

*Gérard GRUAU*

# **Les Sous-Produits Chlorés dans les Eaux Destinées à l'Alimentation Humaine**

Facteurs de Formation  
Impacts sur la Santé  
Evaluation des Risques dans le cas de la Bretagne



**2004**



# Les Sous-Produits Chlorés dans les Eaux Destinées à l'Alimentation Humaine

Facteurs de Formation

Impacts sur la Santé

Evaluation des Risques dans le cas de la Bretagne

*Rapport d'étude remis à la DRASS Bretagne et à la Région Bretagne  
le 30 septembre 2004*

CAREN, UMR 6118 Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex

Contact/infos: [gerard.gruau@univ-rennes1.fr](mailto:gerard.gruau@univ-rennes1.fr)

[www.geosciences.univ-rennes1.fr/ch/gruau/gruau.htm](http://www.geosciences.univ-rennes1.fr/ch/gruau/gruau.htm)

## Avant Propos

La Région Bretagne connaît depuis plusieurs années une dégradation de la qualité de ses eaux de surface, situation d'autant plus préoccupante que les eaux de surface fournissent 85% du total des eaux domestiques utilisées dans cette région.

Un des éléments de cette dégradation concerne la teneur en matière organique dissoute. Entre 1998 et l'actuel, 64 prises d'eau sur 116 ont été affectés par des dépassements de la limite réglementaire des 10 mg/L d'oxydabilité sur eau brute. Un des problèmes posés par cet accroissement de la teneur en matière organique des eaux destinées à l'alimentation de la population bretonne est le risque de formation de sous-produits chlorés (SPC), potentiellement toxiques pour l'homme, lors des opérations de désinfection de l'eau.

Les SPC sont connus et étudiés depuis les années 1970. Leur dangerosité pour l'homme, quoique encore imparfaitement établie, a été reconnue très tôt et étudiée aux travers d'études toxicologiques et épidémiologiques. Cette dangerosité a conduit la plupart des pays industrialisés à édicter des concentrations maximales autorisées en SPC dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Dans une région comme la Bretagne où les masses d'eau utilisées pour l'alimentation humaine présentent de fortes teneurs en MO - toujours en augmentation pour certaines d'entre elles - la formation des SPC lors du traitement est un problème potentiellement important. C'est pourquoi il nous est apparu utile d'établir un état des lieux des connaissances sur les risques sanitaires liés au SPC, les modalités de formation de ces composés, les facteurs en favorisant l'apparition dans les eaux, et de mettre en perspective cet état des lieux avec les caractéristiques de la pollution des eaux bretonnes par les MOs, le but final étant d'évaluer l'intensité potentielle du risque SPC en Bretagne.

Les chapitres 1 à 3 reprennent pour une part les éléments d'un rapport de synthèse publié en 2001 sur ce même thème par S. Dugeon. Les autres chapitres sont issus d'un croisement entre la littérature scientifique internationale la plus récente et les résultats disponibles sur les eaux bretonnes.

Ce rapport est une production du *Groupe d'Etude sur la Pollution des Eaux par les Matières Organiques* mis en place à l'initiative de la DRASS Bretagne et de la Mission Bretagne Eau Pure afin de mieux comprendre les mécanismes de pollution des eaux continentales bretonnes par les matières organiques et en cerner si possible les causes.

## Résumé

La chloration des eaux destinées à la consommation humaine peut conduire, par réaction avec les matières organiques, à la formation de sous-produits chlorés (SPC) toxiques pour l'homme, principalement des trihalométhanes (THM) et des acides haloacétiques (AHA). Les études toxicologiques effectuées chez l'animal montrent que l'exposition à ces composés conduit à la survenue de tumeurs du foie, du rein, du côlon et du rectum, et peut s'avérer toxique pour le fœtus. Les données épidémiologiques disponibles chez l'homme montrent un risque de survenue de cancers de la vessie ainsi que d'une diminution du poids fœtal chez les populations exposées.

L'étude de la bibliographie montre que les noyaux aromatiques sont les principaux précurseurs organiques de SPC. Ainsi, à dose de chlore équivalente rajouté, plus une eau contient des matières organiques riches en noyaux aromatiques, plus sa tendance à former des SPC est forte. Des températures et des pH élevés sont également des facteurs favorables à la formation des SPC.

