (2)



Ainsi l'utilisation de déchloramineurs UV ne constitue pas une stratégie efficace pour limiter la concentration en NDMA dans les piscines. De plus dans certaines conditions, l'utilisation de déchloramineurs UV pourrait même favoriser sa formation.

5.4.4 Influence des rayonnements UV sur les ions bromate

Les ions bromate détectés dans les eaux de piscine sont des impuretés provenant des solutions d'ions hypochlorite utilisées pour désinfecter l'eau et ne respectant pas la norme de pureté (Garcia-Villanova et *al.*, 2010). Ils sont classés 2B par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) pour leurs propriétés cancérogènes et mutagènes (CIRC, 1999).

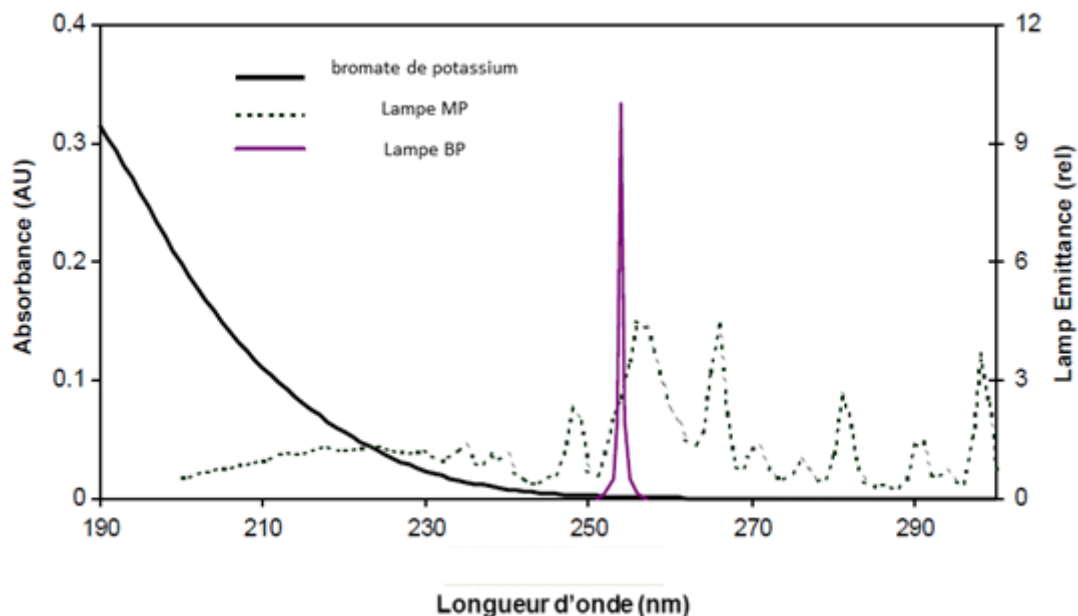


Figure 20 : Spectre d'absorption des ions bromate et spectres d'émissions des lampes BP et MP dans la gamme de λ de 190 à 300 nm

(Source Bolton, 2003)

Malgré leur faible absorption (figure 20), plusieurs auteurs ont montré l'efficacité des lampes BP dans la décomposition des ions bromate (Phillip *et al.*, 2007 ; Siddiqui *et al.*, 1994 a et b ; Mills *et al.*, 1996).

Une étude réalisée sur différents EDCH, montre que la photodécomposition des ions bromate avec une lampe MP nécessite des doses UV supérieures à 400 mJ.cm^{-2} (Peldszus, 2004).

5.4.5 Influence des rayonnements UV sur l'hydrate de chloral

L'hydrate de chloral est un composé résultant de la réaction du chlore avec la matière organique présente dans l'eau des bassins. La nature de ses précurseurs fait encore l'objet d'études et de nombreuses incertitudes. Toutefois, une faible corrélation est observée avec la concentration en MOH. Par ailleurs, il est connu que sa concentration augmente avec la valeur de carbone organique total (COT) mesurée dans les bassins (Freyfer, 2012 ; Cimetière et De Laat, 2014).

L'hydrate de chloral représente une fraction importante des AOX dans les eaux de piscine : 7 à 10 % ont été détectés dans des piscines coréennes (Lee *et al.*, 2010) ou 15 à 20 % dans des piscines françaises (De Laat *et al.*, 2008- 2011). Les concentrations en hydrate de chloral varient généralement entre 5 et $35 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Lee *et al.*, 2010) ; toutefois une valeur de $497 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été mesurée dans une étude réalisée en France (De Laat *et al.*, 2008- 2011) ($n= 37$; moyenne : $180,3 \mu\text{g.L}^{-1}$; médiane : $118,9 \mu\text{g.L}^{-1}$; minimum : $31,8 \mu\text{g.L}^{-1}$).

L'hydrate de chloral est relativement stable dans les piscines : son rendement d'hydrolyse en chloroforme et en acide formique est de l'ordre de 30 % en 6 à 8 jours à un pH de 7,6 et de 10 à 15 % à un pH compris entre 7,2 et 7,4 sur la même période (Freyfer, 2012).

Il n'existe aucune étude réalisée en piscine concernant le devenir de cette molécule sous l'action de rayonnements UV. Seules 2 études menées en laboratoire, à partir d'eaux prélevées dans des piscines ont été identifiées dans la littérature.

La première (Hansen et *al.*, 2013), menée avec des lampes à rayonnements UV MP de 700W, montre qu'il faut appliquer des doses UV très importantes pour obtenir un abattement de 90 % de la concentration initiale en hydrate de chloral ($2,6 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{jour}^{-1}$)⁷ pour une concentration initiale de $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

La seconde (Cimetièrre et De Laat, 2014) a été réalisée avec une lampe à rayonnements UV BP de 6 W, à deux doses élevées ($23,5$ et $47 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$), mais représentatives des doses UV cumulées reçues par le flux d'eau d'une piscine durant 5 et 10 jours. Après avoir subi une photolyse durant 20 minutes, les échantillons (4 prélèvements d'eaux de piscine) ont été rechlorés à la concentration de $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ afin de déterminer l'impact de la postchloration sur la production éventuelle d'hydrate de chloral. Les résultats montrent une légère augmentation entre la concentration initiale en hydrate de chloral et celle mesurée après le traitement associant UV et chlore. Cette augmentation est proportionnelle à la dose UV appliquée durant l'étude (+2 % à $23,5 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$; +5 % à $47 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$).

Les déchloramineurs UV, équipés de lampes BP ou MP, et utilisés aux doses classiquement employées, ne permettent pas d'éliminer l'hydrate de chloral. La postchloration, classique en piscine, peut conduire à une augmentation relativement faible de la concentration en hydrate de chloral.

5.4.6 Influence des rayonnements UV sur le chlorure de cyanogène

Le chlorure de cyanogène (CNCl) peut être formé par réaction des chloramines avec les ions ammonium (OMS, 2003). Weng et *al.* (2011) ont mis en évidence que la concentration en CNCl augmentait dans l'eau lorsque certains précurseurs azotés étaient irradiés à $\lambda = 254 \text{ nm}$ en laboratoire. Cette même observation est constatée lors de l'irradiation d'échantillons d'eaux de piscine à $\lambda = 222 \text{ nm}$ et 254 nm . Le CNCl absorbe très peu dans les λ du domaine des UV ($\epsilon \leq 12 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $\lambda < 300 \text{ nm}$). Son rendement chimique d'élimination est inférieur à 10 % pour des doses UV jusqu'à $400 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Li et Blatchley, 2007). Il est à noter par ailleurs que les rendements de photodégradation des vapeurs de chlorure de cyanogène à $\lambda = 254 \text{ nm}$ sont très faibles (Zuo, 2007).

Il apparaît donc que la déchloramination UV ne peut pas permettre d'éliminer le CNCl, et qu'au contraire, les UV peuvent induire une production accrue.

Toutefois, le chlorure de cyanogène peut simplement être éliminé par chloration (forte réactivité du CNCl avec le chlore libre) et par aération ou stripage puisque cette molécule est très volatile (Na et Olson, 2004 ; Weng, 2011).

5.4.7 Influence des rayonnements UV sur les sous-produits de désinfection azotés

Plusieurs études ont montré que les SPD azotés - majoritairement représentés dans les eaux de piscines par les haloacétonitriles (HAN), les halonitrométhanes (HNM) et les N-nitrosamines - possédaient des propriétés génotoxiques, cytotoxiques et cancérigènes plus importantes que les SPD carbonés (Muellner et *al.*, 2007 ; Richardson et *al.*, 2007 ; Hansen et *al.*, 2012).

La photolyse directe, par des lampes à rayonnements UV BP, des composés de la famille des HAN montre que le dibromoacétonitrile est éliminé plus rapidement que le bromochloroacétonitrile. Le dichloroacétonitrile s'avère également plus réfractaire que le dibromoacétonitrile mais reste néanmoins photolysable pour des doses UV importantes (Hansen et *al.*, 2013). Cet effet concernant la nature des atomes d'halogène (Cl ou Br) sur la photosensibilité des SPD halogénés est similaire à celui observé pour les THM.

⁷ Il s'agit d'une dose d'énergie électrique (puissance électrique totale des lampes UV en kW) rapportée au débit d'eau transitant à travers le déchloramineur (en $\text{m}^3\cdot\text{jour}^{-1}$).

Il convient également de souligner que les HAN ne sont pas des SPD stables et qu'ils s'hydrolysent pour des pH proches de la neutralité (Croué et Reckhow, 1989).

Les spectres d'absorption des halonitrométhanés (HNM) dépendent fortement du pH du milieu. Les coefficients d'extinction molaire de ces molécules montrent que, à l'exception de la chloropicrine (trichloronitrométhane ou TCNM), un traitement par irradiation UV pourrait engendrer des phénomènes de photodécomposition. Les constantes apparentes de décomposition des HNM montrent en effet que le TCNM est réfractaire à la photolyse par des lampes BP et la photodécomposition des BNM, DBNM et DCNM est d'autant plus rapide que le pH est élevé (Fang et al., 2013). Les rendements quantiques calculés pour le bromonitrométhane (BNM), le dibromonitrométhane (DBNM) et le dichloronitrométhane (DCNM) sont respectivement de 0,0114, 0,409 et 0,327 dans la gamme de pH étudiée (pH = 3 - 6). Ainsi l'énergie requise pour une dégradation de 50 % du DCNM et du DBNM à pH neutre est d'environ 80 mJ.cm^{-2} ; une dose 70 fois plus importante serait requise pour l'élimination du TCNM dans les mêmes conditions. La photodécomposition s'accompagne d'une minéralisation importante. Parmi les sous-produits formés le formaldéhyde serait le composé majoritaire, la formation d'ions nitrite et d'halogénures libres (Cl, Br) est également suspectée (Fang et al., 2013).

5.5 Impact des rayonnements UV sur le chlore libre

Pour un pH neutre, les spectres d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde de l'UV des principales formes du chlore libre (acide hypochloreux (HOCl) + ion hypochlorite (ClO⁻)) indiquent que le chlore libre peut être photolysé (Figure 21). En effet, HOCl présente deux bandes d'absorption peu intenses : une centrée vers $\lambda = 235 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et une vers $\lambda = 300 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 25 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). ClO⁻ présente une bande caractéristique centrée à $\lambda = 294 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 360 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

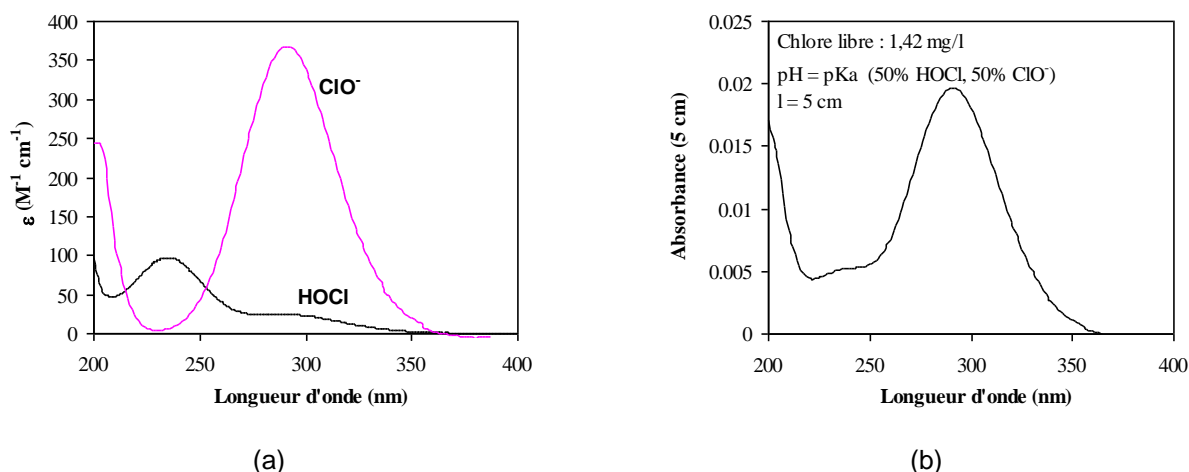


Figure 21: (a) Spectres UV-Visible de l'acide hypochloreux (HOCl) et l'ion hypochlorite (ClO⁻) et (b) simulation du spectre d'une solution de chlore libre ([Chlore libre] = 1,42 mg.L⁻¹, pH = pKa, l = 5 cm)
(Sources Feng et al., 2007 ; De Laat, 2008-2011)

L'irradiation du chlore libre conduit à la formation d'espèces radicalaires très réactives telles que les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et les radicaux chlore ($\text{Cl}\cdot$) (Figure 22) (Nowell et Hoignée, 1992 a, et b ; Oliver et Carey, 1977 ; Feng et al., 2007 ; Watts et Linden, 2007 ; Jin et al., 2011).

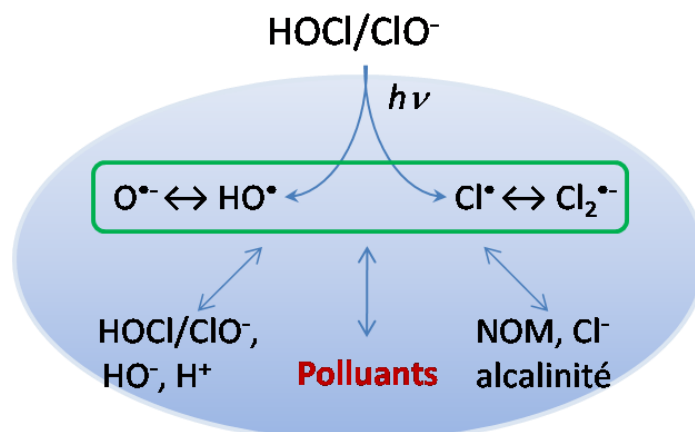


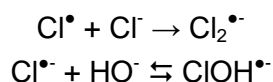
Figure 22 : Impact des rayonnements UV sur le chlore libre

(Source Fang et al., 2014)

La formation de radicaux OH[•] permet d'expliquer que des composés organiques non réactifs vis-à-vis du chlore (HOCl et ClO⁻) puissent être dégradés sous l'action combinée du chlore et de rayonnements UV. L'action des radicaux hydroxyles a été mise en évidence lors de l'irradiation de mélanges chlore/molécules telles que l'éthanol, l'acide benzoïque (Oliver et Carey, 1977), ou d'autres molécules comme l'éther diméthylque, l'éthylène glycol (Ogata et al., 1979), certains acides acétique et propionique (Ogata et al., 1979), l'acide benzoïque (Ogata et al., 1984), ou l'acide para-chlorobenzoïque (Watts et Linden, 2007).

Le radical chlore (Cl[•]), généré au cours de la photolyse du chlore libre, présente une chimie assez complexe dans l'eau. Il est considéré comme précurseur d'autres espèces radicalaires telles que le Cl₂^{•-} notamment si dans le milieu les concentrations en chlorures sont de l'ordre de quelques dizaines de mg.L⁻¹ (ou mM). Cette réaction présente une constante réactionnelle assez importante ($k_{Cl^{\bullet}, Cl^-} = 2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Jayson et al., 1973 ; Klaning et Wolff, 1985).

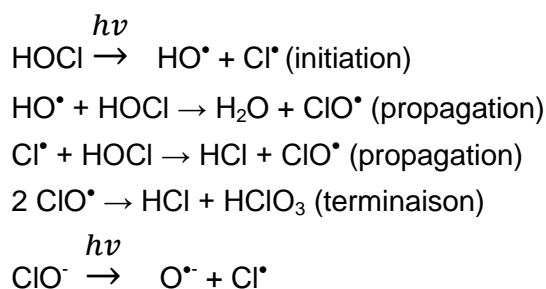
En milieu basique le radical chlore est en équilibre avec l'espèce ClOH^{•-} qui peut présenter une réactivité différente vis-à-vis des composés organiques (Klaning et Wolff, 1985). Cet équilibre est fortement dépendant du pH de l'eau et la formation de ClOH^{•-} est plus importante pour des pH basiques.



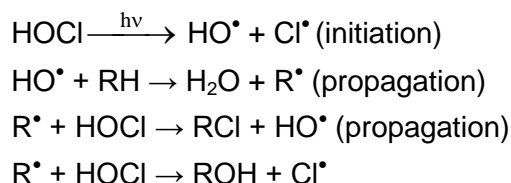
Cl[•] et Cl₂^{•-} (E°= 2,4 et 2,1 V respectivement) présentent un pouvoir oxydant proche de celui des radicaux hydroxyles (E° = 2,8 V) (Fang, 2014) et peuvent donc réagir avec les MOH apportées par les baigneurs pour former de nombreux sous-produits dont les chloramines minérales (NH₂Cl, NHCl₂ et NCl₃) notamment par des réactions d'arrachement d'hydrogène ou de transfert de charge.

Les rendements quantiques de photolyse du chlore libre sont proche de 1 quel que soit le type de lampe utilisée. Dans des conditions de laboratoire, Watts et Linden (2007) ont montré que le rendement quantique de photolyse du chlore libre à différents pH (4 à 7,9) est de $\Phi = 1,4$ à $\lambda = 254$ nm et de $\Phi = 1,7$ à $3,8$ à $\lambda = 200-350$ nm. La même année, Feng et al. (2007) confirment ces résultats en déterminant, à partir d'expériences réalisées à différents pH (eau pure) et en milieu assez dilué (< 70 mg Cl₂. L⁻¹), les rendements quantiques de photolyse de HOCl ($\Phi = 1,0 \pm 0,1$) et de ClO⁻ ($\Phi = 0,9 \pm 0,1$) à $\lambda = 254$ nm. Les auteurs ont aussi montré que le rendement quantique de

la réaction globale augmente lorsque la concentration en chlore augmente en raison des réactions de propagation suivantes :



En présence de composés organiques, une très forte augmentation du rendement quantique de photolyse de HOCl est observée en raison de la contribution des réactions secondaires de type :



Ormezi et *al.* (2005) ont étudié la cinétique de photodécomposition du chlore libre à $\lambda = 254$ nm dans divers types d'eau (deminéralisée, eau de surface brute, eau traitée). L'étude montre en particulier que :

- la photodécomposition du chlore libre aux doses classiquement utilisées en désinfection UV (environ 25 à 60 mJ.cm^{-2}) est relativement faible ;
- la vitesse de photodécomposition du chlore libre augmente lorsque la concentration en carbone organique augmente. Cela suggère l'existence de réactions secondaires dans la décomposition du chlore libre ;
- les eaux étudiées présentent une demande en chlore de l'ordre de 3 mg.L^{-1} pour l'eau brute et de 2 mg.L^{-1} pour l'eau traitée pour des temps d'irradiation correspondant à une dose d'irradiation de 1500 mJ.cm^{-2} (environ 1 h).

Feng et *al.* (2007) ont montré que pour des solutions diluées de chlore libre dans l'eau pure (< 71 $\text{mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$), le rendement d'élimination du chlore libre sous irradiation UV à $\lambda = 254$ nm ne serait que de l'ordre de 1 % pour une dose UV de 40 mJ.cm^{-2} et de 22 % pour une dose de 800 mJ.cm^{-2} . En milieu dilué, les vitesses de photolyse des formes HOCl et ClO^- sont identiques à $\lambda = 254$ nm car les valeurs des termes $\varepsilon.\Phi$ pour ces deux formes sont pratiquement égales ($\varepsilon.\Phi \approx 60$ à $\lambda = 254$ nm).

Points à retenir

Les données bibliographiques indiquent que l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite peuvent être photolysés par irradiation UV. Le mécanisme de décomposition du chlore libre par irradiation UV peut générer des espèces radicalaires (OH^\bullet et Cl^\bullet) qui sont susceptibles de réagir avec d'autres composés présents en solution. L'existence de ces réactions peut conduire à une augmentation des vitesses de photodécomposition du chlore libre et à une modification de la structure chimique des composés présents dans l'eau.

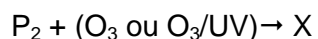
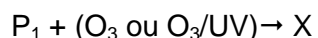
5.6 Influence des rayonnements UV sur les sous-produits de désinfection en présence de chlore

Les études les plus pertinentes pour relater l'effet de la déchloration UV des eaux de piscine sont celles pour lesquelles l'irradiation UV est pratiquée en présence de chlore et/ou de chloramines, ou à défaut d'autres oxydants susceptibles de générer des photoproduits équivalents (O_3 , H_2O_2 , *etc.*) en présence de chlore ou suivie d'une post-chloration.

Comme il a déjà été évoqué précédemment dans ce chapitre, l'utilisation des rayonnements UV dans les eaux de piscine peut provoquer en fonction du type de lampe utilisée :

- Une photolyse directe du chlore conduisant à la formation d'espèces radicalaires primaires (HO^\bullet , Cl^\bullet) et secondaires (O^\bullet , $ClOH^\bullet$, Cl_2^\bullet , *etc.*) ;
- Une modification de la réactivité du chlore à long terme avec les précurseurs de formation de SPD dont la structure chimique peut également être impactée par l'utilisation des UV ;
- La photolyse des chloramines minérales (NH_2Cl , $NHCl_2$ et NCl_3), conduisant également à la formation de radicaux ;
- La photolyse des ions nitrate conduisant à la formation d'espèces radicalaires ou d'ions nitrite permettant la mise en jeu de réactions de nitrosation ;
- Une photolyse directe des SPD réduisant leurs concentrations dans les eaux.

Glaze et *al.*, (1982) ont suivi l'effet d'une oxydation radicalaire (O_3/UV) suivie d'une chloration. Ces auteurs montrent que le potentiel de formation des THM dans l'eau est réduit pour des doses O_3/UV importantes mais qu'une augmentation significative des THM est obtenue pour des doses plus faibles. Ce phénomène, également constaté par Riley et *al.* (1978) et Lawrence (1977), s'expliquerait selon Glaze et *al.* (1982) par le mécanisme suivant :



Avec :

P_1 et P_2 : deux précurseurs de formation de THM et $PFTHM(P_2) > PFTHM(P_1)$ ⁸.

C : matrice organique

X : composés organiques non précurseurs de formation de THM.

L'augmentation de la réactivité vis-à-vis du chlore entre P_2 et P_1 s'expliquerait par l'oxydation partielle de la matière organique. Rook (1980) démontre que l'hydroxylation rapide de la matière organique peut conduire à l'hydroxylation des cycles aromatiques (m-hydroxybenzène) particulièrement réactifs vis-à-vis du chlore. Étant donné que la combinaison UV/chlore et UV/ozone sont à l'origine de la formation de radicaux similaires (OH^\bullet/O^\bullet), les conclusions et les mécanismes proposés pour le procédé UV/ozone en présence de chlore pourraient s'appliquer à la combinaison UV/chlore.

⁸ PFTHM : Potentiel de formation de THM du produit 1 et du produit 2

L'étude de l'impact de la combinaison UV/chlore sur la formation de SPD montre que l'augmentation du potentiel de formation de SPD est similaire à la combinaison UV/H₂O₂ (Wang et al., 2015).

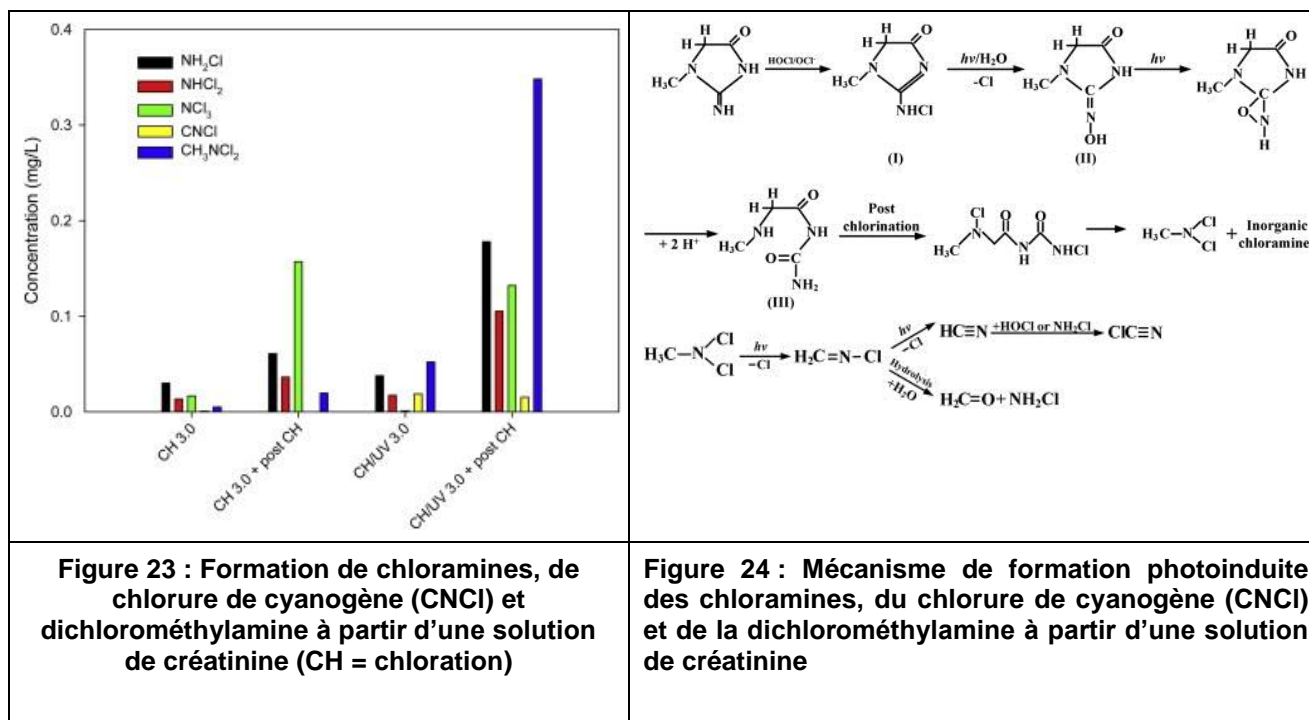
L'exposition conjointe au chlore et aux UV (7 mg Cl₂.L⁻¹ ; 60 mJ.cm⁻²) d'échantillons d'eau contenant différents types de matières organiques montre une très nette augmentation de la concentration en chloroforme lors de la postchloration (3 jours, Cl_{2 ini} = 7 mg.L⁻¹) par rapport aux échantillons d'eau non irradiés. Les résultats sont similaires quels que soient les eaux testées et les types de lampes (MP et BP) (Liu et al., 2012).

Liu et al. (2006) constatent également que la combinaison UV/chlore conduit à une modification du potentiel de formation des SPD tels que DCAA, TCAA et CNCl quel que soit le type de lampes utilisées. De façon plus globale, le potentiel de formation de sous-produits organohalogénés (TOX) lors d'une postchloration est plus important lorsque les échantillons sont exposés aux rayonnements UV seuls ou en combinaison avec du chlore (Liu et al., 2012).

À l'inverse, Zhao et al. (2011), qui opèrent selon un protocole similaire, n'observent pas de différence dans le potentiel de formation de TOX après 24h entre les eaux ayant subi un prétraitement au couplage UV/chlore et celles non irradiées. Néanmoins ils notent des modifications structurales des matières organiques irradiées en présence de chlore avec une réduction des hautes masses moléculaires au profit des faibles masses. En revanche, l'effet des rayonnements UV est peu significatif lorsque les échantillons sont soumis à une postchloramination (Liu et al., 2012).

Walse et Mitch (2008) montrent que l'utilisation simultanée du chlore et des rayonnements UV dans des eaux de piscine entraîne une diminution de la concentration en NDMA.

Shah et al. (2011) montrent que l'irradiation UV (MP) d'eau synthétique composée d'un mélange de nitrate, de nitrite et de MOH ainsi que l'irradiation d'eau prélevée en usine de production d'EDCH, en présence de chlore suivie d'une post chloration (72 h ; [Cl₂]₀ = 7 mg.L⁻¹) augmentent d'un facteur 10 la concentration en trichloronitrométhane (TCNN) y compris pour des doses UV relativement faibles (<300 mJ.cm⁻²). Des effets similaires sont observés pour les autres HNM (dichloronitrométhane, (DCNM), et mononitrométhane MCNM). En absence d'ions nitrate, aucune augmentation des HNM n'est observée après post-chloration même pour des doses UV jusqu'à 1500 mJ.cm⁻². L'impact des rayonnements UV (BP) sur la formation de SPD organoazotés a également été étudié par Weng et al. (2012) qui montrent une augmentation du DCAN et du CNCl dans les eaux de piscine lors de l'exposition conjointe au chlore et aux rayonnements UV BP. Weng et al. (2013) observent que la formation de dichlorométhylamine, de CNCl et de chloramines inorganiques est favorisée lors de l'exposition aux rayonnements UV de solution de créatinine et de chlore (Figure 23). Dans ce cas les rayonnements UV favoriseraient la rupture de la liaison N-Cl qui représente l'étape cinétiquement limitante en absence d'UV (Figure 24).



(Source Weng et al., 2013)

Comme mentionné précédemment, la spécificité de la déchloration UV des eaux de piscine est que l'eau est continuellement recirculée dans le déchlorationneur engendrant ainsi des doses UV cumulées très importantes (dose UV cumulée journalière $\approx 10 \text{ kJ.m}^{-2}$). De ce fait, l'augmentation du potentiel de formation de SPD observée en laboratoire lors de l'exposition aux faibles doses UV pourrait s'avérer différente en situation réelle. Pourtant, Cimetière et al. (2014) ont obtenu en laboratoire des résultats similaires pour des doses UV cumulées de 23,5 et 47 kJ.m^{-2} équivalentes à 48 h et 96 h de fonctionnement d'un déchlorationneur UV. Ces auteurs montrent que l'exposition aux rayonnements UV BP à forte dose suivie d'une chloration (24 h ; $\text{Cl}_2 \text{ ini} = 3 \text{ mg.L}^{-1}$) augmente de façon notable la demande en chlore ainsi que la formation en THM (jusqu'à + 150 % en chloroforme). L'augmentation des THM bromés (DBCM et BDCM), malgré des concentrations initiales plus faibles, est particulièrement élevée (d'un facteur 2 à 4 selon la dose et la nature de l'eau). L'exposition aux rayonnements UV augmente également la formation de DCAN, TCP et chloropicrine (Cimetière et al., 2014). En revanche l'exposition aux rayonnements UV BP en présence de chlore n'affecte pas de façon notable la formation d'AOX, d'hydrate de chloral et d'acides haloacétiques lors d'une postchloration.

Dans une approche plus fondamentale, Zhao et al. (2011) utilisent 4 molécules organiques modèles : le phénol (structure aromatique donneur d'électrons), le nitrobenzène et l'acide benzoïque (accepteur d'électrons) et l'acide malique (aliphatique) pour étudier l'impact d'une co-exposition aux rayonnements UV et au chlore. Les structures donneuses d'électrons voient leur potentiel de formation de TOX (organohalogénés totaux) diminuer alors que les motifs aromatiques accepteurs d'électrons initialement peu ou pas générateurs de SPD voient, leur potentiel de formation de TOX augmenter.

Points à retenir

Le chlore en présence de rayonnements UV conduit notamment à la formation de radicaux hydroxyles et de radicaux Cl[•]. Ces derniers peuvent réagir avec les MOH par des réactions d'hydroxylation et /ou d'oxydation, modifiant ainsi leur réactivité et par delà la nature des SPD. Plusieurs études en laboratoire, ont montré une formation accrue des THM et en particulier du chloroforme lors de l'irradiation d'eau de piscine chlorée avec une lampe BP ou une lampe MP.

Au vu des résultats des études réalisées en laboratoire, les concentrations d'autres SPD tels que DCAA, TCAA, et CNCl ainsi que de certaines haloacétonitriles pourraient également être augmentées lors de l'irradiation UV d'eaux de piscines chlorées.

La Figure 25 propose les différents mécanismes réactionnels qui sont susceptibles d'être mis en jeu lors de l'irradiation UV d'eau chlorée et qui pourraient expliquer la formation accrue des SPD.

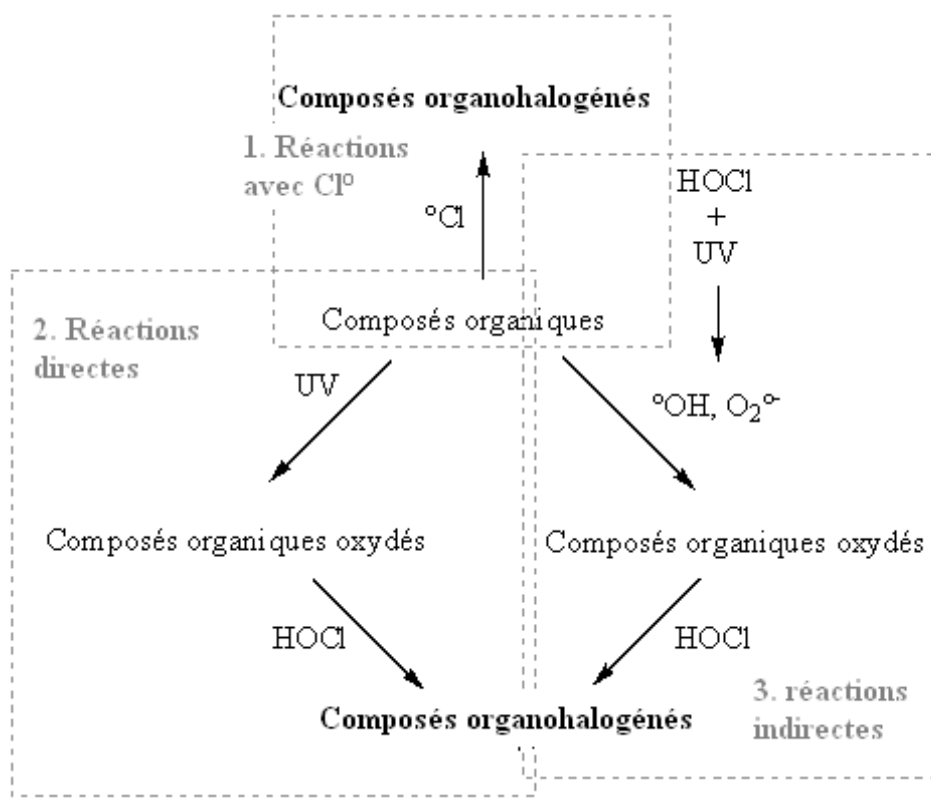


Figure 25 : Principales voies de formation des SPD en présence de rayonnements UV

(Source De Laat et al., 2008-2011)

6 Études relatives à l'efficacité et à l'innocuité de déchloramineurs UV installés en conditions réelles ou réalisées avec des échantillons prélevés dans les bassins d'établissements aquatiques.

Les études réalisées en conditions réelles sont rares. Ce chapitre présente les quelques études en conditions réelles identifiées ainsi que celles réalisées en laboratoire mais avec des eaux de piscine prélevées dans des établissements en exploitation, c'est-à-dire contenant les différents précurseurs organiques de sous-produits pouvant être apportés par les baigneurs. Compte tenu de l'hétérogénéité des méthodologies employées dans ces études, elles sont présentées indépendamment les unes des autres.

6.1 Efficacité

Pour évaluer l'efficacité des déchloramineurs UV, les auteurs s'intéressent particulièrement à l'évolution de la concentration en trichloramine (NCl_3 , dans l'eau et/ou dans l'air), ou à celle du chlore combiné (dans l'eau).

Gérardin *et al.* (2005) ont étudié l'impact de l'utilisation de réacteurs UV équipés de lampes BP (24 mJ.cm^{-2}) ou de lampes MP (100 mJ.cm^{-2}) dans un centre aquatique (fréquentation maximale instantanée (FMI) = 350 personnes) durant 8 semaines consécutives. L'étude montre une diminution du chlore combiné dans l'eau de l'ordre de 60 % avec les lampes MP et de 50 % avec les lampes BP. En revanche, seules les lampes MP permettent une diminution de la concentration en NCl_3 dans l'eau et ceci, uniquement durant les 15 premiers jours de mise en route du déchloramineur. Les lampes BP induisent quant à elles une augmentation d'un facteur 3 de la concentration en NCl_3 dans l'eau (de $23 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $64,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ après mise en route).

Cassan *et al.* (2006) ont étudié l'impact d'un réacteur UV équipé de lampes MP sur la qualité d'une eau de piscine dans diverses conditions expérimentales : lampes éteintes durant 1 semaine, puis lampes allumées 24h /24 h pendant 3 semaines, puis baisse de la dose de chlore ajoutée et diminution de la vitesse de recirculation de l'eau. Cette étude met en évidence une baisse significative de la concentration en chlore combiné (moins 30 % la deuxième semaine) ainsi qu'une diminution de 50 % de celle en bromoforme (passant de 1 à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Vrillet (2010) a étudié l'impact d'un réacteur UV équipé d'une lampe BP sur la qualité de l'eau et de l'air d'un centre aquatique constitué de plusieurs bassins de différentes dimensions. Le déchloramineur UV fournissant une dose de 100 mJ.cm^{-2} a été installé sur le circuit hydraulique desservant le bassin ludique, le bassin de thérapie, la pataugeoire et le bain à remous. Cette étude de 16 semaines a montré une diminution de la concentration en chlore combiné mais pas de variation de la concentration en trichloramine dans l'air.

Les concentrations en chlore libre, en chlore combiné, ainsi que celles de plusieurs sous-produits de désinfection ont été suivies durant une campagne de mesure réalisée dans une piscine de la ville de Poitiers équipée d'un déchloramineur UV équipé de lampes MP (De Laet, 2008-2011). Dans cette étude, l'utilisation du déchloramineur UV a permis de maintenir la concentration en chlore combiné en dessous de la valeur réglementaire de $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$. La variation de la

concentration en trichloramine dans l'eau n'a pas pu être étudiée à cause de l'absence de spécificité de la méthode d'analyse avec le réactif DPD⁹.

Kristensen *et al.* (2012) ont également réalisé une étude en conditions réelles mais en allumant les lampes à rayonnements UV la nuit et en les éteignant le jour, dans le but d'étudier les rendements d'élimination du chlore combiné en fonction du type de lampes UV utilisés (soit BP, soit MP, soit couplage BP-MP, les deux types de lampes possédant une puissance de 1200 W). Cette étude montre une plus grande efficacité des lampes MP par rapport au taux d'abattement en chlore combiné obtenu avec les lampes BP. Ceci peut être expliqué par le spectre électromagnétique plus large de ces lampes. Il apparaît ainsi une diminution moyenne du chlore combiné d'environ 60 %, entre les périodes sans rayonnements UV et avec rayonnements UV MP (diminution de 0,82 mg/L à 0,33 mg.L⁻¹).

Soltermann *et al.* (2014) ont étudié, en conditions réelles, l'efficacité de 2 réacteurs UV équipés de lampes MP UV vis-à-vis de l'élimination de la trichloramine. Le premier est installé à l'entrée d'un bassin de natation (dose UV appliquée de 55 mJ.cm⁻²), et le second à l'entrée du circuit hydraulique alimentant une pataugeoire et un bassin de plongeon (dose UV appliquée de 50 mJ.cm⁻²). Cette étude, réalisée en Suisse, a alterné les périodes d'allumage-extinction des lampes (période de 3 jours avec lampe allumées, suivie de 2 jours avec extinction des lampes, suivie de 3 jours avec les lampes allumées), le chlore libre étant maintenu entre 0,3 et 0,35 mg.L⁻¹ durant les 8 jours d'expérimentation. Les résultats montrent une réduction de 40 à 50% de la trichloramine dans l'eau entre l'entrée et la sortie du réacteur UV (Figure 26– gauche - où l'étude alterne lampes allumées et éteintes).

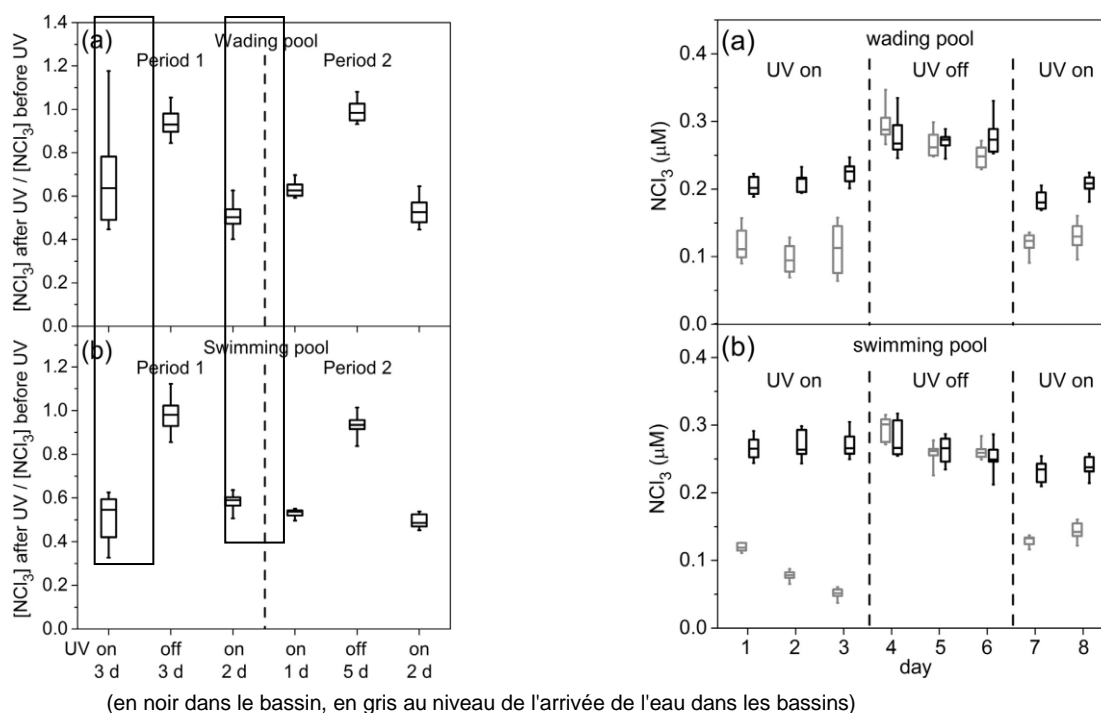


Figure 26 : Évolution de la concentration en trichloramine dans l'eau de piscines en activité en fonction de l'allumage des lampes moyenne pression à rayonnements UV (à gauche, mesures faites directement à la sortie du déchloraminateur; à droite, mesures faites dans les bassins)

(Source Soltermann *et al.*, 2014)

⁹ Le DPD (*N,N*-diéthyl-*p*-phénylènediamine) est le réactif communément utilisé sur site pour mesurer la teneur en chlore combiné. Il ne permet pas de discriminer les trois formes de chloramines inorganiques.

Toutefois, la baisse observée n'est plus que de 20 % en se plaçant à l'entrée du circuit hydraulique débouchant dans les bassins, tandis qu'aucun changement n'est observé dans le bassin de natation que les lampes soient allumées ou non avec une concentration en NCl_3 constante (Figure 26 -droite-).

Soltermann et al. (2014) attribuent cette faible baisse observée dans les bassins au fait que les sous-produits générés par l'oxydation photochimique de NCl_3 , lorsqu'ils sont remis en contact avec du chlore, reforment du NCl_3 . Ce phénomène de « reviviscence » de NCl_3 avait déjà été mis en évidence par Weng et al. (2013). La présence de chlore libre réduit la photolyse de NCl_3 soit par piégeage avec les radicaux HO^\bullet , soit en réagissant avec les sous-produits issus de la photolyse de NCl_3 .