L'examen des données disponibles sur la Bretagne montre que cette région connaît une situation très dégradée de la qualité de ses eaux du point de vue des matières organiques, avec des niveaux de concentration records en carbone organique dissous (jusqu'à 12 mg/L en moyenne annuelle; jusqu'à 25-30 mg/L en valeurs maximales). Le croisement de ces résultats avec des données d'absorbance UV disponibles sur ces mêmes eaux démontre que les matières organiques dissoutes véhiculées par les eaux bretonnes sont riches en noyaux aromatiques et donc propices à la formation de SPC. En utilisant des résultats tirés de la littérature, des taux potentiels de formation de SPC de 50 à 100 µg par mg de carbone organique dissous sont calculés pour les eaux bretonnes. Ces résultats nous conduisent à classer les eaux bretonnes comme des eaux à très fort risque potentiel du point de vue de la formation des SPC. Ce classement impose à notre avis de lancer des travaux spécifiquement dédiés à l'étude du risque SPC en Bretagne, travaux qui n'existent pas à l'heure actuelle.

## Abstract

Desinfection of drinking water using chlorine may lead to the formation of by-products through reaction of the added chlorine with dissolved organic matter. Of all the compounds possibly formed, trihalomethanes (THM) and haloacetic acids (AHA) are the most widespread. Some scientific studies have linked THM and AHA to increased risk of cancer. Several studies suggest a possible increase in the risk of bladder cancer and colorectal cancer. Other studies have linked those compounds to pregnancy problems.

A bibliographic review shows that aromatic carbons are the main THM and AHA precursors. Thus, at a constant dose of chlorine added, the more a water is rich in aromatic carbon, the more the amount of THM and AHA formed during desinfection of this water is large. High temperature and high pH values also seem to increase the potential for THM and AHA formation.

Examination of organic matter concentration data from Brittany rivers shows that this region is faced with a severe problem of pollution of its waters by organic matter, with extreme COD concentration levels obtained in most rivers (up to 12 mg/L on an annual mean concentration basis; up to 35 mg/L for the highest values). A comparison of these data with UV analysis results show that the organic matter carried by Brittany rivers is rich in aromatic carbons, suggesting that these waters may be highly sensitive with to THM and AHA formation during chlorination. Using data from the literature, THM and AHA formation potential of 50 to 100  $\mu\text{g}$  per mg of organic carbon are calculated for Brittany waters. These results lead us to classify Brittany as a region having a potentially very strong risk as regards THM and AHA formation during water desinfection. In view of the health risks associated with these compounds, we believe that studies should be launched to quantify and study more precisely the formation of these compounds during desinfection of Brittany waters.

## Liste des sigles et abréviations

AHA: Acide Haloacétique

BV: Bassin Versant

MO: Matière Organique

CO: Carbone Organique

COD: Carbone Organique Dissous

COP: Carbone Organique Particulaire

COT: Carbone Organique Total

SPC: Sous-Produit de la Chloration

THM: Trihalométhane

# Table des Matières

Avant propos

Résumé

Abstract

<b>1. Rappel du Contexte.....</b>	<b>10</b>
1.1. Utilisation du chlore comme désinfectant.....	11
1.2. Les sous produits de la chloration.....	11
<b>2. Risques pour la santé humaine.....</b>	<b>13</b>
2.1. Voies d'exposition.....	14
2.2. Etudes toxicologiques .....	14
2.3. Etudes épidémiologiques.....	15
<b>3. Cadre réglementaire.....</b>	<b>17</b>
3.1. Normes OMS.....	18
3.2. Réglementation française .....	18
3.3. Réglementation européenne.....	19
3.4. Réglementations nord-américaines.....	20
<b>4. Formation des SPC.....</b>	<b>21</b>
4.1. Teneur en matière organique.....	22
4.2. Composition de la matière organique.....	23
4.3. Dose de chlore ajoutée.....	25
4.4. Temps de réaction.....	26
4.5. Température.....	26
4.6. pH.....	28
4.7. Teneur en brome.....	28
4.8. Modélisation des SPC.....	29
4.9. Moyens d'action pour limiter la formation des SPC.....	29
<b>5. Evaluation du risque SPC dans le cas des eaux bretonnes.....</b>	<b>31</b>
5.1. Granulométrie des MO bretonnes.....	33
5.2. Niveaux de concentration et variation temporelle des teneurs en MO des eaux de Bretagne.....	35
5.3. Composition et potentiel de formation en SPC des MO bretonnes.....	36
5.4. Tendances évolutives.....	39
5.5. Evaluation du risque SPC en Bretagne.....	39
5.6. Conclusion.....	41
<b>Bibliographie.....</b>	<b>43</b>