Une étude menée par l'Institut de recherche en santé et en sécurité au travail (IRSST) (2015) dans une piscine de Montréal (FMI=300 baigneurs) durant 5 campagnes de 15 jours chacune, a permis de tester l'impact de la filière de traitement de l'eau sur la qualité chimique de l'eau et de l'air de cet établissement. La filière s'est vue complétée notamment par un réacteur UV équipé de lampes MP (61 mJ.cm^{-2}). Il apparaît une diminution de la trichloramine dans l'air : de $0,82 \text{ mg.m}^{-3}$ (sans UV) à $0,68 \text{ mg.m}^{-3}$ après 24 h de fonctionnement des lampes UV, et à $0,51 \text{ mg.m}^{-3}$ après 6 jours de fonctionnement.

Uhlig et al. (2013), dans un bassin pilote ($2,7 \text{ m}^3$), ont testé l'impact de l'utilisation d'une lampe UV BP (340 W.m^{-2}) et d'une lampe MP (4200 W.m^{-2}), sur une eau chlorée et contenant des analogues de fluides biologiques (*Body Fluids Analogues*)¹⁰. Les auteurs montrent que :

- la lampe BP diminue la teneur en chlore libre et permet un abattement de 60% de NCl_3 ;
- la lampe MP permet d'abattre les concentrations en NCl_3 et en THM mesurées à la sortie du réacteur jusqu'à des valeurs non quantifiables. Toutefois, lorsque les mesures sont réalisées dans le bassin en aval de ces déchloramineurs, les concentrations deviennent à nouveau quantifiables pour atteindre $251 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour NCl_3 et $53,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour CHCl_3 .

La conclusion de l'article précise que si effectivement NCl_3 peut être efficacement éliminé avec une lampe à rayonnements UV MP, des précautions doivent être prises pour éliminer tout précurseur organique entrant dans le réacteur UV.

Points à retenir

Selon les données publiées, l'utilisation de lampes à rayonnements UV permettrait de réduire de façon modérée les concentrations en chlore combiné et même en trichloramine dans les eaux de piscine. Cet effet semblerait un peu plus marqué avec les lampes MP qu'avec les lampes BP.

Les études présentes dans la littérature sont difficilement comparables entre elles pour divers points méthodologiques :

- les doses UV appliquées sont différentes et parfois présentées avec des unités différentes (en mJ.cm^{-2} ou en doses cumulées ou encore en dose d'énergie électrique rapportées aux flux d'eau) ;
- l'apport en composés organiques peut varier fortement en fonction des études et du respect des règles d'hygiène par les populations présentes dans les bassins ;
- les conditions hydrauliques et aérauliques ne sont souvent pas indiquées, alors qu'elles

¹⁰ L'utilisation de composés analogues aux constituants principaux des fluides biologiques retrouvés dans les piscines (urée et sueur) permet d'étudier en laboratoire la réactivité du chlore (par exemple) avec les apports anthropogéniques des baigneurs (Cf. Annexe 4). La constitution des analogues de fluides biologiques (*Body Fluids Analogues*, en anglais) reprend les molécules présentées dans le Tableau III (chapitre 4.2).

influent directement sur les cinétiques de production ou de disparition de certains SPD ;

- les méthodes analytiques peuvent également différer entre ces études (du simple dosage avec réactif colorimétrique à la spéciation des chloramines par MIMS).

Toutefois, il ressort de ces études que la déchloramination n'a pas seulement un impact potentiel sur le chlore combiné mais également sur le chlore libre actif. Cette élimination du chlore libre peut conduire les gestionnaires à injecter des doses supplémentaires de chlore pour respecter les teneurs minimales en chlore libre actif indiquées dans la réglementation.

Il est nécessaire de mesurer les concentrations en chloramines non seulement à la sortie des déchloramineurs UV, mais également dans les bassins, en aval de ce traitement, afin d'évaluer l'efficacité de ces procédés. En effet, il a été constaté que les sous-produits générés dans l'eau lors de la photolyse de la trichloramine, en présence de chlore, reforment de la trichloramine et que la présence de chlore libre réduit sa photolyse. Par ailleurs, ces concentrations doivent être mesurées avec des moyens analytiques capables de discriminer les chloramines aussi bien dans l'eau que dans l'air.

Enfin, la disparité dans les conditions expérimentales présentées dans la littérature justifie que l'efficacité des déchloramineurs UV mis sur le marché soit évaluée dans des conditions identiques. Seul un bassin pilote alimenté avec des analogues de fluides biologiques en concentrations connues et fixes, équipé d'une pompe doseuse en chlore, instrumenté pour réaliser les mesures en SPD en sorties des déchloramineurs et dans les bassins, avec des conditions hydrauliques et aérauliques contrôlées, permettrait de comparer objectivement les différents types de déchloramineurs.

6.2 Innocuité

Les résultats de l'étude de Gérardin et *al.* (2005) évoquée au paragraphe 6.1, montrent une augmentation de 150% de la concentration en chloroforme dissous quel que soit le type de lampe utilisé malgré une bonne maîtrise des filières de traitements de l'eau et l'air. Toutefois, les concentrations en THM ne dépassent pas le seuil des 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ proposé comme valeur cible par l'Agence (Afsset, 2010) et seuil normatif en Allemagne (DIN, 1943) lorsque le réacteur UV est équipé de lampes BP. En revanche, avec des lampes MP la concentration en chloroforme atteint 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ soit quatre fois celle mesurée avant la mise en route des lampes.

Cassan et *al.* (2006), dans l'étude détaillée dans le paragraphe précédent, montrent une augmentation de 185% en THM, avec un triplement de la concentration en chloroforme (de 25 à 76 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et de celle en bromodichlorométhane (de 5 à 16 $\mu\text{g.L}^{-1}$) lorsque les réacteurs équipés de lampes MP sont en fonctionnement. L'abaissement de la concentration en chlore injecté la troisième semaine de l'essai a permis de diminuer la concentration en chloroforme sans toutefois revenir au niveau existant en l'absence de traitement UV (57,5 contre 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Vrillet (2010), dans son étude exposée au paragraphe 6.1, montrent que les concentrations en THM dans l'eau augmentent lors du fonctionnement du déchloramineur UV BP, lorsque le volume d'apport d'eau neuve diminue.

Ces résultats sont également confirmés par De Laat et *al.* (2008- 2011) qui montrent une forte augmentation, de près de 100%, des concentrations en chloroforme, en BDCM et en CDBM après l'irradiation d'eaux de piscine par des lampes MP. Aucune trace de bromoforme n'a été observée. De plus, les auteurs montrent une forte hausse de la concentration en trichloropropanone et en

HAN ainsi que l'apparition de chloropicrine dans l'un des bassins qui peut s'expliquer par des réactions de nitration induites par les rayonnements UV.

Il n'apparaît pas d'influence significative des déchloramineurs UV sur les concentrations en hydrate de chloral ni en acides di- et tri- chloroacétiques.

L'étude de Kristensen et *al.* (2012), décrite au paragraphe 6,1, montre la formation de THM totaux, directement liée à la mise en route des lampes à rayonnements UV, allumées uniquement après la fermeture de la piscine pendant la nuit en l'absence de baigneurs. Avec une concentration de 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ au moment de la fermeture de l'établissement, la concentration augmente et atteint 60 voire 80 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à la réouverture de l'établissement. Les auteurs ont ré-examiné les résultats en prenant en compte la charge organique apportée par les baigneurs : à partir du ratio entre les THM totaux et la fréquentation, ils estiment que les rayonnements UV n'engendrent pas de production supplémentaire de THM. Ces résultats sont à considérer avec prudence car l'étude n'a pas été réalisée dans les conditions habituelles d'utilisation des déchloramineurs UV (déchloramineur en fonctionnement lors de la fermeture du bassin).

L'étude de l'IRSST (2015), présentée précédemment, montre un accroissement significatif en THM (dans l'air et dans l'eau), en chloropicrine, en acides haloacétiques et en halocétones. La concentration en THM dans l'eau augmente ainsi régulièrement après la mise en fonctionnement du réacteur UV (MP, 60 mJ.cm^{-2}) : de 18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 24 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (après 24 h de mise en route) et jusqu'à 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (après 6 jours de fonctionnement). Le même phénomène est observé dans l'air : de 160 $\mu\text{g.m}^{-3}$ à 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (après 24 h) et 220 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (après 6 jours de fonctionnement).

La concentration en chloropicrine passe de 0,18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 1,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (après 6 jours de fonctionnement) tandis que celle en halocétones passe de 3 à 6,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (pendant la même période de fonctionnement). Ces résultats sont corroborés par Spiliotopoulou et *al.* (2015) qui ont montré, en laboratoire, que l'irradiation UV d'eaux de piscine chlorées engendrait la formation de dichloroacétonitrile et de di- et tri-chloropropanone. La concentration en acides haloacétiques augmente plus faiblement, passant de 240 à 270 $\mu\text{g.L}^{-1}$ après 6 jours de fonctionnement.

Cette étude montre également, une diminution de 50 % de la concentration en NDMA observée après 24 h de mise en fonctionnement des lampes UV : la concentration passant de 13 ng.L^{-1} - sans rayonnement UV- à 6 ng.L^{-1} avec irradiation. Toutefois, ce résultat est contredit par l'étude de Soltermann et *al.* (2013) réalisée avec des échantillons d'eau prélevés en piscine et irradiés dans un réacteur UV équipé de lampe BP (dose UV de 360 mJ.cm^{-2}). En effet, les conclusions de leur étude indiquent que la photolyse de la monochloramine et des composés diméthylaminés chlorés, aboutit à la formation de NDMA et que seules des doses UV supérieures à 2000 mJ.cm^{-2} pourraient permettre d'éviter la formation de NDMA et des autres composés de la famille des N-nitrosamines.

Soltermann et *al.* (2013) ont montré que l'utilisation de radiations UV (360 mJ.cm^{-2}) sur des eaux de piscine dopées pouvait engendrer la formation accrue de NDMA en présence de monochloramine.

Weng et *al.* (2012) n'ont pas étudié directement l'influence de la déchloramination sur site, mais ces auteurs ont utilisé des eaux prélevées dans deux piscines qu'ils ont ensuite soumis aux radiations UV. Ils ont utilisé deux types de lampes émettant à $\lambda = 254 \text{ nm}$ ou à $\lambda = 222 \text{ nm}$. Cette étude montre l'absence de génération de chloroforme, une diminution de NCl_3 pour une seule des eaux testées, une augmentation de 10 à 150 % pour le dichloroacétonitrile et d'un facteur 5 à 67 pour le chlorure de cyanogène. Ces données sont à relativiser car l'étude n'a pas été réalisée en conditions réelles.

Points à retenir

En présence de déchloramineurs UV à lampes BP ou MP, en fonction des conditions expérimentales, il a été constaté dans l'eau des bassins, une augmentation des concentrations en THM (principalement, de chloroforme et de bromodichlorométhane), mais aussi de trichloropropanone, de chloropicrine (famille des halonitrométhane), d'acides haloacétiques et d'halocétones. Dans l'air des bassins, une augmentation des trihalométhane est également décrite. En conditions de laboratoire, l'irradiation d'eaux de piscine peut également conduire à la formation de NDMA

L'utilisation des déchloramineurs UV peut conduire, dans certaines conditions, à la formation de nouveaux composés et à l'augmentation de la concentration de composés initialement présents dans les eaux de piscine. Les experts rappellent que la présence de ces molécules, qui présentent pour certains des propriétés cancérogènes, mutagènes et/ou reprotoxiques (CMR), dans l'eau et/ou dans l'air d'un établissement aquatique doit conduire le gestionnaire de l'établissement à prendre des mesures de gestion permettant de réduire leurs concentrations à un niveau aussi bas que raisonnablement possible (principe ALARA¹¹).

¹¹ As Low As Reasonably Achievable

7 Etude des déchloramineurs UV installés dans plusieurs piscines de la ville de Paris

Les données permettant de caractériser la qualité de l'eau et/ou de l'air dans une piscine sont peu nombreuses. En France, seuls les résultats des analyses menées dans le cadre du contrôle sanitaire peuvent fournir de telles informations.

Depuis plusieurs années, la Ville de Paris a installé des déchloramineurs UV dans plusieurs piscines. En 2009 et 2010, une étude a été initiée par le Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris (LHVP) afin de caractériser l'impact de ces déchloramineurs UV sur la qualité de l'eau et de l'air des piscines équipées. Les résultats de cette étude ont été repris par le GT et sont commentés dans le paragraphe 7.1.

Parallèlement, une analyse statistique des données mises à disposition par la Ville de Paris et issues du contrôle portant sur l'ensemble des piscines équipées de déchloramineur UV a été effectuée. Cette analyse, réalisée par l'unité « Méthodologie et études relatives aux risques physico-chimiques » de l'Anses, est décrite au paragraphe 7.2.

7.1 Etude réalisée en 2009-2010 sur les piscines de la ville de Paris équipées de déchloramineurs UV

Le laboratoire d'hygiène de la ville de Paris a réalisé durant l'hiver 2009-2010 une étude de suivi de la qualité de l'eau et de l'air dans deux piscines équipées de déchloramineur UV. Le laboratoire a suivi en particulier les concentrations en trichloramine et en THM dans l'eau et dans l'air, ainsi que la concentration en urée dans l'eau.

Le protocole suivi dans la première piscine comporte trois périodes : une période où le déchloramineur UV BP est en fonctionnement, suivie d'une période sans déchloramineur UV, puis d'une période avec déchloramineur UV MP en fonctionnement. Cette piscine est ventilée en « tout air neuf ». Les résultats montrent lors du fonctionnement du réacteur UV BP, une augmentation significative de la concentration en chloroforme dans l'eau et une diminution significative de la trichloramine par rapport à la période sans réacteur UV. Les résultats sont différents lors de l'utilisation du réacteur UV MP puisqu'aucune différence significative n'est observée entre la période avec et sans déchloramineur UV. Ces résultats sont cependant à prendre avec prudence puisqu'il s'avère que le déchloramineur UV MP a été installé de façon différente de celle préconisée par le fabricant sur le circuit hydraulique (le flux d'eau traversant le réacteur n'était pas conforme à la recommandation du constructeur).

La seconde piscine est équipée d'un déchloramineur UV MP. Trois périodes ont été définies lors de la campagne de mesure : une première avec le déchloramineur UV en fonctionnement, puis une seconde sans déchloramineur, et la troisième avec le déchloramineur UV en fonctionnement. Le fonctionnement du déchloramineur UV induit une augmentation significative de la concentration en chloroforme dans l'eau et une diminution significative de la concentration en trichloramine dans l'eau. La concentration en chloroforme dans l'air augmente également de façon significative lors de l'utilisation du déchloramineur UV, tandis que la concentration en trichloramine dans l'air semble rester stable.

7.2 Etude statistique sur les données collectées entre 2003 et 2014 lors du contrôle sanitaire des eaux des piscines de Paris

Une étude statistique relative à l'impact des déchloramineurs UV sur la qualité de l'eau et de l'air a été réalisée à partir des données du contrôle sanitaire collectées de 2003 à 2014 sur 13 piscines couvertes de la Ville de Paris et équipées de déchloramineurs UV. Cependant la base Sise-Eaux ne contient pas de donnée relative au mode de gestion des établissements aquatiques (apport d'eau neuve, ventilation de l'établissement, fréquentation moyenne, etc.). Pourtant ces paramètres sont nécessaires pour évaluer l'impact précis d'un déchloramineur UV sur la qualité de l'eau et de l'air dans une piscine. La décision de réaliser l'analyse statistique malgré la présence de biais a été prise par le GT afin de dégager des hypothèses quant aux paramètres à considérer dans de futurs travaux de recherche pour évaluer précisément l'efficacité et l'innocuité de ces procédés.

7.2.1 Caractéristiques des paramètres déterminés pour les eaux de piscine

Pour cette étude, la base de données considérée comporte 18 paramètres et 392 mesures effectuées dans l'eau (234 mesures effectuées en présence de déchloramineur UV (soit 60%) et 158 mesures effectuées en absence de déchloramineur (soit 40%)) ; le nombre de mesures par piscine et par paramètre varie entre 12 et 45.

Les paramètres analysés (Tableau IX) permettent de :

- caractériser le bassin : volume, débit de recirculation ;
- préciser la fréquentation au moment des prélèvements d'eau (et d'air) : nombre d'enfants, nombre d'adultes ;
- de définir la qualité de l'eau : température, pH, concentrations en chloroforme, dichlorométhane, dibromométhane, bromoforme, chlore total, chlore libre, chlore combiné.

7.2.2 Analyse globale de la base de données relatives à la qualité de l'eau

- Analyse descriptive

Sur l'ensemble des données analysées (n=392) (Tableau IX) les concentrations moyennes en THM4 dans l'eau sont de l'ordre de 20-25 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et les valeurs extrêmes de l'ordre de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs proposées par l'Afsset pour les eaux de piscines collectives (Anses, 2010).

Parmi les THM4, le chloroforme présente la concentration la plus importante : 19,5 +/- 12,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [extrêmes : 0,6 ; 73,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$].

La concentration moyenne en chlore combiné (0,3 +/- 0,2 mg.L^{-1} – extrêmes : [0 ; 0,9]) est globalement inférieure à la valeur réglementaire (0,6 mg.L^{-1}).

Tableau IX : Statistiques descriptives des paramètres (variables quantitatives) de la base de données « Eau » - Nombre total de déterminations effectuées dans les 13 piscines étudiées : n = 392

Variables étudiées	Moyenne	Écart type	Minimum	Percentile 25	Médiane	Percentile 75	Maximum	Nombre données manquantes
Concentration en chloroforme ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	19,5	12,3	0,6	10,8	17,1	24,7	73,4	83
Concentration en dichlorobromométhane ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	2,2	1,9	0,4	1,2	1,2	3,2	13,9	83
Concentration en dibromochlorométhane ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,6	0,7	0,2	0,2	0,6	0,6	7,4	83
Concentration en bromoforme ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	2,0	83
Concentration en chlore total (mg.L^{-1})	1,8	0,5	0,67	1,5	1,7	2	7,3	35
Concentration en chlore libre (mg.L^{-1})	1,5	0,5	0,36	1,2	1,4	1,6	5,8	35
Concentration en chlore combiné (mg.L^{-1})	0,3	0,2	0,02	0,2	0,3	0,4	0,9	48
Température ($^{\circ}\text{C}$)	28,7	1,3	25,9	28	28	29,1	33	35
pH	7,2	0,4	1,9	7,0	7,2	7,3	10,0	35
Nombre moyen d'enfants (enfants.j ⁻¹)	11,1	8,1	0	4,7	10,5	17,2	32	296
Nombre moyen d'adultes (adultes.j ⁻¹)	2,8	6,6	0	0	0	1,2	45	296
Nombre moyen de personnes (personnes.j ⁻¹)	15,2	8,2	1	8,7	15	20,2	45	296
Volume du bassin (m^3)	344,2	286,7	45	96	210	600	1300	0
Débit de recirculation ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	213,3	111,8	50	100	200	280	440	66

- Analyse multivariée

Une analyse multivariée consiste à déterminer le modèle le plus adapté aux données à partir des variables retenues pour expliquer la distribution des concentrations investiguées dans la base. Pour tenter de comprendre les variations des concentrations observées, une analyse par Anova multifactorielle a été réalisée en intégrant dans le modèle les paramètres caractérisant le type de bassin, le débit de recirculation, le nombre moyen de personnes dans le bassin, et la présence ou non de déchloramineur UV.

Dans les différents modèles établis (Tableau X), le type de bassin ressort systématiquement comme une variable pouvant expliquer les concentrations en chlore combiné, en chlore libre, en chlore total et en THM. À l'exception du bromoforme, le débit de renouvellement est également présent dans les différents modèles et la présence de déchloramineur UV pour cinq des sept paramètres. En revanche, le nombre moyen de personnes n'est impliqué que dans trois modèles.

Cependant, les valeurs du $R^2_{\text{ajusté}}$ de chaque modélisation sont assez faibles (variations entre 0,08742 et 0,4602). Ces valeurs ne permettent donc pas de conclure en des modèles suffisamment robustes pour expliquer les variables d'intérêt, puisqu'aucun de ces modèles n'explique au moins 50% de la variance des concentrations investiguées.

Tableau X : Comparaison des modèles de l'analyse multifactorielle en fonction des paramètres étudiés

	Modèle	$R^2_{\text{ajusté}}$*
Chlore total	- Type de bassin - Débit de renouvellement	0,154
Chlore libre	- Type de bassin - Débit de recirculation - Nombre moyen de personnes	0,149
Chlore combiné	- Type de bassin - Débit de recirculation - Présence de déchloramineur UV	0,138
Dichlorobromométhane	- Type de bassin - Débit de recirculation - Nombre moyen de personnes - Présence de déchloramineur UV	0,460
Dibromochlorométhane	- Type de bassin - Débit de recirculation - Nombre moyen de personnes - Présence de déchloramineur UV	0,460
Bromoforme	- Type de bassin - Présence de déchloramineur UV	0,087
Chloroforme	- Type de bassin - Débit de recirculation - Présence de déchloramineur UV	0,363

* Le $R^2_{\text{ajusté}}$ renseigne la part de la variance de la variable d'intérêt expliquée par le modèle et est donc une mesure du degré d'adéquation du modèle. Par exemple, un $R^2_{\text{ajusté}}$ de 0,1537 indique que 15,4% de la variance du paramètre étudié est expliquée par le modèle. De ce fait, plus la valeur du $R^2_{\text{ajusté}}$ est élevée, meilleur est le modèle.

- Analyse des corrélations

Une analyse des corrélations a été réalisée sur l'ensemble de la base de données, avec une focalisation sur les corrélations faisant intervenir le volume des bassins et le débit de recirculation. La même analyse a ensuite été réalisée en considérant séparément les mesures effectuées avec et sans déchloramineur (Figure 27). En revanche, elle n'est pas réalisable établissement par établissement, puisque les valeurs du volume des bassins et du débit de recirculation sont les mêmes pour tous les prélèvements effectués au sein d'un établissement. Il n'y a donc aucune variance pour ces variables.

Il existe une corrélation significative entre deux variables si la p-value associée à cette relation est inférieure à 0,05. L'intensité de la corrélation est ensuite donnée par la valeur absolue du coefficient de corrélation, celle-ci variant entre 0 et 1 : 1 signifiant une corrélation parfaite entre les deux variables et 0 une absence totale de corrélation. De plus, le signe du coefficient indique si la corrélation est négative ou positive.

En présence de déchloramineur UV, il existe une corrélation positive significative (avec $\alpha = 0,05$) entre :

- Le volume du bassin et le débit de recirculation ($r = 0,91$), le nombre moyen d'adultes ($r = 0,27$) et la concentration en chlore combiné ($r = 0,36$) ;
- Le débit de recirculation et la concentration en chlore total ($r = 0,02$).

Il existe également une corrélation négative significative (avec $\alpha = 0,05$) entre :

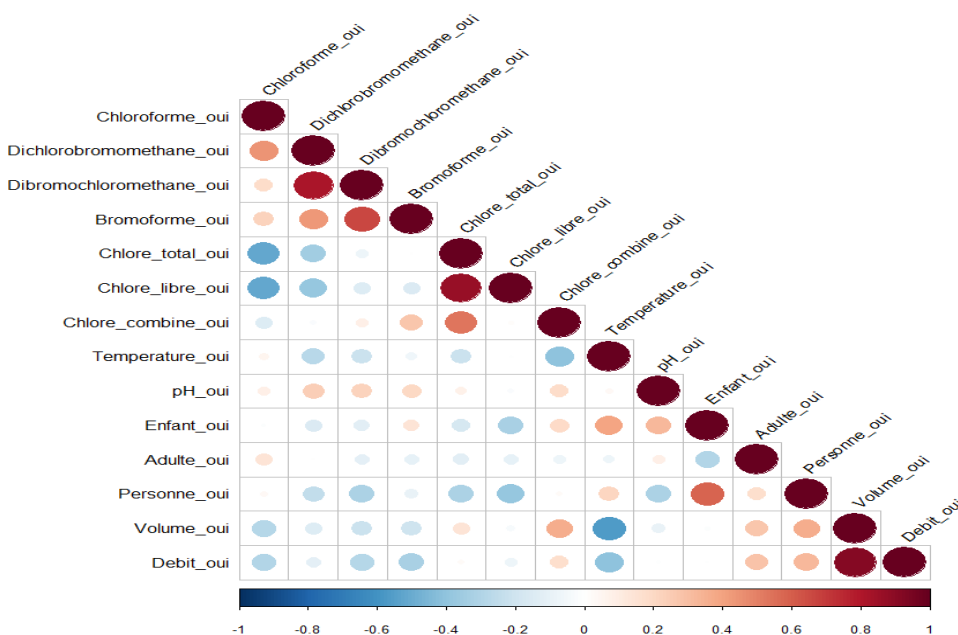
- Le volume du bassin et la température ($r = -0,57$), les concentrations en bromoforme ($r = -0,21$), en dichlorobromométhane ($r = -0,15$) et en dibromochlorométhane ($r = 0,22$) ;
- Le débit de recirculation et la concentration en chloroforme ($r = -0,30$).

En absence de déchloramineur, il existe une corrélation positive significative (avec $\alpha = 0,05$) entre :

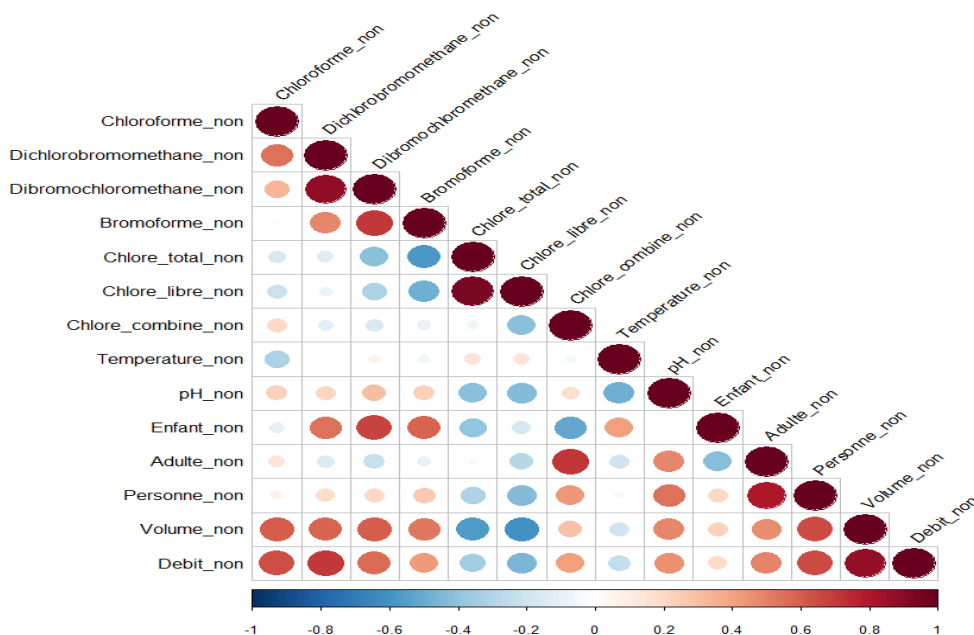
- Le volume du bassin et le débit de recirculation ($r = 0,87$), et les concentrations en dichlorobromométhane ($r = 0,58$) et en chloroforme ($r = 0,6$) ;
- Le débit de recirculation et les concentrations en dichlorobromométhane ($r = 0,7$) et en chloroforme ($r = 0,64$) et le nombre moyen de personnes ($r = 0,65$).

Il existe également une corrélation négative significative (avec $\alpha = 0,05$) entre :

- Le volume du bassin et la température ($r = -0,2$) ;
- Le débit de recirculation et la température ($r = -0,25$).



(a) Présence de déchloramineur



(b) Absence de déchloraminateur

Figure 27 : Analyse des corrélations entre les paramètres étudiés en présence de déchloraminateur (a) et en absence de déchloraminateur (b)

7.2.3 Analyse des données au niveau de chaque piscine

Les établissements de natation municipaux de la ville de Paris utilisent tous le chlore comme produit de désinfection. Cependant leur système de traitement de l'eau, leur ventilation et leur architecture diffèrent, ainsi que le volume des bassins et la fréquentation. Ces aspects peuvent donc fortement influencer les concentrations en polluants dans l'eau et dans l'air.

- Analyse descriptive

Lors de cette analyse statistique, l'absence de connaissances précises sur les conditions d'exploitation des piscines (tels que le type de bassin, le débit de circulation d'eau, la fréquentation et le renouvellement de l'air au moment des prélèvements d'eau et d'air, etc) ne permet pas de réaliser une comparaison directe de l'ensemble des concentrations en chloramines et THM, en présence et en absence de déchloraminateur.

L'impact d'un déchloraminateur UV a donc été étudié piscine par piscine, en comparant les concentrations de chaque paramètre étudié en présence et en absence de déchloraminateur ; au vu du faible nombre de données disponibles par paramètre, l'analyse a été effectuée à l'aide de tests non-paramétriques (test de Mann-Whitney).

Le Tableau XI présente le nombre de piscines dans lesquelles des variations significatives des paramètres étudiés (augmentation ou diminution en présence d'un déchloraminateur) sont détectés.

Tableau XI : Impact des déchloramineurs UV sur les paramètres caractérisant la qualité des eaux de piscines et nombre d'établissements concernés

	Nombre d'établissements pour lesquels une variation significative du paramètre étudié est détectée en présence de déchloramineur UV [A] <i>(pourcentage par rapport au nombre total d'établissements étudiés (n =13))</i>	Sens de variation du paramètre étudié en présence de déchloramineur UV <i>(Nombre de piscine concernées par l'effet détecté / [A])</i>
Chlore total	3 (23%)	Augmentation (1/3) Diminution (2/3)
Chlore libre	1 (8%)	Augmentation (1/1)
Chlore combiné	5 (38%)	Augmentation (1/5) Diminution (4/5)
Dichlorobromométhane	4 (31%)	Augmentation (4/4)
Dibromochlorométhane	3 (23%)	Augmentation (2/3) Diminution (1/3)
Bromoforme	1 (8%)	Augmentation
Chloroforme	7 (54%)	Augmentation (7/7)

À la vue de ces résultats, il est difficile de conclure à un effet significatif d'un déchloramineur UV sur la qualité de l'eau des piscines.

Pour le chlore total et le chlore libre, en présence de déchloramineur UV, les concentrations moyennes dans l'eau ne varient pas significativement dans presque la majorité des établissements.

Pour le chlore combiné, en présence de déchloramineur UV, les concentrations moyennes dans l'eau diminuent significativement dans quatre établissements (31%) et augmentent significativement dans un établissement (8 %).

Pour le dichlorobromométhane, en présence de déchloramineur UV, les concentrations moyennes dans l'eau augmentent significativement dans quatre établissements (31%).

Pour le dibromochlorométhane, en présence de déchloramineur UV, les concentrations moyennes dans l'eau augmentent significativement dans deux établissements (15%) et diminuent significativement dans un établissement (8 %).

Pour le chloroforme, en présence de déchloramineur UV, il est constaté une augmentation de la concentration dans l'eau des bassins dans un peu plus de la moitié des établissements étudiés (54%).

7.2.4 Caractéristiques des paramètres déterminés dans l'air des piscines

Dans la base de données du contrôle sanitaire, aucune mention n'atteste formellement de la présence d'un déchloramineur UV lors de la réalisation d'un prélèvement d'air. Cependant, compte tenu de la réglementation actuelle imposant le contrôle de la qualité de l'air parallèlement

au contrôle de la qualité de l'eau des bassins en présence de déchloramineur UV, il a été considéré pour cette analyse statistique que tout prélèvement d'air effectué le même jour qu'un prélèvement d'eau dans un établissement pouvait être considéré comme un indicateur de la présence d'un déchloramineur UV.

De plus, lors de l'analyse n'ont été pris en compte que les données relatives à la qualité de l'air dans les établissements disposant de données relatives à l'eau obtenues en présence et en absence de déchloramineur.

La base de données analysée comporte donc 238 concentrations en chloramines et 139 concentrations en THM déterminées au niveau de l'air (à proximité des bassins) dans 13 établissements.

Les concentrations en trichloramine et en THM (exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) dans l'air des 13 piscines étudiées, en présence et en absence de déchloramineur, sont présentées dans le Tableau XII.

Pour la trichloramine, les concentrations moyennes dans l'air sont respectivement de 227,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en présence de déchloramineur UV, et de 172,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en absence de déchloramineur UV. Dans sept piscines, la comparaison n'a pu être effectuée par manque de données.

Dans deux des treize piscines étudiées, il est constaté une augmentation de la concentration en trichloramine dans l'air en présence de déchloramineur UV ; inversement, dans trois autres, il est observé une diminution de la concentration en trichloramine en présence de déchloramineur UV. Dans une piscine, les concentrations en trichloramine sont comparables en présence et en absence de déchloramineur UV. Dans sept piscines, la comparaison n'a pu être effectuée par manque de données.

Pour les THM, les concentrations moyennes dans l'air sont respectivement de 129,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en présence de déchloramineur UV, et de 51,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en absence de déchloramineur UV.

Dans cinq des treize piscines étudiées, il est constaté une augmentation des THM dans l'air en présence de déchloramineur UV ; inversement, dans une des piscines, il est observé une diminution des THM en présence de déchloramineur UV.

Tableau XII : Données disponibles et concentrations en trichloramine et en THM dans l'air des 13 piscines équipées en déchloramineur

Légende :

- Avec = présence d'un déchloramineur lors du prélèvement d'air
- Sans = absence de déchloramineur lors du prélèvement d'air

Piscines	Nombre de données disponibles						Concentrations moyennes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
	trichloramine			THM			trichloramine		THM	
	Total	Avec	Sans	Total	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans
A	22	16	4	11	10	1	149,2	178,8	110,0	35,4
B	25	17	8	16	8	8	368,1	140,8	357,4	14,3
C	28	24	4	15	13	2	134,5	262,0	77,0	45,6
D	12	12	0	0	0	0	297,3	DM	DM	DM
E	28	14	12	17	8	9	235,9	296,7	83,7	58,8

F	0	0	0	0	0	0	DM	DM	DM	DM
G	4	0	4	4	0	4	DM	142,8	DM	47,2
H	24	0	20	16	0	12	DM	176,6	DM	59,8
I	22	0	22	13	0	13	DM	87,8	DM	46,4
J	28	0	22	17	0	14	DM	160,7	DM	47,2
K	23	8	11	16	6	10	257,6	252,9	59,8	92,3
L	0	0	0	0	0	0	DM	DM	DM	DM
M	22	14	8	14	8	6	217,2	130,0	108,3	32,8
ENSEMBLE DES BASSINS	238	105	115	139	53	79	227,1	172,5	129,3	51,4

* DM : Données manquantes

Tableau XIII : Impact d'un déchloramineur sur la concentration en chloramines et en trihalométhanes dans l'air des piscines – Comparaison par test de Mann-Whitney

Piscines	Impact d'un déchloramineur sur la concentration en trichloramine dans l'air		Impact d'un déchloramineur sur la concentration en THM dans l'air	
	Significativité	Conclusion	Significativité	Conclusion
A	$p = 0,777$	Pas d'effet	Donnée manquante ¹²	-
B	$p = 0,029$	Effet (Augmentation)	$p = 0,002$	Effet (Augmentation)
C	$p = 0,005$	Effet (Diminution)	$p = 0,051$	Pas d'effet
D	Donnée manquante	-	Donnée manquante	-
E	$p = 0,269$	Pas d'effet	$p = 0,163$	Pas d'effet
F	Donnée manquante	-	Donnée manquante	-
G	Donnée manquante	-	Donnée manquante	-

¹² Le test de Mann Whitney n'a pas pu être réalisé pas manque de données de concentration en THM dans l'air lorsque le déchloramineur n'est pas en fonctionnement.

H	Donnée manquante	-	Donnée manquante	-
I	Donnée manquante	-	Donnée manquante	-
J	Donnée manquante	-	Donnée manquante	-
K	$p = 0,772$	Pas d'effet	$p = 0,356$	Pas d'effet
L	Donnée manquante	-	Donnée manquante	-
M	$p = 0,076$	Pas d'effet	$p = 0,004$	Effet (Augmentation)
ENSEMBLE DES BASSINS	$p = 0,358$	Pas d'effet	$< 0,0001$	Effet (Augmentation)

Au vu de ces résultats, il est difficile de conclure à un effet significatif d'un déchloramineur UV sur la qualité de l'air ambiant autour des bassins.

Pour la trichloramine, en présence de déchloramineur UV, il est observé une augmentation significative des concentrations pour un bassin (piscines B) et une diminution des concentrations pour le bassin C ; pour les quatre autres bassins pour lesquels des données sont disponibles, aucun effet significatif n'est constaté.

Pour les THM, en présence de déchloramineur UV, il est observé une augmentation significative des concentrations pour seulement deux bassins (piscines B et M) ; pour les trois autres bassins pour lesquels des données sont disponibles, aucun effet significatif n'est constaté.

Par ailleurs, plus de la moitié des treize bassins n'ont pas l'information nécessaire pour étudier l'effet d'un déchloramineur sur la qualité de leur air ambiant (cf données manquantes en présence et/ou en absence de déchloramineur). De ce fait, l'analyse effectuée sur l'ensemble des bassins, et mettant en évidence un effet significatif sur la concentration en THM (mais aucun effet sur les concentrations en chloramines) peut difficilement être exploité en tant que tel.

De plus, aucune tendance n'apparaît, puisque pour les deux établissements pour lesquels un effet significatif a été mesuré sur la concentration en chloramines du fait de la présence de déchloramineur UV, l'un engendre une diminution des concentrations et l'autre une augmentation. En ce qui concerne la concentration en THM, en revanche, les deux seuls bassins pour lesquels un effet a été mesuré montre une tendance à l'augmentation des concentrations avec le dispositif. Cependant, les effectifs sont trop faibles là encore pour pouvoir conclure en une tendance évidente.

7.2.5 Conclusion de l'analyse statistique des données du contrôle sanitaire effectué sur les piscines de la Ville de Paris

L'objectif de cette analyse statistique était d'identifier si la présence de déchloramineur UV dans les piscines influe sur la qualité de l'eau des bassins, ainsi que sur la qualité de l'air ambiant autour de ces bassins. D'éventuelles associations entre la présence d'un déchloramineur et la

distribution des concentrations des paramètres retenus ont été recherchées, ainsi que d'éventuelles interactions avec d'autres paramètres caractéristiques des établissements étudiés (type de bassin, fréquentation des bassins, débit de recirculation, nombre de personnes dans le bassin).

Il apparaît que pour les paramètres étudiés, les mesures effectuées au sein des mêmes bassins avec et sans déchloramineur ne sont pas significativement différentes pour une grande partie des 13 établissements investigués.

De plus, la recherche de déterminants parmi d'autres paramètres spécifiques aux bassins (type de bassin, fréquentation de ces établissements, débit de recirculation, nombre de personnes dans le bassin) pouvant expliquer une différence de qualité de l'eau des bassins n'a pas permis de conclure en un modèle suffisamment robuste permettant d'expliquer la distribution de telles concentrations. Cette mauvaise adéquation des modèles retenus avec la situation étudiée peut être expliquée par le manque de données sur certaines variables et/ou le choix des variables retenues pour cette analyse.

Points à retenir

Les analyses statistiques des données issues du contrôle sanitaire effectué dans les piscines de la Ville de Paris tendent à montrer que l'effet d'un déchloramineur UV sur la qualité des eaux de piscines (concentrations en chloramines, en THM) peut être influencé par des paramètres liés strictement au fonctionnement de la piscine (volume du bassin, apport d'eau neuve, recirculation de l'eau, nombre de personnes dans le bassin, ventilation des locaux, phénomènes de transfert eau/air).

Pour vérifier ces hypothèses, la réalisation d'essais, avec et sans déchloramineur UV, dans un bassin expérimental, avec contrôle des paramètres mentionnés précédemment, permettrait de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses, et d'évaluer précisément l'efficacité et l'innocuité des déchloramineurs.

8 Conclusions et recommandations

Les chloramines minérales, prises en compte dans le dosage du chlore combiné, ainsi que le chlore libre absorbent le rayonnement UV dans le domaine des longueurs d'onde compris entre 200 et 350 nm. Ces molécules sont donc susceptibles d'être photolysées par irradiation UV. Depuis quelques années, des procédés mettant en œuvre des lampes à rayonnements UV (ou déchloramineurs UV) sont insérés, généralement après l'unité de filtration, sur la filière de traitement des eaux dans de nombreux centres aquatiques, afin de réduire la concentration en chlore combiné dans les eaux des bassins.

Actuellement, 1350¹³ réacteurs ont été installés en France dans des piscines recevant du public. Les lampes équipant ces appareils sont des lampes basse pression (BP) émettant à $\lambda=254$ nm ou des lampes moyenne pression (MP) émettant entre $\lambda=200$ et 350 nm. Elles sont insérées dans des gaines de quartz ; le type de quartz utilisé (s'il est dopé ou non) peut favoriser la formation d'ozone et engendrer des réactions radicalaires modifiant alors la nature et la concentration des sous-produits de désinfection (SPD) présents dans l'eau et dans l'air des piscines. Chaque lampe délivre une dose de rayonnements UV comprise entre 16 mJ.cm⁻² (uniquement pour des lampes BP) et 60 mJ.cm⁻² (lampes BP ou MP). La dose UV délivrée joue un rôle majeur dans la nature et la concentration des sous-produits formés lors de l'irradiation des eaux de piscines. Cependant, la définition actuelle de ce paramètre n'est pas adaptée à l'usage des déchloramineurs UV puisqu'elle repose sur des essais réalisés, avec une dose UV unique et sur l'efficacité de désinfection vis-à-vis des micro-organismes et non sur la destruction de molécules chimiques.

En outre, pour chaque lampe, la dose est déterminée uniquement à $\lambda=254$ nm, ce qui ne permet pas d'évaluer correctement les réacteurs équipés de lampes MP. Enfin, la dose délivrée par un réacteur UV, dose annoncée par les distributeurs de déchloramineurs, ne peut pas correspondre à une dose « réelle » perçue par le flux d'eau, car celle-ci va dépendre des vitesses de recirculation de l'eau et du nombre de passage de l'eau à travers le réacteur¹⁴.

S'il est clairement admis que la réaction du chlore avec les molécules organiques et minérales apportées par les baigneurs engendrent la formation de SPD et en particulier celle des chloramines, la revue de la littérature a mis en évidence la contribution non négligeable des paramètres de fonctionnement et d'usage de l'établissement aquatique (fréquentation, taux de renouvellement et taux de recirculation de l'eau, conditions aérauliques, concentration en chlore libre, concentration en matière organiques, taille du bassin) dans la formation et la répartition entre les phases aqueuse et gazeuse des SPD. L'utilisation des procédés de déchloramination UV peut également modifier la composition des SPD compte tenu du caractère photosensible de certains d'entre eux. Or, l'impact réel de ce type d'installation sur la composition de l'eau et de l'air des bassins n'est pas clairement élucidé puisqu'à ce jour, tous les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'utilisation des déchloramineurs UV ne sont pas démontrés.

L'irradiation UV des eaux de piscine conduit à une dégradation rapide de certaines molécules par des phénomènes de photolyse directe ou de réactions radicalaires ayant lieu au sein même du réacteur. Au vue de la revue bibliographique, les déchloramineurs UV permettraient de réduire de façon modérée les concentrations en chlore combiné et même en trichloramine dans certaines conditions de fonctionnement des piscines. Cet effet semblerait un peu plus marqué avec les réacteurs équipés de lampes MP.

Cependant les rayonnements UV vont conduire à une augmentation de la consommation de chlore. La photolyse de ce dernier conduit à la formation d'espèces radicalaires (OH[•] et Cl[•]) au fort

¹³ Le nombre de réacteurs UV proposé dans le rapport correspond au nombre de réacteurs UV installés dans des piscines en France, communiqué par les industriels lors des auditions.

¹⁴ Les doses UV réelles correspondraient aux doses UV cumulées et non à des doses instantanées.

pouvoir oxydant qui vont réagir notamment avec des composés présents dans l'eau des bassins qui sont non réactifs vis-à-vis du chlore. L'existence de ces réactions engendre une augmentation des vitesses de photodécomposition du chlore libre et par delà une modification de la composition chimique de l'eau et/ou de l'air des bassins.