## Liste des Figures

<b>Figure 1.</b> Corrélation positive entre le taux de formation potentiel de THM à 7 jours d'eaux de surface et leur teneur en matière organique. ....	23
<b>Figure 2.</b> Corrélations linéaires positives entre la quantité de chloroforme produite et la perte d'absorbance UV lors de la chloration d'eaux riches en matière organique.....	24
<b>Figure 3.</b> Relation entre potentiel de formation de THM et d'AHA et absorbance spécifique de la matière organique. ....	25
<b>Figure 4.</b> Cinétique de formation des THM. ....	26
<b>Figure 5.</b> Effet de la température sur la formation des THM .....	27
<b>Figure 6.</b> Variations saisonnières de la teneur en THM des eaux de la ville de Québec .....	27
<b>Figure 7.</b> Effet du pH sur la formation des THM .....	28
<b>Figure 8.</b> Diagramme illustrant l'effet de la teneur en brome sur le pourcentage de THM bromés formés .....	29
<b>Figure 9.</b> Carte des teneurs moyennes d'oxydabilité dans les bassins versants bretons .....	32
<b>Figure 10.</b> Comparaison des teneurs en CO obtenues par oxydation thermique et oxydation chimique .....	34
<b>Figure 11.</b> Comparaison des teneurs en oxydabilité et en carbone organique dissous mesurées à l'exutoire de trois bassins versants bretons .....	34
<b>Figure 12.</b> Série temporelle des teneurs d'oxydabilité à la station de pompage de Kériel, bassin versant du Léguer (22).....	35
<b>Figure 13.</b> Répartition en fréquence des teneurs en carbone organique dissous mesurées lors de l'année hydrologique 2002-2003 aux exutoires des bassins versants bretons .....	36
<b>Figure 14</b> Absorbance spécifique UV en fonction de la teneur en matière organique mesurées dans les eaux bretonnes au cours de l'année hydrologique 2002-2003.....	37
<b>Figure 15.</b> Potentiels de formation en THM et AHA établis pour les eaux bretonnes calculés à partir des absorbances spécifique UV de ces matières organiques .....	38
<b>Figure 16.</b> Evolution des concentrations moyennes annuelles d'oxydabilité aux exutoires des bassins versants bretons .....	39



## Liste des Tableaux

<b>Tableau 2.</b> Tableau récapitulatif des risques sanitaires engendrés par une exposition aux SPC. ....	16
<b>Tableau 2.</b> Fréquence d'analyses imposée par la législation française concernant la recherche de THM dans les eaux destinées à la consommation humaine.....	19
<b>Tableau 3.</b> Comparaison des teneurs moyennes en matière organique aux exutoires de bassins versants anglais et bretons. ....	40

# **Chapitre 1**

## Rappel du Contexte

## 1.1. UTILISATION DU CHLORE COMME DESINFECTANT DES EAUX DESTINEES A L'ALIMENTATION HUMAINE

Depuis plus d'un siècle et demi, le chlore est utilisé pour désinfecter l'eau destinée à la consommation humaine. Le chlore en tant que désinfectant a les principaux avantages suivants [1]:

- une bonne efficacité pour tuer ou inactiver les bactéries, les virus et les kystes ;
- un pouvoir rémanent;
- un effet bactériostatique;
- une grande facilité d'utilisation;
- un coût raisonnable.

Cependant, la chloration de l'eau potable n'est pas sans présenter des inconvénients. Ce procédé peut induire une odeur et un goût désagréable, sources de plaintes de la part des consommateurs. Surtout, l'utilisation du chlore génère la formation de sous-produits - les sous-produits de la chloration ou SPC -, dont on suppose qu'ils pourraient être à l'origine de certains cancers et/ou de certains troubles du développement *in utero* (cf. § 4.3.).

## 1.2. LES SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION

Les sous-produits de la chloration (SPC) dans l'eau potable sont générés lors de la réaction chimique du chlore avec la matière organique dissoute et, éventuellement, avec les ions bromures. Il existe de nombreux groupes chimiques au sein des SPC [2, 3] dont les plus connus sont les suivants:

- Trihalométhanes (THM): chloroforme ( $\text{Cl}_3\text{CH}$ ), bromodichlorométhane ( $\text{BrCl}_2\text{CH}$ ), dibromochlorométhane ( $\text{ClBr}_2\text{CH}$ ), bromoforme ( $\text{Br}_3\text{CH}$ ) ;
- Halocétates ou acides haloacétiques (AHA): monochloroacétate (ou acide monochloroacétique:  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ), dichloroacétate (ou acide dichloroacétique:  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ), trichloroacétate (ou acide trichloroacétique  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ), bromochloroacétate (ou acide bromochloroacétique:  $\text{CHClBrCOOH}$ ), dibromoacétate (ou acide dibromoacétique:  $\text{CHBr}_2\text{COOH}$ ), bromodichloroacétate (ou acide bromodichloroacétique:  $\text{CCl}_2\text{BrCOOH}$ ) ;
- Haloacétonitriles;
- Haloaldéhydes;
- Haloacétones;
- Halohydroxyfuranones.