La revue bibliographique et les analyses réalisées sur certaines piscines montrent des résultats contradictoires sur l'évolution des SPD lorsqu'un déchloramineur UV est installé dans un établissement. Comme pour l'efficacité, d'autres paramètres d'exploitation de la piscine comme l'hydraulique, l'aéraulique, la fréquentation, l'usage des bassins semblent également influencer les concentrations en SPD.

Bien que les études ayant fait l'objet de publications aient été réalisées dans des conditions expérimentales très différentes, il apparaît que l'utilisation de déchloramineurs UV conduit à :

- une augmentation de la concentration en trihalométhanes (THM) dans l'eau et en particulier de la concentration en chloroforme. L'amplitude plus faible des variations observées lors des études réalisées en grandeur réelle peut être expliquée par une volatilisation plus importante due à l'usage même des bassins (strippage du bac tampon, jeux d'eau, bain à remous, etc.) (De Laat et al., 2008 - 2011) ;
- une faible augmentation de la concentration de certains acides haloacétiques (Wang, 2015 ; Jo, 2008) ;
- une formation accrue de chlorure de cyanogène (CICN) (Weng, 2011) ;
- un impact sur la formation de NDMA (augmentation ou diminution de la concentration en fonction des conditions de traitement de l'eau) (IRSST, 2015 ; Soltermann, 2013) ;
- la formation rapide d'haloacétonitrile (Wang, 2015) ;
- la formation d'ions chlorate et bromate suite à la photolyse de chlore (Wang, 2015) ;
- une augmentation de la concentration en chloropicrine (De Laat et al., 2008 - 2011) ;
- une photolyse plus rapide des sous-produits bromés (De Laat et al., 2008 - 2011) ;
- une inefficacité sur l'élimination de l'hydrate de chloral (Freyer, 2012 ; Cimetière et De Laat, 2014).

Dans les conditions analytiques actuelles, seule une fraction des molécules susceptibles de se former lors de l'irradiation UV a été identifiée à ce jour. En effet, environ la moitié des composés organohalogénés présents dans les eaux de piscine n'ont pas encore été identifiés. L'avancement des connaissances scientifiques et le développement de nouvelles techniques analytiques peuvent permettre de détecter la présence et/ou les variations de concentration d'autres composés dans l'eau et dans l'air des piscines.

Dans l'attente d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'utilisation des procédés mettant en œuvre des lampes à rayonnements UV, le GT propose que leur utilisation soit conditionnée à la mise en place de mesures permettant d'améliorer leur contrôle et leur suivi, ainsi qu'une nouvelle procédure d'évaluation de leur efficacité et de leur innocuité :

Concernant les réacteurs, le GT recommande :

- d'utiliser des gaines de quartz dopé permettant de couper les $\lambda < 230$ nm pour tous les réacteurs, quel que soit le type de lampes équipant ces réacteurs. Ces filtres limitent les risques de formation de sous-produits indésirables mettant en jeu :
 - les réactions radicalaires secondaires issues de la formation de l'ozone pour les lampes BP ;
 - les réactions de photolyse des ions nitrate et nitrite pour les lampes MP ;

- d'équiper systématiquement d'un radiomètre les réacteurs afin de mesurer et contrôler l'intensité d'émission des lampes équipant ces derniers ;
- d'intégrer dans les notices d'utilisation des réacteurs, outre les fréquences normales de renouvellement des lampes et de calibration du (ou des) radiomètre(s), les caractéristiques de l'eau et/ou les signaux qui indiqueraient la nécessité de procéder à un renouvellement anticipé des lampes ;
- de faire figurer dans le carnet sanitaire les opérations de maintenance et d'entretien du déchloramineur UV ;
- de définir un paramètre permettant de caractériser les performances du réacteur en lieu et place de la dose UV (germicide) telle qu'actuellement définie. Cette "nouvelle" dose UV pourrait être déterminée soit :
 - en fonction de la puissance des lampes installées rapportée à la gamme de débit de circulation de l'eau (puissance électrique totale des lampes UV en kW, rapportée au débit d'eau transitant à travers le déchloramineur (en $\text{m}^3 \cdot \text{jour}^{-1}$). Le distributeur devrait alors indiquer le débit journalier minimum et le débit journalier maximum de recirculation de l'eau permettant d'assurer le taux de déchloration revendiqué ;
 - en fonction du rendement d'élimination d'un actinomètre chimique (à définir en fonction du type et du nombre de lampes équipant le déchloramineur). Là aussi, ce rendement devrait être fourni pour une gamme de débit de recirculation donnée.

Concernant l'usage des déchloramineurs UV, le GT propose lors du fonctionnement de ces derniers :

- de rappeler que la présence de molécules cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) dans l'eau et/ou dans l'air d'un établissement aquatique doit conduire le gestionnaire à prendre des mesures permettant de réduire leurs concentrations à un niveau aussi bas que possible (principe ALARA¹⁵) ;
- de maîtriser la formation de THM et, en tout état de cause, que la valeur guide de $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ en THM dans l'eau proposée par l'Agence dans ses précédents rapports relatifs aux piscines soit respectée ;
- d'ajuster la concentration en chlore à une valeur la plus basse possible, tout en respectant la limite minimale réglementaire fixée pour le chlore libre actif, afin de limiter la formation de SPD chlorés photo-induits. Néanmoins, cette concentration devra être suffisante pour garantir une qualité microbiologique conforme de l'eau ;
- de ne pas réduire les apports d'eau neuve par rapport à ceux existant avant la mise en fonctionnement des déchloramineurs UV. En effet, les études ont montré la nécessité d'un renouvellement de l'eau important même en présence de rayonnements UV pour optimiser l'élimination de la trichloramine ;
- d'analyser régulièrement la concentration en potassium dans l'eau des bassins afin de déterminer la gestion de l'hydraulicité d'un bassin car ce cation est un très bon traceur de la pollution anthropique et sa concentration a tendance à augmenter lorsque l'apport d'eau neuve est faible (De Laat et *al.*, 2011) ;

¹⁵ ALARA est l'acronyme anglophone de « As Low As Reasonably Achievable » pouvant être traduit en français par « Aussi faible que raisonnablement possible », principe de réduction du risque sanitaire.

- de ne pas réduire les conditions de traitement de l'air (renouvellement, taux de recyclage de l'air, etc.) par rapport à celles existantes avant l'installation de ces procédés ;
- d'appliquer de façon rigoureuse les règles d'hygiène recommandées dans les précédents rapports de l'Agence relatifs aux piscines (Afsset, 2010 ; Anses, 2013). Le respect de ces règles permet de limiter l'apport de matières organiques dans l'eau et ainsi de limiter la formation des SPD dans l'eau et leur transfert dans l'air.

Concernant l'agrément des procédés de déchloraminations UV, le GT :

- indique que des essais en vraie grandeur pour vérifier l'efficacité ou l'innocuité d'un déchloramineur UV ne conduisent pas à l'obtention de connaissances biologiques ou médicales comme elles sont définies dans la loi n°2012-300 du 5 mars 2012 (loi Jardé) relative aux recherches impliquant la personne humaine. La réalisation de ces essais ne nécessite donc pas l'avis du CPP avant leur réalisation ;
- signale cependant qu'en l'état actuel des connaissances actuelles, ces essais en conditions réelles peuvent induire un risque d'exposition des usagers et du personnel des piscines à des molécules potentiellement néfastes pour la santé et pouvant être générées par l'utilisation de procédés de traitement avant la délivrance de leur autorisation de mise sur le marché par la DGS. Ceci nécessite l'examen de ces pratiques sous l'angle de l'éthique ;
- réitère sa proposition de délivrer des autorisations de mise sur le marché pour ce type d'appareil pour une période limitée (5 ans) ;
- recommande que tout projet de modification de la structure et du fonctionnement du réacteur lors de la période de validité de l'autorisation fasse l'objet d'une obligation de signalement à la DGS (DGS) ;
- propose la mise en place de bassins de simulation dont tous les paramètres d'exploitation et les qualités d'eaux soient maîtrisés et représentatifs de l'exploitation d'une piscine. Sous réserve de la validité de leur représentativité, ces bassins, permettront de tester de façon standardisée les déchloramineurs UV ainsi que les autres produits et procédés de traitements des eaux de piscine, tant sur l'efficacité que sur l'innocuité. Une absence d'augmentation des concentrations des sous-produits de désinfection lors du fonctionnement du déchloramineur UV, notamment celles en trihalométhanes, acides haloacétiques, chlorure de cyanogène, ions bromate, NDMA et haloacétonitriles validera l'innocuité du procédé ;
- recommande le développement d'un protocole unique pour tester ces appareils ;
- propose une fois ce nouveau protocole validé, de réévaluer les procédés actuellement agréés.

Compte tenu de ces éléments, l'Agence procèdera à une révision du référentiel pour la constitution des dossiers de demande d'autorisation des produits et procédés de traitements des eaux de piscines (Anses, 2011).

Au terme de l'expertise, il apparaît un manque de connaissances sur l'efficacité et l'innocuité des déchloramineurs équipés de lampes à rayonnements UV. Le groupe de travail propose plusieurs axes de recherches à développer afin de déterminer l'efficacité et l'innocuité des déchloramineurs UV :

- identifier les mécanismes réactionnels ayant lieu au sein du réacteur UV et des bassins ;

- poursuivre des études sur l'influence des conditions opératoires et la gestion du bassin sur l'efficacité des procédés de déchloramination UV ainsi que sur l'optimisation de leur performance ;
- développer un modèle de prédiction du potentiel d'émission des SPD en fonction des conditions opératoires ;
- démontrer scientifiquement la diminution de la concentration en trichloramine dans l'eau et/ou dans l'air en présence de déchloramineur UV ;
- établir une comparaison de la cinétique de photolyse de la trichloramine dans l'eau en présence de chlore avec la cinétique de volatilisation de la trichloramine ;
- étudier l'impact de l'utilisation des déchloramineurs UV sur des eaux atypiques (eau de mer, eaux minérales naturelles).

9 Bibliographie

9.1 Publications

Abidi H., Gass J.L., Grenier-Loustalot M.F. (2001). Analyse quantitative de l'urée dans l'eau par HPLC-APCI-MS-MS et HPLC-ES-MS-MS, *Actual. Chimique* ; 4 : 33-36.

Afsset (2009). Convention de recherche et développement : Caractérisation microbiologique et physico-chimique des piscines atypiques sur le territoire français. Rapport non publié.

Afsset (2010 a). Risques sanitaires liés aux piscines. Évaluation des risques sanitaires liés aux piscines. Partie 1 : piscines réglementées. Avis de l'Afsset. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort.

Afsset (2010 b). Élaboration de VTRs par voie orale fondées sur les effets reprotoxiques pour l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétique et l'acide dibromoacétique. Maisons-Alfort : Afsset.

Aggazzotti G., Predieri G. (1986). Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy : levels of VHO in drinking waters, surface waters and swimming pools, *Water Res.* ; 20 (8) : 959–963.

Aggazzotti G., Fantuzzi G., Righi E., et al. (1995). Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools, *J. Chromatogr. A* ; 710 (1) : 181–190.

Aggazzotti G., Fantuzzi G., Righi E., et al. (1998). Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools, *Sci. Total Environ.* ; 217 (1–2) : 155–163.

Anipsitakis G.P., Tufano T.P., Dionysiou D.D. (2008). Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate, *Wat. Research*; 42: 2899-2910.

Anses (2010). Évaluation de l'innocuité des réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultraviolets et de l'efficacité de ces procédés pour la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine. Rapport et lignes directrices (saisine 2009-SA-0002). Anses. Maisons-Alfort.

Anses (2011). Référentiel pour la constitution des dossiers de demande d'autorisation des produits et procédés de traitement des eaux de piscines. Rapport d'expertise collective 22p. Anses. Maisons-Alfort.

Anses (2012). Avis de l'Anses relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence de N-nitrosomorpholine dans l'eau destinée à la consommation humaine (saisine 2012-SA-0172). Anses. Maisons-Alfort.

Anses (2013). Éléments d'évaluation des risques sanitaires liés aux piscines. Risques sanitaires liés aux piscines. Partie 2 : bains à remous. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Anses. Maisons-Alfort.

Anses (2014). Avis sur un projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 7 avril 1981 fixant les dispositions techniques applicables aux piscines. 22 p. Anses. Maisons-Alfort.

Alouini Z., Seux R. (1988). Kinetics and mechanisms of hypochlorite oxidation of creatinine, *Water Res.* ; 22 (12) : 1519-1526.

Barbot E., Moulin P. (2008). Swimming pool water treatment by ultrafiltration–adsorption process, *J. Membrane Sci.* ; 314 : 50–57.

Basden K. (2006). Swimming pool and spa pool atmospheres, *Clean Air Environ. Qual.* ; 40 (2) : 32–35.

Beech J.A, Raymond D., Orsaz C., et al. (1980). Nitrates, Chlorates, and Trihalomethanes In Swimming Pool Water, *AJPH* ; 70 (1) : 79-82.

- Benoit F.M., Jackson R. (1987). Trihalomethane formation in whirlpool spas, *Water Res.* ; 21 (3) : 353–357.
- Berg M., Müller S.R., Mühlemann J., et al. (2000). Concentrations and mass fluxes of chloroacetic acids and trifluoroacetic acid in rain and natural waters in Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* ; 34 (13) : 2675–2683.
- Bernard A. (2007). Chlorination products : emerging links with allergic diseases, *Curr. Med. Chem.* ; 14 (16) : 1771-1782.
- Bessonneau V., Derbez M., Clément M., et al., (2011). Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools, *Int. J. Hyg. Environ. Health* ; 215 : 76–85.
- Blatchley E.R., Cheng M. (2010). Reaction mechanism for chlorination of urea, *Environ. Sci. Technol.* ; 44 : 8529-8534.
- Bingbing X., Zhonglin C., Fei Q., et al., (2009). Inhibiting the regeneration of N-nitrosodimethylamine in drinking water by UV photolysis combined with ozonation, *J. Hazard. Mater.* ; 168 (1) : 108-114.
- Bolton J.R., Fitzsimmons S.R., Patel S.R., et al. (2002). Experimental determination of the fluence (UV dose) required in the photodegradation of NDMA in a treated waste water, *Proceedings of the 30th AWWA Water Quality Technology Conference* ; Seattle, WA, USA, 10-14 November 2002.
- Bolton J.R., Fitzsimmons S.R., Yoo L.J., et al. (2001). Ultraviolet Treatment and Potential Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) in a Water Reclamation Treatment Plant – Report study.
- Bolton J.R., Linden K.G. (2003). Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments, *J. Environ. Engr.* ; 129 (3) : 209-216.
- Boudiaf N. (2006). Photodécomposition de la monochloramine en solution aqueuse. Rapport master 2 Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitiers, juillet 2006.
- Braun A.M., Maurette, M.T., Oliveros, E., « Technologie photochimique », Presses Polytechniques Romandes, 1^{ère} édition, 1986.
- Brunet R., Berne F., De Laat J. (2010). Sous-produits de chloration dans les eaux de piscines publiques, *EIN* ; 333 : 83-88.
- Cammann K., Hübner K., (1995). Trihalomethane concentrations in swimmers' and bath attendants' blood and urine after swimming or working in indoor swimming pools, *Arch. Environ. Health Int. J.* ; 50 (1) : 61–65.
- Cassan D., Mercier B., Castex F., et al. (2006). Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool, *Chemosphere* ; 62 : 1507-1513.
- Cardador M., Gallego M., (2011). Haloacetic acids in swimming pools : swimmer and worker exposure, *Environ. Sci. Technol.* ; 45 : 5783–5790.
- Caro J., Gallego M. (2007). Assessment of exposure of workers and swimmers to trihalomethanes in an indoor swimming pool, *Environ. Sci. Technol.* ; 41 (13) : 4793–4798.
- Catto C., Sabrina S., Ginette C.T., et al. (2012). Occurrence and spatial and temporal variations of disinfection by-products in the water and air of two indoor swimming pools, *Int. J. Environ. Res. Public Health* ; 9 (8) : 2562–2586.
- Chambon P., Taveau M., Morin M., et al. (1983). Survey of trihalomethane levels in Rhône-Alps water supplies. Estimates on the formation of chloroform in wastewater treatment plants and swimming pools, *Water Res.* ; 17 (1) : 65–69.
- Chen B., Lee W., Westerhoff P.K., et al. (2010). Solar photolysis kinetics of disinfection by-products, *Water Res.* ; 44 : 3401–3409.
- Choi J., Valentine R.L. (2003). N-Nitrosodimethylamine formation by free-chlorine-enhanced nitrosation of dimethylamine, *Environ. Sci. Technol.* ; 37 : 4871-4876.
- Chowdhury S., Alhooshani K., Karanfil T. (2014). Disinfection by-products in swimming pool : occurrences, implications and future needs, *Water Res.* ; 53 : 68-109.

- Chu H., Nieuwenhuijsen M. (2002). Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools, *Occup. Environ. Med.* ; 59 (4) : 243–247.
- Cimetièrre N. (2009). Étude de la décomposition de la monochloramine en milieu aqueux et réactivité avec des composés phénoliques. Thèse de l'Université de Poitiers.
- Cimetièrre N., De Laat J. (2014). Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products : A lab-scale study, *Microchem. J.* ; 112 : 34-41.
- Cimetièrre N., Garandel N., Humeau P. (2015). Analysis of chlorinated by-products in swimming pool water by Membrane Introduction Mass Spectrometry – Influence of water physicochemical parameters 6th International Conference on Swimming Pool and Spa, Amsterdam, Pays-Bas, 17-20 Mars.
- Croue J.-P., Reckhow D.A. (1989). The Destruction of Chlorination By-products with Sulfite, *Environ. Sci. Technol.* ; 23 : 1412-1419.
- De Laat J., Berne F. (2009). La déchloramination des eaux de piscines par irradiation UV. Étude bibliographique, *Eur. J. water. Qual.* ; (40) : 129-149.
- De Laat J., Boudiaf N., Dossier-Berne F. (2010). Effect of dissolved oxygen on the photodecomposition of monochloramine and dichloramine in aqueous solution by UV irradiation at 253,7 nm, *Water Res.* ; 44 : 3261- 3269.
- De Laat J., Feng W., Freyfer D.A., et al. (2011). Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity with urea, *Water Res.* ; 45 : 1139-1146.
- De Laat (2008-2011). Influence de la déchloramination UV des eaux de piscines sur les concentrations en sous-produits de chloration. Convention de recherche ANSES n°EST 2008/1/7. Rapport final de fin d'étude, 290 pp.
- Deng L., Wu Z., Yang C., et al. (2014). Photodegradation of Trace Trichloronitromethane in Water under UV Irradiation, *J. Chem.* ; 2014 : 1-7.
- Dickenson E.R., Summers R.S., Croué J.P. (2008). Haloacetic acid and trihalomethane formation from the chlorination and bromination of aliphatic beta-dicarbonyl acid model compounds, *Environ Sci Technol.* ; 1 , 42 (9) : 3226-3233.
- Dyck R., Sadiq R., Rodriguez M.J., et al. (2011). Trihalomethane exposures in indoor swimming pools : A level III fugacity model, *Water Res.* ; 45 : 5084-5098.
- Erdinger L., Kühn K.P., Kirsch F., et al. (2004). Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools, *Int. J. Hyg. Environ. Health* ; 207 (6) : 571–575.
- Fang J.Y., Ling L., Shang C., (2013). Kinetics and mechanisms of pH-dependent degradation of halonitromethanes by UV photolysis, *Water Res.* ; 47 (3) : 1257–1266.
- Fang J., Fu Y., Shang C. (2014). The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/ free chlorine system, *Environ. Sci. Technol.* ; 48 (3) : 1859-1868.
- Fantuzzi G., Righi E., Predieri G., et al. (2001). Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools, *Sci. Total Environ.*; 264 : 257-265.
- Feng Y. , Smith D.W., Bolton J.R. (2007). Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light, *J. Environ. Eng. Sci.* ; 6 : 277–284.
- Fishbein L. (1979). Overview of some aspects of occurrence, formation and analysis of nitrosamines, *Sci. Total Environ.* ; 13 (2) : 157-88.
- Florentin A., Hautemanière A., Hartemann P. (2011). Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools, *Int. J. Hyg. Environ. Health* ; 214 : 461-469.
- Freyfer D.A. (2012). Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine - Effet de l'ozonation. Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, soutenue le 12 décembre 2012, 183 pp.
- Gallard H., von Gunten U. (2002). Chlorination of Phenols : Kinetics and Formation of Chloroform., *Environ. Sci. Technol.* ; 36 (5) : 884–890.

- Garandel N., Cimetière N., Humeau P. (2014). Développement d'une méthode d'analyse par spectrométrie de masse à introduction par membrane (MIMS) pour l'analyse des eaux de piscine. Journées Information Eaux, Poitiers, France, 4-6 Novembre.
- Garcia-Villanova R.J., Oliveira Dantas Leite M.V., Hernández Hierro J.M., et al. (2010). Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins, *Sci. Total Environ.* ; 408 (12) : 2616–2620.
- Gérardin F., Hecht G., Hubert-Pelle G., et al. (2005). Traitement UV : Suivi des concentrations en chloroforme et en trichlorure d'azote dans les eaux de baignade d'un centre aquatique, *INRSST* ; ND 2237 - 201 – 05 : 19-30.
- Glauner T., Kun F., Zwiener C., et al. (2005). Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs), *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* ; 33 (6) : 585 – 594.
- Glaze W.H., Peyton G.R., Lin S., et al. (1982). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. II. Natural trihalomethane precursors, *Environ. Sci. Technol.*; 16 (8) : 454–458.
- Goeres D.M., Palys T., Sandel B.B. (2004). Evaluation of disinfectant efficacy against biofilm and suspended bacteria in a laboratory swimming pool model, *Water Res.* ; 38 (13) : 3103-3109.
- Goldstein S., Rabani J. (2007). Mechanism of nitrite formation by nitrate photolysis in aqueous solutions: The role of peroxyxynitrite, nitrogen dioxide, and hydroxyl radical, *JACS* ; 129 : 10597-10601.
- Golfinopoulos S.K., (2000). Volatile halogenated organics in swimming pools, *Toxicol. Environ. Chem.* ; 76 (3–4) : 219–228.
- Golimowski J., Golimowska K. (1996) UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 325, 111-133.
- Gray E.T. Jr, Margerum D.W., Huffman R.P. (1978). Chloramine equilibria and the kinetics of disproportionation in aqueous solution. *ACS Symposium Series. Am. Chem. Soc.* ; 82 : 264-275.
- Hand V.E., Margerum D.E. (1983). Kinetics and mechanisms of the decomposition of dichloramine in aqueous solutions, *Inorg. Chem.*; 12 : 1449–1456.
- Hanovia Ltd (2009). Online technical Bulletin : The benefits of UV disinfection in the pharmaceutical industry, United Kingdom.
- Hansen K., Willach S., Antoniou M.G., et al. (2012). Effect of pH on the formation of disinfection by-products in swimming pool water—is less THM better ? *Water Res.* ; 46 (19) : 6399–6409.
- Hansen K.M.S., Zortea R., Piketty A., et al. (2013). Photolytic removal of DBPs by medium pressure UV in swimming pool water, *Sci. Total Environ.* ; 443 : 850-856.
- Hansen K.M., Albrechtsen H.J., Andersen H.R. (2013). Optimal pH in chlorinated swimming pools—balancing formation of by-products, *J. Water Health* ; 11 (3) : 465–472.
- Hong H.C., Wong M.H., Liang Y. (2009). Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination, *Arch. Environ. Con. Tox.*; 56 (4) : 638-645.
- Hsu H.T., Chen M.J., Lin C.H., et al. (2009). Chloroform in indoor swimming-pool air : Monitoring and modeling coupled with the effects of environmental conditions and occupant activities, *Water Res.* ; 43 : 3693-3704.
- Humeau P., Cimetière N. (2013). Emissions of chlorination by-products in the atmosphere of indoor swimming pools – Development of a method for the measurement and analysis of the influence of operating parameters on a reference swimming pool 5th International Conference Swimming Pool and Spa, Rome, Italie, 9-12 Avril : 55-56.
- Humeau P., Garandel N., Guilhot J., et al. (2015). Influence of hydrodynamic parameters on transfer of Disinfection By-Products in ambient air of indoor swimming Pool : use of Residence Time Distribution approaches on a reference basin. 6th International Conference on Swimming Pool and Spa, Amsterdam, Pays-Bas, 17-20 Mars.

- InVS (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. Saint-Maurice : InVS. 76 p.
- IARC (1999). Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; 73 : 481–496
- InVS (2007). Évaluation des risques sanitaires des sous produits de 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 : InVS. 54 p.
- IRSST (2015) Impact de quatre filières de traitement de l'eau en piscine sur les concentrations des sous-produits de désinfection. Une étude exploratoire (rapport R-859). Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail. Montréal.pp 33.
- Jafvert C.T., Valentine R.L. (1992). Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci. Technol.* ; 26 (3) : 577-586.
- Jäggli M. (1995). Aspetti della gestione dell'urea nell'acqua di piscina, *Trav. Chim. Aliment. Hyg.*; 86 (1) : 45-54.
- Jayson G.G., Parsons, B.J., Swallow A.J. (1973). Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* ; 1(69) : 1597 – 1607.
- Jean-Luc N. (2007). Photodécomposition de la monochloramine et de la dichloramine en solution aqueuse, Rapport Master 2, Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitiers, juin 2007.
- Jin J., El-Din M.G., Bolton J.R. (2011). Assessment of the UV/chlorine process as an advanced oxidation process, *Water Res.* ; 45 (4) : 1890-1896.
- Judd S.J., Bullock G. (2003). The fate of chlorine and organic materials in swimming pools, *Chemosphere* ; 51 : 869-879.
- Jurado-Sánchez B., Ballesteros E., Gallego M. (2010). Screening of N-nitrosamines in tap and swimming poolwaters using fast gas chromatography, *J. Sep. Sci.* ; 33 (4-5) : 610–616.
- Kanan A. (2010). Occurrence and Formation of Disinfection By-products in Indoor Swimming Pools Water. Thèse de l'université de Clemson (États-Unis).
- Kanan A., Karanfil T. (2011). Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids, *Water Res.*; 45 : 926-932.
- Kelsall H.L., Sim M.R. (2001). Skin irritation in users of brominated pools, *Int. J. Environ. Health Res.* ; 11 (1) : 29–40.
- Keltjens L.L.M. (1987). Optimalisering van de bedrijfsvoering in overdekte zwemgelegenheden (Optimisation of management in indoor swimming pools), Ministry of VROM, Den Haag, The Hague, p. 153.
- Keuten M.G.A., Schets F.M., Schijven J.F., et al. (2012). Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools, *Water Res.*; 46 (11) : 3682-3692.
- Keuten M.G.A., Peters M.C.F.M., Daanen H.A.M., et al. (2014). Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, *Water Res.*; 53 : 259-270.
- Kim H., Shim J., Lee S. (2002). Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water, *Chemosphere* ; 46 : 123-130.
- Kim H., Han K. (2011). Swimmers contribute to additional formation of N-nitrosamines in chlorinated pool water, *Toxicol. Environ. Heal. Sci.* ; 3 (3) : 168–174.
- Klaning U.K., Wolff T. (1985). Laser flash photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO, and BrO⁻ in aqueous solution. Reactions of Cl⁻ and Br⁻ atoms, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* ; 89 : 243-245.

- Kozłowska K., Polkowska Ż., Namieśnik J., (2006). Effect of treated swimming pool water on the levels of trihalomethanes in swimmer's urine, *Toxicol. Environ. Chem.* ; 88 (2): 259–272.
- Kramer M., Hübner I., Rörden, O., et al. (2009). Haloacetonitriles - another important group of disinfection byproducts in swimming pool water. Swimming Pool & Spa International Conference London.
- Kristensen G.L.H., Klausen M.M., Andersen H.R., et al. (2009). Full scale test of UV-based water treatment technologies at Gladsaxe Sport Centre – with and without advanced oxidation mechanisms. Swimming Pool & Spa International Conference London.
- Kristensen G.H., Klausen M.M., Andersen H.R. (2012). Afprøvning af forskellige renseteknologier på svømmebade [Testing of different treatment technologies in swimming pools]. Danish Nature Agency, Ministry of the Environment, Denmark 2010. Danish
- Kuhn H.J., Bravslasky S.E., Schmidt R. (2004) chemical actinometry (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*; 76 (12) : 2105–2146.
- Kunping W., Jinsong G., Min Y., et al. (2008). Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*; 162 (2) : 1243-1248.
- Lahl U., Batjer K., Duszeln J., et al. (1981). Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection, *Water Res.* ; 15 (7) : 803–814.
- Lahoutifard N., Lagrange P., Lagrange J. (2003). Kinetics and mechanism of nitrite oxidation by hypochlorous acid in the aqueous phase, *Chemosphere* ; 50 (10) : 1349-57.
- Lakind J.S., Richardson S.D., Blount B.C. (2010). The good, the bad, and the volatile: can we have both healthy pools and healthy people? *Environ. Sci. Technol.*; 44 : 3205-3210.
- Lawrence J. (1977). The Oxidation of Some Haloform Precursors with Ozone ; 3rd International Symposium on Ozone Technology, International Ozone Institute, Paris,.
- Lee C., Choi W., Kim Y.G., et al. (2005). UV Photolytic Mechanism of N-Nitrosodimethylamine in Water : Dual Pathways to Methylamine versus Dimethylamine, *Environ. Sci. Technol.* ; 39 (7) : 2101–2106.
- Lee C., Yoon J. (2007). UV-A Induced photochemical formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in the presence of nitrite and dimethylamine, *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry* ; 189 : 128-134.
- Lee J., Ha K.-T., Zoh K.-D., (2009). Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods, *Sci. Total Environ.* ; 407 (6) : 1990–1997.
- Lee J., Jun M.-J., Lee M.-H., et al. (2010). Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods, *Int. J. Hyg. Environ. Heal.* ; 213 : 465-474.
- Legay C., Rodriguez M.J., Sérodes J.B., et al. (2010). Estimation of chlorination byproducts presence in drinking water in epidemiological studies on adverse reproductive outcomes : a review, *Sci. Total Environ.* ; 408 (3) : 456–472.
- Lekkas T.D., Nikolaou A.D. (2004). Degradation of disinfection byproducts in drinking water, *Environ. Eng. Sci.* ; 21 : 493–506.
- Lévesque B., Ayotte P., Tardif R., et al. (2000). Evaluation of the health risk associated with exposure to chloroform in indoor swimming pools, *J. Toxic. Environ. Health A* ; 61 (4) : 225–243.
- Li J.W., Blatchley III E.R. (2007). Combined application of UV radiation and chlorine : implications with respect to DBP formation and destruction in recreational water applications. Disinfection 207. Current practice and future trends in disinfection : water, wastewater, stormwater, water reuse and biosolids, Pittsburg, USA.
- Li J., Blatchley III E.R. (2009). UV photodecomposition of inorganic chloramines, *Environ. Sci. Technol.*; 43 : 60-65.

- Li X., Ma J., Liu W., et al. (2012). Efficient reductive dechlorination of monochloroacetic acid by sulfite/UV process. *Environ. Sci. Technol.* ; 46 : 7342-7349.
- Liu W., Cheung L. M., Yang X., et al. (2006). THM, HAA and CNCl formation from UV irradiation and chlor(am)ination of selected organic waters, *Wat. Res.*; 40 (10) : 2033–2043.
- Liu Y.S., Ying G.G., Shareef A., et al. (2012). Biodegradation of the ultraviolet filter benzophenone-3 under different redox conditions, *Environ. Toxicol. Chem.* ; 31 (2) : 289–295.
- Lobachev V.L., Rudakov E.S., (2006). The chemistry of peroxyxynitrite. Reaction mechanisms and kinetics, *Usp. Khim.* ; 75 (5) : 422–444.
- Loos R., Barceló D., (2001). Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A* ; 938 (1) : 45–55.
- Lordel S. (2011). Synthèse et caractérisation de polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction sélective de résidus d'explosifs pour le développement de dispositifs de terrain. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie soutenue le 19 septembre 2011.
- Lourencetti C., Grimalt J.O., Marco E., et al. (2012). Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: air–water distributions and human exposure, *Environ. Int.* ; 45 :59–67.
- Machado F., Boule P., (1995). Photonitration and photonitrosation of phenolic derivatives induced in aqueous solution by excitation of nitrite and nitrate ions, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* ; (86) : 73–80.
- Mack J., Bolton J.R. (1999). Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution : A review, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*; 128 : 1–13.
- Maia R., Correia M., Pereira I.M.B., et al. (2014). Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples, *Microchem. J.* ; 112 : 164–171.
- Martinez D., Borrull F., Calull M. (1999). Evaluation of different electrolyte systems and on-line preconcentrations for the analysis of haloacetic acids by capillary zone electrophoresis, *J. Chromatogr. A* ; 835 (1–2) : 187.
- Massin N., Bohadana A.B., Wild P., et al. (1998). Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools, *Occup. Environ. Med.* ; 55 (4) : 258-263.
- Miljøstyrelsen (1988). Kontrol med svømmebade, Veiledning fra Miljøstyrelsen Nr.3.
- Mills A., Belghazi A., Rodman D. (1996). Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis, *Water Res.*; 30 (9) : 1973-1978.
- Montesinos I., Cardador M., Gallego M. (2011). Determination of halonitromethanes in treated water, *J. Chromatogr. A* ; 1218 (18) : 2497–2504.
- Montesinos I., Gallego M. (2012). Headspace gas chromatography–mass spectrometry for rapid determination of halonitromethanes in tap and swimming pool water, *Anal. Bioanal. Chem.* ; 402 : 2315–2323.
- Muellner M.G., Wagner E.D., McCalla K., et al. (2007) Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids : are nitrogen-containing DBPs more toxic ? *Environ. Sci. Technol.* ; 41 (2) : 645–651.
- Na C., Olson T. (2004). Stability of Cyanogen Chloride in the Presence of Free Chlorine and Monochloramine, *Environ. Sci. Technol.* ; 38 (22) : 6037–6043.
- Neta P., Dorfman L. M. (1968). Pulse Radiolysis Studies. XIII. Rate Constants for the Reaction of Hydroxyl Radicals with Aromatic Compounds in Aqueous Solutions, *Advances in Chemistry* ; 81(15) : 222–230.
- Nicole I., De Laat J., Dore M., et al. (1991). Etude de la dégradation des trihalo-méthanés en milieu aqueux dilué par irradiation UV - détermination du rendement quantique de photolyse à 253,7 nm, *Environ. Technol.*; 12 (1) : 21-31.

- Norin H., Renberg L. (1980). Determination of trihalomethanes (THM) in water using high efficiency solvent extraction, *Water Res.* ; 14 (10) : 1397–1402.
- Nowell L.H., Hoigné J. (1992a). Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelength II. Hydroxyl radical production, *Water Res.* ; 26 (5) : 593-598.
- Nowell L.H. et Hoigné J. (1992b). Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelength II. Hydroxyl radical production, *Water Res.* ; 26 (5) : 599-605.
- Ogata Y., Suzuki T., Takagi K. (1979). Photolytic oxidation of aliphatic acids by aqueous sodium hypochlorite, *J. Chem. Soc.; Perkin Transactions 2* : 1715-1719.
- Ogata Y., Tomizawa K. (1984). Photoreaction of benzoic acid with sodium hypochlorite in aqueous alkali, *J. chem. Soc.; Perkin Transactions 2* (6) : 985-988.
- Oliver B.G., Carey J.H. (1977). Photochemical production of chlorinated organic in aqueous solutions containing chlorine, *Environ. Sci. Technol.*; 11 (9) : 893-895.
- OMS (2003). Cyanide in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality.
- Ormeci B., Ducoste J.J., Linden K.J. (2005). UV disinfection of chlorinated water : impact on chlorine concentration and UV delivery, *J. water supply : Research and technology –AQUA*; 54 (2) : 189-199.
- Panyakapo M., Soontornchai S., Paopuree P. (2008). Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water, *J. Environ. Sci.* ; 20 (3) : 372–378.
- Parinet J., Tabaries S., Coulomb B., et al. (2011). Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine, *Water Res.* ; 46 (3) : 828–836.
- Patterson J., Boateng J., Walker L.T., et al. (2012). Cytotoxic Effects of Multiple N-nitrosamines in Human Liver Cell Line Hep2G: Possible Mechanisms of Action, *J. Pharmacol. Toxicol.* ; 7 (3) : 114-127.
- Paulus H., Seu R., Derreumaux L. (2010). Élimination des sous-produits de désinfection de l'eau et de l'air d'un bassin de piscine couverte par un dispositif de transfert eau-air, *L'eau, l'industrie, les nuisances* ; 333 : 94-98.
- Peldszus S., Andrews S.A., Souza R., et al. (2004). Effet of medium-pressure UV irradiation on bromates concentrations in drinking water : a pilot-scale study, *Water Res.*; 38 : 211-217.
- Phillip N.H., Gürten E., Diyamandoğlu V. (2006). Transformation of Bromine Species During Decomposition of Bromate under UV Light from Low Pressure Mercury Vapor Lamps, *Ozone : Sci. Eng.* ; 28 (4) : 217-228.
- Pozzi R., Bocchini P., Pinelli F., et al. (2011). Determination of nitrosamines in water by gas chromatography/chemical ionization/selective ion trapping mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* ; 1218 (14) : 1808–1814.
- Prieto-Blanco M., Alpendurada M., López-Mahía P., et al. (2012) Improving methodological aspects of the analysis of five regulated haloacetic acids in water samples by solid-phase extraction, ion-pair liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry, *Talanta* ; 94 : 90–98.
- Qiang Z., Adams C. (2004). Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-flow Spectrophotometry, *Environ. Sci. Technol.*; 38 : 1435-1444.
- Radomski J.L., Greenwald D., Hearn W.L., et al. (1978). Nitrosamine formation in bladder infections and its role in the ethiology of bladder cancer, *J. Urol.*; 120 : 48-50.
- Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., et al. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research, *Mutat. Res. Rev.*; 636 (1–3) : 178–242.
- Richardson S.D., De Marini D., Kogevinas M., et al. (2010). What's in the pool ? A Comprehensive Identification of Disinfection By-products and Assessment of Mutagenicity of Chlorinated and Brominated Swimming Pool Water, *Environ. Health Pers.*; 118 (11) : 1523-1530.

- Richardson S.D., Cristina Postigo D., Barcel_o, C.P.D. (Eds.) (2012). Drinking Water Disinfection By-products: Emerging Organic Contaminants and Human Health. *Handbook of Environmental Chemistry*, 20 : 93-138.
- Rook J.J., (1980). Possible pathways for the formation of chlorinated degradation products during chlorination of humic acids and resorcinol. In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, R.L. Jolley, W.A. Brungs, R.B. Cummings (Eds.), Vol. 3 Ann Arbor Science, Michigan: 85–98.
- Riley T.L., Mancy K.H., Boettner E.A. (1978) in “*Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*”; Jolly, R. L., Gorcher, H., Hamilton, D. H., Jr., Eds.; Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI”, 2 : 543.
- Rudra A., Thacker N.P., Pande S.P. (2005). Hydrogen peroxide and ultraviolet irradiations in water treatment, *Environ. Monit. Assess.* ; 109 : 189–97.
- Sá C.S.A., Boaventur R.A.R., Pereir I.B. (2012). Analysis of haloacetic acids in water and air (aerosols) from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD, *J. Environ. Sci. Health A* ; 47 (2) : 176–183.
- Sarrión M., Santos F., Galceran M., (2000). In situ derivatization/solid-phase microextraction for the determination of haloacetic acids in water, *Anal. Chem.* ; 72 (20) : 4865–4873.
- Sharpless C.M., Linden K.G. (2003). Experimental and Model Comparisons of Low- and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H₂O₂ Assisted UV Photodegradation of N-nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.*; 37 (9) : 1933-1940.
- Schmalz C., Frimmel F.H., Zwiener C. (2011). Trichloramine in swimming pools - Formation and mass transfert, *Water Res.* ; 45 (8) : 2681-2690.
- Schreiber I.M., Mitch W.A. (2006). Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramines speciation and dissolved oxygen, *Environ. Sci. Technol.* ; 40 (19) : 6007-6014.
- Schreiber I.M., Mitch W.A. (2007). Enhanced nitrogenous disinfection byproduct formation near the breakpoint: implications for nitrification control, *Environ. Sci. Technol.* ; 41 (20) : 7039-7046.
- Seux R. (1988). Evolution de la pollution apportée par les baigneurs dans les eaux de piscine sous l'action du chlore, *Journal Français d'Hydrologie* ; 19 (2) : 151-168.
- Shah A.D., Dotson A. D., Linden K. G., et al. (2011) Impact of UV Disinfection Combined with Chlorination/Chloramination on the Formation of Halonitromethanes and Haloacetonitriles in Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.*; 45 (8) : 3657–3664.
- Siddiqui M., Amy G., Ozekin K., et al. (1994a). Alternative strategies for removing bromate, *J. Am. Water Works Assoc.* ; 86 (10) : 81-96.
- Siddiqui M., Amy G., Zhai W., et al. (1994b). Removal of bromate after ozonation during drinking water treatment. Proceedings American water works association annual conference, New York, NY : 881- 905.
- Silva Z.I., Rebelo M.H., Silva M.M., et al. (2012). Trihalomethanes in Lisbon indoor swimming pools: occurrence, determining factors, and health risk classification, *J. Toxic. Environ. Health A* ; 75 (13–15) : 878–892.
- Soltermann F., Lee L., Canonica S., et al. (2013). Enhanced N-nitrosamine formation in pool water by UV irradiation of chlorinated secondary amines in the presence of monochloramine, *Water Res.*; 47 (1) : 79-90.
- Soltermann F., Widler T., Canonica S., et al. (2014). Photolysis of inorganic chloramines and efficiency of trichloramine abatement by UV treatment of swimming pool water, *Water res.* ; 56 : 280-291.
- Soltermann F. (2015) Trichloramine in swimming pool water: analysis methods, factors influencing its fate and effects of UV treatment. Thèse de doctorat de l'institut EAT-Zürich.

Soulard M., Bloc F., Hatterer A. (1983). Comparaison du comportement chimique du chlore et du brome en épuration d'eau, *Revue Française des Sciences de l'Eau* ; 2 : 1-23.

Spangenberg D., Möller U., Kleinermanns K. (1996). Photooxidation of exhaust pollutants IV. Photocatalytic and thermal decomposition of trichloroacetic acid: degradation efficiencies and products, *Chemosphere* ; 33 : 43-49.

Stefan M.I., Bolton J. R. (2002). UV Direct Photolysis of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) : Kinetic and Product Study, *Helv. Chim. Acta* ; 85 (5) : 1416-1426.

Tachikawa M., Aburada T., Tezuka M., et al. (2005). Occurrence and production of chloramines in the chlorination of creatinine in aqueous solution, *Water Res.*; 39 : 371-379.

Teo T.L.L., Coleman H.M., Khan S.J. (2015). Chemical contaminants in swimming pools : Occurrence, implications and control, *Environment International.* ; 76 : 16-31.

Thibaud H., De Laat J., Merlet N., et al. (1987). Chloropicrin formation in aqueous solution : Effect of nitrites on precursors formation during the oxidation of organic compounds, *Water Res.*; 21 (7) : 813-882.

Uhl W., Hartmann C. (2005). Disinfection by-products and microbial contamination in the treatment of pool water with granular activated carbon, *Water Sci. Technol.*; 52 (8) : 71-76.

Uhlig S., Skibinski B., Uhl W. (2013). How does swimming pool water treatment affect formation and removal of disinfection by-products: first experience using a pilot scale swimming pool model. In : E. Ferretti, G. Fantuzzi, V. Romano Spica, S. Caroli and L. Bonadonna (Editors), *Fifth International Conference on Swimming Pool and Spa*, Rome (Italy), p. 48-49, april 9-12 (ISSN 0393-5620).

US EPA (2006). UVGM-ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule.

Villanueva C.M., Gagniere B., Monfort C., et al. (2007). Sources of variability in levels and exposure to trihalomethanes, *Environ. Res.* ; 103 (2) : 211-220.

Villanueva C.M., Font-Ribera L. (2012). Health impact of disinfection by-products in swimming pools, *Ann. Ist Super Sanita* ; 48 (4) : 387-396.