La mise en évidence de la formation de ces substances lors du procédé de désinfection de l'eau par le chlore date du début des années 1970 pour les THM [4], et de la fin des années 1980 en ce qui concerne les AHA [5,6].

Les campagnes de mesure effectuées dans le monde, notamment au Canada et aux États-Unis, montrent que les THM sont les SPC présentant généralement les niveaux de concentration les plus importants dans l'eau chlorée [6]. Les AHA, découverts plus récemment, peuvent cependant être occasionnellement détectés à des niveaux de concentration proches de ceux des THM [6,7]. Les THM et AHA sont diagnostic de la présence potentielle des autres composés de la famille des SPC et leurs concentrations sont utilisées comme indicateur du potentiel toxique d'une eau chlorée [8].

## **Chapitre 2**

### Risques pour la santé humaine

## 2.1. VOIES D'EXPOSITION AUX SOUS-PRODUITS DE LA CHLORATION

Il existe trois voies d'exposition aux THM: (i) l'inhalation, (ii) l'absorption cutanée et (iii) l'ingestion. Les indicateurs d'exposition les plus communément utilisés dans les études épidémiologiques publiées sont les concentrations en SPC dans le sang et dans l'air expiré.

Trois études ont comparé les différentes voies d'exposition entre elles, en ciblant les THM comme famille de SPC recherchée dans l'eau et dans le sang/air des sujets exposés. L'étude de Backer et al. [10] montre qu'une douche de 10 minutes prise avec une eau contenant 35 µg/L de THM aboutit à une concentration sanguine en THM identique à celle occasionnée par l'ingestion d'un litre de la même eau. L'importance potentielle de la voie cutanée est confirmée par l'étude de Weisel et al [11], laquelle a montré une corrélation positive entre la teneur en THM de l'air expiré par des sujets ayant pris une douche et celle de l'eau de douche (en moyenne 33 µg/L).

L'étude de Gordon et al [12], centrée en particulier sur l'étude du facteur température sur l'intensité de la contamination en chloroforme par voie cutanée révèle que, à concentration égale de l'eau, la contamination par voie cutanée en ce composé augmente avec la température de l'eau du bain ou de la douche. Selon cette étude, les concentrations de chloroforme dans l'air expiré après un bain sont multipliées par 30 lorsque la température de l'eau passe de 32 °C à 40 °C.

Ces études, même si elles ne concernent qu'un nombre limité de sujets (30 pour les études de Backer et al [10] et de Weisel et al [11]; 10 pour l'étude de Gordon et al [12]) montrent clairement que l'évaluation du risque d'exposition aux SPC au travers des doses reçues impose de prendre en compte l'ensemble des voies d'exposition, et non de considérer le seul risque lié à l'ingestion de l'eau de boisson.

## 2.2. ÉTUDES TOXICOLOGIQUES

Les premières études toxicologiques chez l'animal datent du milieu des années 1970 pour les THM, et du début des années 1990 pour les AHA [2,13,14]. Les deux effets évalués sont le développement du cancer et la survenance de troubles du développement *in utero* (cf. **Tableau 1**).

La toxicité des THM a été étudiée chez le rat et la souris. Le cancer du foie a été le cancer le plus fréquemment observé [2]. On a également constaté l'apparition de tumeurs du rein et, pour les THM bromés uniquement, de cancers du côlon. La toxicité des AHA a également été étudiée chez le rat et la souris. On a observé l'apparition de tumeurs du foie [14] ainsi que de cancers du poumon [2].

Les effets potentiellement toxiques des SPC sur le développement et la reproduction ont été étudiés chez le rat et le chien (début des années 1990). Les THM se sont révélés foetotoxiques, avec comme effet principal une diminution du poids du fœtus. Aucun effet tératogène des THM n'a toutefois été mis en évidence [15]. Concernant les AHA, la même diminution du poids corporel du fœtus que celle constatée avec les THM a été mise en évidence. Des dégénérescences de l'épithélium testiculaire du fœtus ainsi que des malformations cardiaques ont également été mises en évidence dans les études portant sur les AHA [4,15].