Vione D., Minero C., Housari F., et al. (2007). Photoinduced transformation processes of 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol on nitrate irradiation, *Chemosphere* ; 69 : 1548-1554.

Voisin C., Sardella A., Bernard A. (2014). Risks of new-onset allergic sensitization and airway inflammation after early age swimming in chlorinated pools, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* ; 217 (1) : 38-45.

Von Gunten U. (2003). Ozonation of drinking water Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*; 37: 1469-1487.

Von Sonntag C., Schuchmann H.-P. (1991). The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods, *Angewandte Chemie (International Edition in English)* ; 30 (10) : 1229-1253.

Vrillet G. (2010). Utilisation de lampes UV basse pression amalgame pour la déchloramination en piscine publique = Use of UV low pressure amalgam lamps for dechloramination of public swimming pool , *l'eau, l'industrie, les nuisances* ; 333 : 99-103.

Walse S.S., Mitch W.A. (2008). Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools, *Environ. Sci. Technol.* ; 38 (42) : 1032-1037.

Wang K., Guo J., Yang M., et al. (2009). Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes, *J. Hazard Mater.* ; 162 (2-3) : 1243-1248.

- Wang W., Qian Y., Boyd J.M., et al. (2013). Halobenzoquinones in Swimming Pool Waters and Their Formation from Personal Care Products, *Environ. Sci. Technol.* ; 47 : 3275-3282.
- Wang X., Leal M.G., Zhang X., et al., (2014). Haloacetic acids in swimming pool and spa water in the United States and China, *Front. Environ. Sci. Eng.* ; 1–5.
- Wang D., Bolton J.R., Andrews S.A., et al. (2015). Formation of disinfection by-products in the ultraviolet/chlorine advanced oxidation process, *Sci. Total Environ.*; 15 (518-519) : 49-57.
- Watts M.J., Linden K.G. (2007). Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, *Water Res.* ; 41 (13) : 2871-2878.
- Weaver W.A., Li J., Wen Y., et al. (2009). Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools, *Water Res.* ; 43 (13) : 3308–3318.
- Weisel C.P., Richardson S.D., Nemery B., et al. (2009). Childhood asthma and environmental exposures at swimming pools: State of the science and research recommendations, *Environ. Health Perspect.*; 117 : 500-507.
- Weng S.C., Blatchley III E.R. (2011). Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use : national swimming competition, *Water Res.*; 45 (16) : 5241-5248.
- Weng S.C., Li J., Blatchley III E.R. (2012). Effects of UV₂₅₄ irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic N-precursors in swimming pools, *Water Res.*; 46 : 2674-2682.
- Weng S.C., Li J., Wood K.V., et al. (2013). UV-induced effects on chlorination of creatinine, *Water Res.* ; 47 (14) : 4948-4956.
- Wolfe R.L., Ward N.R., Olson B.H. (1984) ; Inorganic chloramines as drinking water disinfectants : a review, *J. Am. Water Works Assoc.*; 76 (5) : 74.
- Wu C., Wei D., Fan J. (2001). Photosonochemical degradation of trichloroacetic acid in aqueous solution, *Chemosphere* ; 44 (5) :1293-1297.
- Xiao F., Zhang X., Zhai H., et al. (2012). New halogenated disinfection Byproducts in swimming pool water and their permeability across skin, *Environ. Sci. Technol.* ; 46 (13) : 7112-7119.
- Xu B., Chen Z., Qi F. et al. (2009). Degradation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in water by UV/O₃, *Journal of Water Supply : Research and Technology—AQUA* ; 58 (2) : 135–145 .
- Yeh R.Y., Farré M.J., Stalter D., et al. (2014). Bioanalytical and chemical evaluation of disinfection by-products in swimming pool water, *Water Res.* ; 59 : 172–184.
- Zhao Q., Shanga C., Zhanga X., et al. (2012). Formation of halogenated organic byproducts during medium-pressure UV and chlorine coexposure of model compounds, NOM and bromide, *Water Res.* ; 45 (19) : 6545–6554.
- Zuo G.M., Cheng Z.X., Li G.W., et al. (2007). Study on photolytic and photocatalytic decontamination of air polluted by chemical warfare agents (CWAs). *Chem. Eng. J.* ; 128 : 135–140.
- Zwiener C., Richardson S.D., De Marini D.M., et al. (2007). Drowning in Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water, *Environ. Sci. and Technol.*; 41 : 363-372.

9.2 Normes

DIN 19643-1 (2012). Treatment of water of swimming pools and baths - Part 1: General requirements.

NF X 50-110 (mai 2003). Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement X 50-110).

Norme NF EN ISO 7393-2 (2000). Qualité de l'eau - Dosage du chlore libre et du chlore total.

SIA. (2000). « Eau et installations de régénération de l'eau dans les piscines publiques ». N° SIA 385/1.

9.3 Législation et réglementation

Arrêté du 9 octobre 2012 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi des réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultraviolets utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine pris en application de l'article R. 1321-50 (I et II) du code de la santé publique.

Circulaire du 22 février 2008 relative aux dispositions réglementaires applicables aux piscines ouvertes au public, à l'utilisation des produits et procédés de traitement de l'eau et notamment à ceux mettant en œuvre des lampes à rayonnement ultraviolet (UV) pour la déchloration des eaux.

Code de la santé publique (2015) Livre 1^{er} : protection des personnes en matière de santé : titre II recherche biomédicale, chapitre 1^{er} Principes généraux. Article L1121-4 modifié par Loi n°2004-806 du 9 août 2004 - art. 88 JORF 11 août 2004

Code de la santé publique (2015 a). Section 1 : Normes d'hygiène et de sécurité applicables aux piscines et baignades aménagées. Article D 1332-3.

Code de la santé publique (2015 a). Section 1 : Normes d'hygiène et de sécurité applicables aux piscines et baignades aménagées. Article D 1332-6.

FINLEX (2002). Social.och hälsovårdsministeriets förordning om kvalitetskrav på och kontrollundersökning av bassängvatten i simhallar och badanläggningar. Lagstiftning-Ursprungliga författningar- 315/2002.

Gouvernement de la Région de Bruxelles-Capitale (2002). Arrêté du 10 octobre 2002 du Gouvernement de la Région de Bruxelles-Capitale fixant des conditions d'exploitation pour les bassins de natation.

Gouvernement du Québec (2002). Règlement Q-2, r18-1-02 sur la qualité de l'eau des piscines et autres bassins artificiels, loi sur la qualité de l'environnement.

Health Protection NSW (2013). Public swimming pool and spa pool advisory document.

Journal Officiel de la République Française. (1981). Arrêté du 7 avril 1981 fixant les dispositions techniques applicables aux piscines modifié par l'arrêté du 28 septembre 1989 et l'arrêté du 18 janvier 2002 - NOR : MESP0220296A - Version consolidée au 23 janvier 2002 - Version en vigueur au 20 juillet 2015.

Journal Officiel de la République Française (2003). Décret n°2003-110 du 11/02/03, JO du 13 février révisant et complétant les tableaux des maladies professionnelles annexés au livre IV du code de la sécurité sociale (deuxième partie Décrets en Conseil d'État).- NOR : SOCS0320208D.

LOI n° 2012-300 du 5 mars 2012 relative aux recherches impliquant la personne humaine (1).NOR: SASX0901817L.Version consolidée au 17 juillet 2015

OMS (2006). Guidelines for safe recreational waters. Volume 2 – Swimming pools and similar recreational-water environments. Geneve : OMS. 118p.

Pool water treatment advisory group, Sport England, Department for Education and Employment et al. (2009). Swimming pool water. Treatment and quality standards for pools and spas. 202 p.

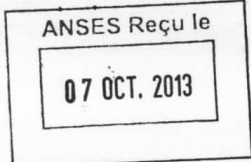
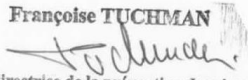
Règlement (UE) No 536/2014 du Parlement Européen et du Conseil du 16 avril 2014, relatif aux essais cliniques de médicaments à usage humain et abrogeant la directive 2001/20/CE. Disponible

sur : <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32014R0536> – consulté le 20 mai 2015.



ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine

	 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	2013 -SA- 0 1 9 0
Ministère des Affaires Sociales et de la Santé		
<p>Direction générale de la santé Sous-direction de la prévention des risques liés à l'environnement et à l'alimentation Bureau de la qualité des eaux DGS/EA 4 N° 230</p> <p><u>Personne chargée du dossier :</u> Arnaud LACROIX Tel : 01. 40. 56. 40. 83.</p>	<p>Paris, le 2 4 SEP. 2013</p> <p>Le Directeur général de la santé</p> <p>à</p> <p>Monsieur le Directeur général de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) Direction de l'Evaluation des Risques - UERE 27-31, Avenue du Général Leclerc 94701 MAISONS-ALFORT CEDEX</p>	
<p>OBJET : Demande d'avis sur un projet d'arrêté modifiant l'arrêté du 7 avril 1981 fixant les dispositions techniques applicables aux piscines.</p> <p>N/REF. : DGS EA4 N° 130018 (<i>numéro de dossier à rappeler dans toute correspondance</i>)</p>		
<p>Le présent projet d'arrêté vise à modifier l'arrêté du 7 avril 1981 fixant les dispositions techniques applicables aux piscines.</p> <p>Il introduit le nouveau référentiel de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail pour l'instruction des demandes d'autorisations des produits et procédés de traitement des eaux de piscines notamment pour les déchloramineurs.</p> <p>Il prévoit également l'encadrement des expérimentations en grandeur réelle dans des piscines pilotes. Il prend en compte des modifications suite à la création des agences régionales de santé.</p> <p>Conformément à l'article D.1332-3 du code de la santé publique, le recueil de l'avis de l'Anses sur le projet d'arrêté est de droit.</p> <p>Cette saisine est enregistrée à la Direction générale de la santé sous l'intitulé suivant :</p> <p style="text-align: center;">DEMANDE D'AVIS SUR UN PROJET D'ARRETE MODIFIANT L'ARRETE DU 7 AVRIL 1981 FIXANT LES DISPOSITIONS TECHNIQUES APPLICABLES AUX PISCINES</p> <p>et porte le numéro : 130018.</p> <p>C'est pourquoi, je souhaiterais disposer de votre avis sur ce projet de texte dans les délais les meilleurs.</p>		
<p> Françoise TUCHMAN Sous-directrice de la prévention des risques liés à l'environnement et à l'alimentation</p>		
<p>14 avenue Duquesne - 75350 Paris 07 SP - ☎ : 01 40 56 60 00 – Télécopie : 01 40 56 50 56 - www.sante.gouv.fr</p>		

Annexe 2 : Concentrations en sous-produits de désinfection dans les eaux de piscine

(Source Téo, 2015)

Tableau XIV : Concentrations des trihalométhanes (THMs) dans les eaux de piscine

Pays	Type de bassin	Désinfectant	Concentration en THMs ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				Méthode de détection	Référence	
			CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃			
U.S.	extérieur	Chlore	390 (max)	120 (max)	83 (max)	8 (max)	GC-ECD	Beech et al. (1980)	
Suisse	NR	Chlore	50–100				GC-ECD	Norin and Renberg (1980)	
		Brome					400		GC-ECD
Allemagne	couvert	Chlore	43–980	0.1–150	0.1–140	< 0.1–88	GC-ECD	Lahl et al. (1981)	
France	NR	Chlore	< 0.5–665				< 0.5–45	GC-ECD	Chambon et al. (1983)
	NR	Brome	1–14				180–600	GC-ECD	
Italie	NR	Chlore	62–180	6–10	0.8–2.0	< LODa	HS-GC-ECD	Aggazzotti and Predieri (1986)	
Canada	Spa	Chlore	15–370					GC-MS	Benoit and Jackson (1987)
	Spa	Brome					37–3600	GC-MS	
Italie	intérieur	Chlore	9–180					HS-GC-ECD	Aggazzotti et al. (1995)
Allemagne	intérieur	Chlore	3–28	0.7–6	0.03–7	0.02–2	HS-GC-ECD	Cammann and Hübner (1995)	
Italie	intérieur	Chlore	25–43	2–3	0.5–10	0.1	GC-MS	Aggazzotti et al. (1998)	

Pays	Type de bassin	Désinfectant	Concentration en THMs ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				Méthode de détection	Référence
			CHCl3	CHCl2Br	CHClBr2	CHBr3		
Grèce	intérieur	Chlore	4–26	0.3–7	0.5–3	0.07–1	PAT–GC	Golfinopoulos (2000)
Canada	intérieur	Chlore	18–80				HS–GC–ECD	Lévesque et al. (2000)
	intérieur	Chloree	20–85	0.2–2	< LODa	< LODa	NR	Kelsall and Sim (2001)
Australie	-	Chlore/Ozone	13–24	0.1–0.9	< LODa	< LODa	NR	
	-	Brome/Ozone	< LODa	0.3–0.5	0.8–1.2	100–160	NR	
Italie	intérieur	Chlore	33.2 (moy)	4 (moy)	2 (moy)	0.4 (moy)	HS–GC–ECD	Fantuzzi et al. (2001)
Royaume Uni	intérieur	Chlore	45–212	2–23	0.7–7	0.7–2	GC–ECD	Chu and Nieuwenhuijsen (2002)
Allemagne	Intérieur	Chlore	7–25				GC–ECD	Erdinger et al. (2004)
Pologne	intérieure	Chlore	10–41	0.7–6	0.4–2		DAI–GC–ECD	Kozłowska et al. (2006)
Espagne	intérieure	Chlore	95–145	2			HS–GC–MS	Caro and Gallego (2007)
U.S.A	intérieure	Chlore	70–140				MIMS	Li and Blatchley (2007)
	extérieur	Chlore	0.1				MIMS	
France	intérieur	Chlore	47–82	5–12	1–5	1–2	GC–MS	Villanueva et al. (2007b)
Thaïlande	extérieur	Chlore	10–37	9–18	5–23	< 0.07–7	GC–ECD	Panyakapo et al. (2008)
Taiwan	intérieur	Chlore	44–74				GC–MS	Hsu et al. (2009)
Allemagne	intérieur	Chlore	jusqu'à 19	jusqu'à 9	jusqu'à 10	jusqu'à 9	GC–MS	Kramer et al. (2009)
	Intérieur	Chlore	0.2–100	< 0.2–11	< 0.2–6	< 0.2	GC–MS	Lee et al. (2009)
Corée	Intérieur	Ozone/Chlore	0.2–65	< 0.2–6	< 0.2–3	< 0.2	GC–MS	
	Intérieur	EGMO	7–56	2–27	< 0.2–30	< 0.2–36	GC–MS	
U.S.A	bassin 1	NR	41–150	< LODa–22	0.2–55	< LODa–68	MIMS	Weaver et al. (2009)
	bassin 2	NR	22–160	< LODa–21	< LODa–3	< LODa–8	MIMS	

Pays	Type de bassin	Désinfectant	Concentration en THMs ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				Méthode de détection	Référence
			CHCl3	CHCl2Br	CHClBr2	CHBr3		
	bassin 3	NR	< LODa-65	< LODa-26	< LODa-5	< LODa-5	MIMS	
	bassin 4	NR	2–54	< LODa-31	< LODa-7	< LODa-7	MIMS	
	bassin 5	NR	< LODa-45	< LODa-11	< LODa-2	< LODa-4	MIMS	
	bassin 6	NR	7–81	< LODa-38	16–77	8–310	MIMS	
	bassin 7	NR	23–170	< LODa-150	< LODa-25	< LODa-24	MIMS	
	Pool 8	NR	17–130	< LODa-0.1	0.2–8	< LODa-6	MIMS	
	bassin 9	NR	1–300	< LODa-12	< LODa-6	< LODa-22	MIMS	
	bassin10	NR	13–300	< LODa-120	< LODa-9	< LODa-18	MIMS	
	bassin 11	NR	4–170	< LODa-55	< LODa-27	< LODa-8	MIMS	
Espagne	Intérieur	Chlore	8–21	9–27	7–23	3–17	GC–MS	Richardson <i>et al.</i> (2010)
	Intérieur	Brome	0.1–0.3	0.2–0.7	2–3	52–64	GC–MS	
U.S.A	Intérieur	Chlore	25–200	1–28	< 1–10	< 1–1	GC–ECD	Kanan (2010)
	Intérieur	Chlore	< 0.2–46	< 0.2–7	< 0.2	< 0.2	GC–MS	Lee <i>et al.</i> (2010)
Corée	Intérieur	Ozone/Chlore	< 0.2–21	< 0.2–3	< 0.2	< 0.2	GC–MS	
	Intérieur	EGMO	< 0.2–40	< 0.2–34	< 0.2–32	< 0.2–18	GC–MS	
France	Intérieur	Chlore	< 5–73	0.6–15	< 0.5–4	< 0.5–2	GC–MS	Bessonneau <i>et al.</i> (2011)
France	intérieur eau de mer	Chlore	0.01–0.3	0.05–1	3–64	29–930	HS–GC–MS	Parinet <i>et al.</i> (2011)
Portugal	Intérieur	Chlore	18–520				GC–ECD	Sá <i>et al.</i> (2011)
Canada	Intérieur	Chlore	10–46				GC–ITMS	Catto <i>et al.</i> (2012)
Espagne	Intérieur	Chlore	9–20	9–25	7–23	3–16	GC–MS	Lourencetti <i>et al.</i> (2012)

Pays	Type de bassin	Désinfectant	Concentration en THMs ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				Méthode de détection	Référence
			CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃		
	Intérieur	Brome	0.08–0.3	0.2–0.6	2–3	52–61	GC–MS	
Portugal	Intérieur	Chlore	6–120	1–22	1–10	1–6	HS–SPME–GC–ECD	Silva et al. (2012)
Portugal	Intérieur	Chlore	17–400	< 34	< 39	< 36	HS–SPME–GC–ECD	Maia et al. (2014)
Australie	extérieur	Chlore	65–84	2–3	0.3	< 0.1	GC–ECD	Yeh et al. (2014)

Tableau XV : Concentrations en acides haloacétiques dans les eaux de piscine

Pays	Type de bassin	Désinfectant	Concentration en acides haloacétiques ($\mu\text{g.L}^{-1}$)									Méthode de détection	Reference	
			MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	DBAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA			
Espagne	NR	Chlore	25	69	42	7	15						SPE-CZE	Martinez et al. (1999)
Suisse	NR	Chlore	11-120	1-240	17-95								GC-MS	Berg et al. (2000)
Espagne	NR	Chlore	4 (moy)	45 (moy)	150 (moy)	< 0.4	2.8 (moy)	11 (moy)	61 (moy)	33 (moy)	19 (moy)		HS-SPME-GC-ITMS	Sarrion et al. (2000)
Espagne	NR	NR	15-1000	< 0.8	1000-1700	< 0.8	< 1.3	< 0.1	210-910	< 0.4-62	< 0.2-15		SPE-LC-ESI-MS	Loos et Barceló (2001)
	intérieur	Chlore		14-250	20-630								GC-MS	Lee et al. (2010)
Corée	Intérieur	Ozone/Chlore		< 0.3-32	1-86								GC-MS	
	Intérieur	EGMO		2-99	1-410								GC-MS	
Espagne	NR	Chlore	33-40	100-120	60-180	< 0.1	1.7-2.2	< 0.02	3.6-7.4	< 0.12	< 0.4		HS-GC-MS	Cardador et Gallego (2010)
U.S.A	Intérieur	Chlore		52-6800	76-1900		< 1-25	1-180	8-110		< 1		GC-ECD	Kanan (2010)
Espagne	Intérieur	Chlore	9-36	60-120	85-170								HS-GC-MS	Cardador et Gallego (2011)

Pays	Type de bassin	Désinfectant	Concentration en acides haloacétiques ($\mu\text{g.L}^{-1}$)									Méthode de détection	Reference
			MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	DBAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA		
	Intérieur	Chlore	20–34	130–170	99–150							HS–GC–MS	
France	intérieur eau de mer	Chlore	1–96	1–9	3–87	4–160	11–1100	5–220	1–20	36–240	4–430	GC–ECD	Parinet et al. (2011)
Canada	Intérieur	Chlore		48–190	54–200			0.4–3.0	< 1.6– 24			GC–ECD	Catto et al. (2012)
Portugal	NR	Chlore	< 0.3–3	29–84	29–76	< 0.3	0.3–0.7					SPE–LC–MS/MS	Prieto-Blanco et al. (2012)
Portugal	Intérieur	Chlore	0.6–13	0.4–54	0.5–73	0.5– 20	0.1–12 ^a	0.4–25		0.2–0.9	0.4–0.9	HS–SPME–GC–ECD	Sá et al. (2012)
Arabie Saoudite	NR	NR	47–49	11–35	< 2.2–13	9–25	16	6.8–7.1				μ SPE–UPLC–UV	Nsubuga et Basheer (2013)
	Extérieur	NR		310– 1330	370–1140								Wang et al. (2014b)
U.S.A	Intérieur	NR		50–2040	20–2970								
	Spa	NR		50–750	40–530								
Chine	extérieur	Chlore		44–195	33–98								

Concentration en acides haloacétiques ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Pays	Type de bassin	Désinfectant	Concentration en acides haloacétiques ($\mu\text{g.L}^{-1}$)									Méthode de détection	Reference
			MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	DBAA	BCAA	BDCAA	CDBAA	TBAA		
	Intérieur	Chlore		5–60	6–90								
Australie	Varié	Chlore	< 120	0.5–230–2400	110–2600	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 22	0.5–< 0.5	GC–ECD	Yeh et al. (2014)	

MCAA: acide monochloroacétique, DCAA: acide dichloroacétique, TCAA: acide trichloroacétique, MBAA: acide monobromoacétique, DBAA: acide dibromoacétique, BCAA: acide bromochloroacétique, BDCAA: acide bromodichloroacétique, CDBAA: acide chlorodibromoacétique, TBAA: acide tribromoacétique.

SPE: extraction en phase solide, CZE: électrophorèse capillaire, GC: chromatographie en phase gazeuse, MS: spectrométrie de masse, HS: headspace, SPME: microextraction en phase solide, ITMS: spectrométrie de masse par piège ionique, LC: chromatographie en phase liquide, ESI: ionisation par électronébulisateur, ECD: détecteur à capture d'électron, μSPE : extraction sur micro-phase solide, UPLC–UV: chromatographie liquide ultra performance–détection ultraviolet.

NR: Non reporté.

a = DBAA + BDCAA.

Tableau XVI : Concentrations en haloacétonitriles (HANs) dans les eaux de piscine

Pays	Type de bassin	désinfectant	concentration en HANs ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)						Méthode de détection	Référence
			DCAN	DBAN	BCAN	TCAN	CAN	BAN		
U.S.A	Intérieur	Chlore	10–20						MIMS	Li et Blatchley (2007)
	extérieur	Chlore	30						MIMS	
Allemagne	Intérieur	Chlore	< 20	< 6	< 12	< 15		< 13	LLE–GC–MS	Kramer et al. (2009)
	bassin 1	NR	2–21						MIMS	Weaver et al. (2009)
	bassin 2	NR	5–18						MIMS	
	bassin 3	NR	4–14						MIMS	
U.S.A	bassin 4	NR	4–11						MIMS	
	bassin 5	NR	2–40						MIMS	
	bassin 6	NR	6–31						MIMS	
	bassin 7	NR	7–87						MIMS	
	bassin 8	NR	2–24						MIMS	

Pays	Type de bassin	désinfectant	concentration en HANs ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						Méthode de détection	Référence
			DCAN	DBAN	BCAN	TCAN	CAN	BAN		
	bassin 9	NR	0.6–45						MIMS	
	bassin 10	NR	7–44						MIMS	
	Bassin 11	NR	2–47						MIMS	
U.S.A	Intérieur	Chlore	4–47	< 1–5	< 1–13	< 1–1	1–3	< 1–1	GC–ECD	Kanan (2010)
	Intérieur	Chlore	0.5–12	< 0.1–1	< 0.2–2	< 0.2			GC–ECD	Lee et al. (2010)
Korea	Intérieur	Ozone/Chlore	0.2–3	< 0.1–0.8	< 0.2–0.6	< 0.2			GC–ECD	
	Indoor	EGMO	< 0.1–8	< 0.1–7	< 0.2–9	< 0.2			GC–ECD	

DCAN: dichloroacétonitrile, DBAN: dibromoacétonitrile, BCAN: bromochloroacétonitrile, TCAN: trichloroacétonitrile, CAN: chloroacétonitrile, BAN: bromoacétonitrile, EGMO: électrolyse.

LLE: extraction liquide–liquide, GC: gas chromatography,

NR: Not reporté.

a : la limite de detection n'a pas été définie dans l'article

Tableau XVII : Concentrations en halonitrométhane (HNMs) dans les eaux de piscine

Pays	Type de bassin	Désinfectant	concentration en HNMs ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Méthode de détection	Référence
			TCNM	BNM	BCNM		
			Allemagne	Intérieur	Chlore		
U.S.A	Intérieur	Chlore	< 0.7–2	< 0.7–2	0.8–11	GC–ECD	Kanan (2010)
Espagne	NR	Chlore	0.4–2			HS–SDME–GC–MS	Montesinos <i>et al.</i> (2011)
Espagne	NR	Chlore	0.4–2			HS–GC–MS	Montesinos et Gallego (2012)

TCNM: trichloronitrométhane, BNM: bromonitrométhane, BCNM: bromochloronitrométhane,

LLE: extraction liquide–liquide, GC: chromatographie en gaseuse, ECD: détecteur à capture d'électron, MS: spectrométrie de masse, HS: headspace, SDME: micro-extraction sur une goutte.

NR: non reporté.

Tableau XVIII : Concentrations en *N*-nitrosamines dans les eaux de piscine

Pays	Type de désinfectant bassin nt		concentration en <i>N</i> -nitrosamine (ng.L ⁻¹)						Méthode de détection	Référence
			NDMA	NDEA	NMor	NPyr	NPip	NDBA		
U.S.A	Intérieur	Chlore	32 (moy)			< 2	< 2	GC-MS/MS	Walse and Mitch (2008)	
	Intérieur	UV/chlore	≈ 10			< 2	< 2	GC-MS/MS		
	extérieur	Chlore	5 (moy)			< 2	< 2	GC-MS/MS		
	Bains à remous	Chlore	310 (moy)			< 2	< 2	GC-MS/MS		
Espagne	NR	NR	< 0.2-6	< 0.1-1.4		< 0.2-4.5		GC-MS	Jurado-Sánchez et al. (2010)	
U.S.A	Intérieur	Chlore	2-83					GC-MS/MS	Kanan (2010)	
Italie	Intérieur	Chlore	< 1	< 1	< 1	53-127	< 1	< 1	GC/CI/MS	Pozzi et al. (2011)
Corée	Intérieur	Chlore	0.7-210	1.5-53	0.25-34				HPLC-FD	Kim et Han (2011)

Annexe 3 : Faisabilité d'un bassin expérimental de taille pilote

L'examen des dossiers de demandes d'autorisation de mise sur le marché des procédés de déchloration UV reçus à l'Agence a permis de mettre en évidence une grande hétérogénéité dans la réalisation des essais en grandeur réelle, limitant ainsi la possibilité d'évaluer de façon homogène les procédés, et de pouvoir comparer leur efficacités et leur innocuités.

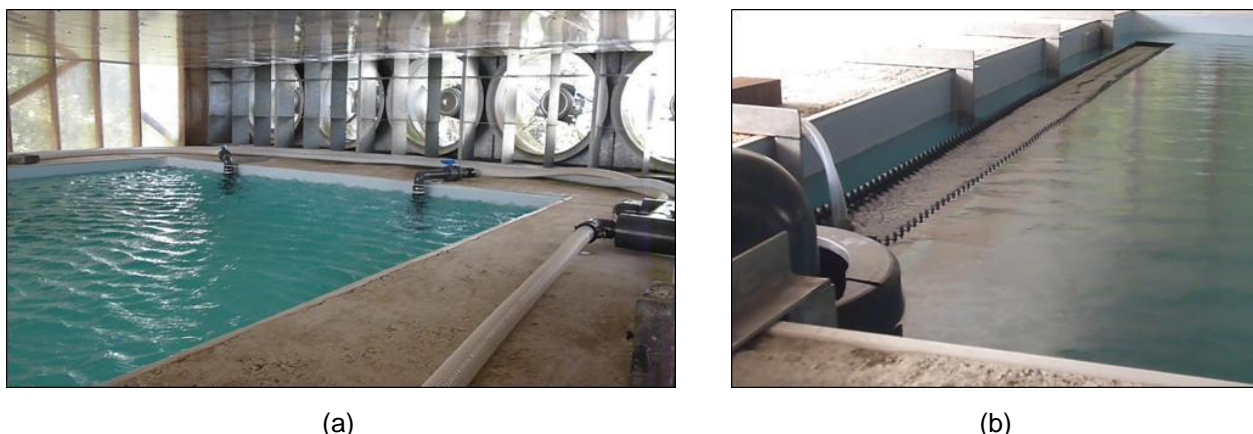
En outre, Soltermann et *al.* (2015) ont montré l'impact non négligeable de la conception du bassin et de sa gestion dans l'efficacité et l'innocuité des déchlorationneurs UV.

L'Agence a mené une réflexion sur la faisabilité des expérimentations en grandeur réelle dans une piscine de taille pilote dans des conditions standardisées. Pour cela, deux projets de recherche financés à partir de l'Appel à projets de recherche – environnement santé travail de l'ANSES (APR-EST) ont été initiés. Les études, réalisées par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) ont visé à étudier l'impact des conditions de conception et de gestion d'un bassin (géométrie de la piscine, conditions d'exploitation ou fréquentation) sur l'occurrence des sous-produits de chloration dans l'eau et l'air des piscines couvertes.

Les expérimentations ont été réalisées dans un bassin de 8 m de long sur 4 m de large et d'une profondeur de 1,4 m. Il comprend 4 canalisations d'arrivée d'eau, une goutte et les éléments associés pour permettre l'évacuation de l'eau. Le niveau de l'eau est fixé à 1,30 m, pour un volume total de 41,5 m³. Le débit de recirculation d'eau peut être fixé entre 15 m³.h⁻¹ et 40 m³.h⁻¹, et la vitesse de passage de l'air peut être ajustée entre 2 m.s⁻¹ ± 0,2 m.s⁻¹ et 8 m.s⁻¹ ± 0,4 m.s⁻¹ (Figure 28). Le dispositif de recirculation d'eau est conçu de manière à pouvoir installer un dispositif de déchloration en aval du filtre.

Tableau XI : Caractéristiques du bassin pilote développé par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)

Caractéristique	valeur
Volume utile	42,24 m ³
Longueur	8 m
Largeur	4 m
Hauteur d'eau	1,32 m
Nombre d'injections	4
Débit de recirculation d'eau	15 m ³ .h ⁻¹ à 40 m ³ .h ⁻¹
Vitesse d'air	2 m.s ⁻¹ ± 0,2 m.s ⁻¹ à 8 m.s ⁻¹ ± 0,4 m.s ⁻¹
Traitement d'eau	Filtration par filtre à sable, désinfection au chlore, régulation de pH
Gestion de la température de l'eau	Optionnel



(a)

(b)

Figure 28 : Photographies du bassin de taille pilote élaboré par le Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) avec une ventilation contrôlée et un volume utile de 42,24 m³ (a), et de la goulotte de reprise d'eau de recirculation faisant office de skimmer compatible avec la gamme de débit de recirculation d'eau (b)

Une des problématiques à résoudre pour le développement de conditions standardisées est relative à la complexité de dosage de l'ensemble des SPD dans l'eau et dans l'air. Actuellement, les pétitionnaires analysent principalement l'évolution des concentrations en THM, en chlore combiné et en trichloramine dans les eaux et/ou l'air des piscines. La faible stabilité de certaines molécules et le manque de spécificité de certaines méthodes d'analyses des SPD comme la méthode de dosage spectrophotométrique en présence de DPD pour le chlore combiné dans l'eau, rendent difficile l'étude des interactions par transfert des sous-produits de chloration dans les eaux et l'air des piscines.

Pour palier ces difficultés, le CSTB a choisi d'utiliser une nouvelle méthode d'analyse plus spécifique : la MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry). Cette technique d'analyse est la seule méthode relevée dans la littérature qui permet d'assurer une mesure *in situ* avec la spécificité et la sensibilité de la spectrométrie de masse. Le principe repose sur une extraction simultanée à partir des milieux liquides et gazeux des composés d'intérêt à travers une membrane et une mesure directe de la concentration par un analyseur de masse quadripolaire.

Les principaux avantages de la technique MIMS sont sa rapidité d'analyse avec une absence totale de traitement des échantillons, ses faibles coûts d'analyse notamment grâce à l'absence de solvant, ses possibilités de mesures en temps réel pendant de longues périodes, son seuil de détection très faible de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau et du $\mu\text{g.m}^{-3}$ dans l'air selon les molécules cibles et sa capacité à mesurer des composés à la fois dans l'air et l'eau.

Le CSTB a comparé les résultats d'analyses réalisées par la méthode MIMS avec les techniques existantes, en s'appuyant sur les critères de spécificité et de sensibilité. Les résultats montrent que la technique MIMS est beaucoup plus spécifique pour la mesure du chlore combiné que la méthode spectrophotométrique par DPD qui ne permet pas de discriminer les différentes chloramines (Humeau, 2013, Garandel *et al.*, 2014 ; Cimetière *et al.*, 2015). Les performances atteintes par la méthode MIMS pour l'analyse du chloroforme (limite de quantification dans l'eau de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ et de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans l'air), sont compatibles avec les concentrations minimales susceptibles d'être trouvées dans les piscines (Annexe 3 et Afsset, 2010).

Parallèlement aux travaux analytiques, une modélisation des écoulements des phases liquides et gazeuses d'une piscine et de son ambiance a été développée par le CSTB afin de lier le potentiel d'émission des SPD aux conditions opératoires (Humeau *et al.*, 2015). Il a ainsi été possible

d'étudier l'influence des conditions opératoires et en particulier le taux de recirculation de l'eau sur le comportement hydrodynamique du bassin de référence. L'utilisation de la technique MIMS a permis de valider la méthode de modélisation et d'évaluer l'impact des conditions opératoires sur la qualité de l'air d'ambiance.

La modélisation a permis de calculer un temps de séjour moyen de l'eau pour chaque condition et de caractériser l'écoulement de l'eau dans le bassin pilote en fonction des conditions opératoires. Par exemple, il apparaît que la vitesse du flux d'air n'influe pas sur le comportement hydrodynamique global de la phase liquide dans la piscine lorsque l'eau recircule dans le bassin (figure 29)

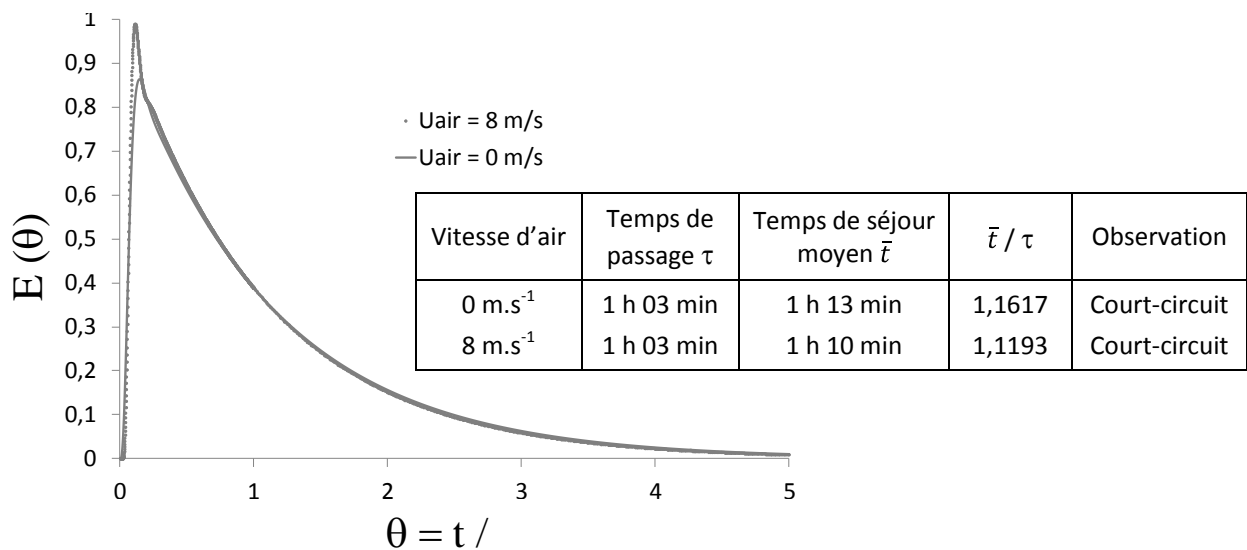


Figure 29 : Courbes de distribution de temps de séjour de l'eau dans le bassin pilote expérimental avec un débit de recirculation de 40 m³.h⁻¹ et deux vitesses de circulation de l'air ($U_{air} = 0$ and 8 m.s⁻¹)

En revanche, l'écoulement de l'eau dans le bassin est modifié en fonction de la vitesse du flux d'air lorsque l'eau n'est pas recirculée. En effet, l'observation de deux traceurs (des bulles plastiques remplies d'eau et lestées, afin qu'en situation calme, elles restent « entre deux eaux » et des petits morceaux de papier coloré) pour deux vitesses de vent moyen (5 et 10m.s⁻¹) a permis de déterminer la typologie des écoulements principaux sous la surface de l'eau. La Figure 30 fournit une vue schématique de ces circulations (circulation principale en ligne continue et circulations marginales en pointillés).

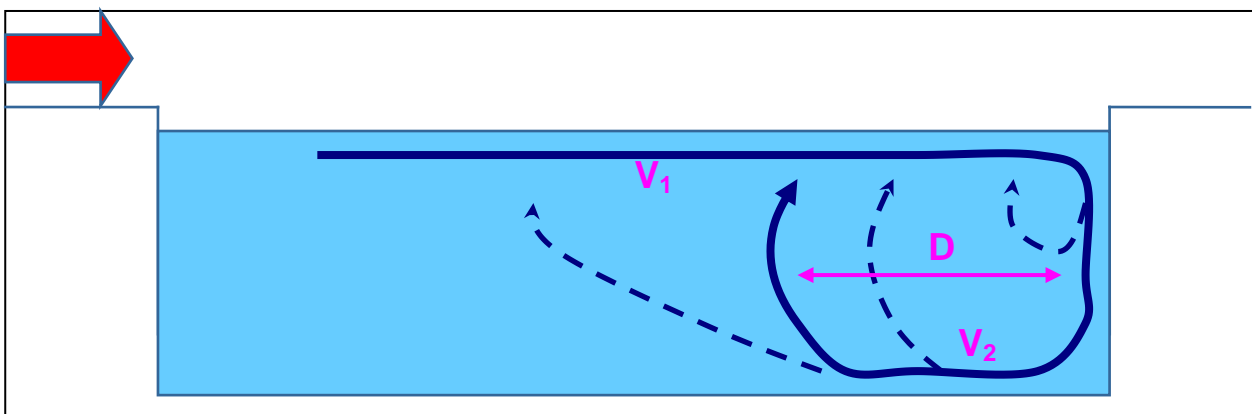


Figure 30: Typologie des principales circulations fluides sous la surface

Les efforts de frottement aérodynamique exercés à la surface de l'eau génèrent un gradient vertical de vitesse sous la surface de la piscine (vitesse maximum à la surface). Ces circulations dans la couche supérieure du bassin induisent des circulations plus complexes en profondeur. La figure 30 illustre l'écoulement principal qui se caractérise par un rebouclage de l'écoulement. La couche d'eau supérieure "plonge" vers le fond de la piscine au niveau de la margelle. Le sens de la circulation au fond du bassin devient alors inverse par rapport au vent avant de remonter vers la surface pour être ré-entraîné par les effets de frottement aérodynamique.

En positionnant les traceurs juste sous la surface de l'eau (profondeur inférieure à 0,1 m) sur la partie amont de la piscine, il a pu être obtenu des ordres de grandeurs de la vitesses de l'eau V_1 au milieu du bassin (vitesse moyenne dans la couche 0-0,1 m), de la distance moyenne D du phénomène de "rebouclage" ainsi que la vitesse au fond du bassin V_2 .

Le tableau XIX présente les ordres de grandeurs de ces paramètres pour les deux vitesses de vent moyen reproduites.

Tableau XIX : Ordres de grandeur des circulations fluides sous la surface de la piscine en fonction de la vitesse du vent

Paramètres	Vitesse V1	Vitesse V2	Distance D
Vent de 5 m.s ⁻¹	0,08 m.s ⁻¹	0,03 m.s ⁻¹	1,5 m
Vent de 10 m.s ⁻¹	0,12 m.s ⁻¹	0,05 m.s ⁻¹	2,5 m

Ces ordres de grandeurs montrent que les vitesses sous la surface de l'eau sont très faibles. Les effets du vent pour les vitesses considérées sont donc principalement situés à la surface de la piscine.

Le deuxième objectif de cette étude, en cours de réalisation, est de simuler dans ce bassin la matière organique apportée les nageurs notamment par l'introduction d'une solution d'analogues de fluides biologiques, avec des conditions réalistes de mélange et de concentration en chlore, puis d'étudier l'impact d'un déchloraminateur UV sur l'occurrence des SPD dans l'air et dans l'eau en fonction des conditions opératoires.

Annexe 4 : Utilisation d'analogues de fluides biologiques pour des essais en bassins pilotes

Les excréments corporels humains sont principalement constitués d'urine, de sueur, de salive, de cellules corporelles (morceaux de peau et de cheveux), et de molécules chimiques synthétiques présentes dans les lotions, les crèmes solaires, les cosmétiques, les résidus de savons ou shampoing, *etc.* Plus spécifiquement les constituants de l'urine et de la sueur, comme l'urée, les ions ammonium, le sodium et le potassium, la créatinine, l'acide citrique, l'acide urique, l'acide glucuronique, l'acide glutamique, l'acide aspartique et de nombreux acides aminés (arginine, glycine, histidine, *etc.*) constituent les composés majoritaires qui sont relargués par les baigneurs dans une piscine (Anipsitakis et al., 2008; Kanan et Karanfil, 2011; Chowdhury et al., 2014)

Judd et Bullock (2003) ont estimé qu'un baigneur relarguait en moyenne 50 mL d'urine et 200 mL de sueur en 2 heures de séjour dans un bassin. A partir de ses valeurs, les premiers analogues de fluides corporels ont été élaborés pour disposer d'un réactif standardisé permettant de reproduire les apports humains biologiques dans les piscines.

Comme il est difficile (voire impossible) de collecter et de préserver de grandes quantités d'excréments corporels humains, diverses formulations permettant de simuler les fluides biologiques corporels ont été proposés, en fonction du type d'études réalisées (par exemples : études ciblées sur l'efficacité de la désinfection contre la formation de biofilms, la formation et l'accumulation de THM, et l'efficacité biocide de différents traitements).

A ce jour, une formulation-type ressort de la littérature lorsqu'il s'agit d'étudier le potentiel de formation de SPD dans une eau de piscine (Judd et Bullock, 2003; Kanan et Karanfil, 2011; Keuten et al., 2012; Hansen et al., 2012; Chowdhury et al., 2014).

Cette formulation est aujourd'hui couramment utilisée pour déterminer les cinétiques et la nature des sous-produits pouvant se former au contact du chlore. La solution préparée comme indiquée ci-après a une valeur de COT égale à 5,73 g.L⁻¹. Selon les études et pour être en accord avec les situations réelles, elle peut ensuite être diluée en fonction des valeurs moyennes de COT trouvées dans les piscines, en fonction du respect des règles d'hygiènes, *etc.*

Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl (7664-41-7)	2,00 g.L ⁻¹
Dihydrogénophosphate de potassium	KH ₂ PO ₄ (7558-79-4)	4,30 g.L ⁻¹
Urée	NH ₂ CONH ₂ (57-13-6)	14,8 g.L ⁻¹
Créatinine	C ₄ H ₇ N ₃ O (60-27-5)	1,8 g.L ⁻¹
Histidine	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ (71-00-1)	1,21 g.L ⁻¹
Acide hippurique	C ₉ H ₉ NO ₃ (495-69-2)	1,71 g.L ⁻¹
Acide urique	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ (69-93-2)	0,49 g.L ⁻¹
Acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇ (77-92-9)	0,64 g.L ⁻¹

Notes





Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr

www.anses.fr / [@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)