L'extrapolation de ces résultats à l'homme est difficile pour deux raisons: (i) les doses administrées dans les expériences chez l'animal sont très élevées (jusqu'à 150 mg/kg), et en tous cas très supérieures aux doses auxquelles un être humain, même le plus exposé soit-il, peut être soumis; (ii) les effets chez l'animal, notamment en matière de cancers, se sont révélés être dépendant du mode d'administration. Ainsi, on a observé une prépondérance de cancers du foie lorsque les THM étaient administrés mélangés à de l'huile de maïs, alors que les tumeurs observées devenaient des tumeurs du rein lorsque les THM étaient injectés dissous dans de l'eau [14]. Par ailleurs, il n'existe pas alors actuelle d'études ayant associés différentes familles de SPC (THM + AHA, par exemple). On ne sait donc rien des éventuels effets que de telles combinaisons peuvent avoir sur la santé humaine, alors que le propre de l'exposition humaine est précisément de ne pas être concernée par un type de SPC en particulier, mais par l'ensemble des SPC.

### 2.3. ÉTUDES EPIDEMIOLOGIQUES

Depuis 20 ans, plusieurs travaux de recherche en épidémiologie ont porté sur les associations possibles entre exposition au SPC et risque de cancer [16-19; Tableau 1]. Les cancers les plus souvent cités comme pouvant être favorisés par une exposition au SPC sont les cancers du côlon, du rectum et de la vessie. Cependant, les résultats sont souvent peu concluants, voire contradictoires. C'est le cas surtout pour les cancers du côlon et du rectum. Ainsi, alors que Marret et King [17] concluent à l'existence d'une association positive entre exposition aux THM et survenance d'un cancer du côlon, Hildesheim et al. [18] dissocient totalement les deux facteurs. En fait, seules les études portant sur l'association entre SPC et cancer de la vessie ont livré des résultats convergents, encore que la relation de cause à effet soit loin d'être toujours statistiquement prouvée. On citera sur ce plan l'étude de Marret et King, [17], étude dans laquelle les auteurs font état d'un risque relatif de 1,6 pour une exposition à une concentration en THM estimée à 50 µg/L ou plus pendant au moins 35 ans. Ces mêmes auteurs estiment de 14% à 16% des cancers de la vessie au Canada pourraient être attribuables aux SPC. Au total, cinq études font état d'une relation significativement positive sur le plan statistique entre exposition aux SPC et risque de cancer de la vessie [2].

Pathologie	Souris*	Rat*	Homme**
Cancer de la vessie			++
Cancer du foie	+++ (THM + AHA)	+++ (THM + AHA)	-
Cancer du rein	+++ (THM)	+++ (THM)	-
Cancer du colon	+++ (Br-THM)	+++ (Br-THM)	+ (?)
Cancer du rectum			+ (?)
Cancer du poumon	+++ (AHA)	+++ (AHA)	-
Mortinatalité			+ (?)
Diminution poids foetal		+++ (THM + AHA)	+++
Malformations foetales		+++ (AHA)	+ (?)

\* Etudes toxicologiques; \*\*études épidémiologiques

Les abréviations THM, AHA, BrTHM indiquent le type de SPC testé dans les études toxicologiques

+++ Risque statistiquement bien établi

++ Risque ayant une très forte probabilité

+ (?) Risque possible mais ayant livré des résultats contradictoires suivant les études

- pas de risque mentionné

**Tableau 1.** Tableau récapitulatif des risques sanitaires engendrés par une exposition aux SPC.

Les études épidémiologiques portant sur l'impact des SPC sur le développement *in utero* ont également livrés des résultats souvent contradictoires et peu significatifs sur le plan statistiques. Une seule étude [19] fait état d'une possibilité d'accroissement du risque de fausse couche. Deux études [20, 21] rapportent des observations discordantes concernant un accroissement du taux de mortinatalité du fait d'une exposition au THM. Plusieurs études [19,20,22] suggèrent l'existence d'un risque d'accouchement prématuré. Des risques de malformations congénitales ont également été suggérés (malformations du tube neural et des fissures labio-palatines, malformations cardiaques) [16], sans que les résultats soient toujours complètement probants sur le plan statistique. En fait, le seul risque statistiquement démontré et recueillant un consensus concerne pour l'instant un risque accru d'avoir un enfant de faible poids à la naissance.

On notera en conclusion que toutes les études épidémiologiques citées portent sur des études rétrospectives dans lesquelles il n'existe souvent pas de données quantitatives précises sur les doses et les types de SPC auxquels les populations étudiées ont été exposées. En outre, la plupart des études ne considèrent que l'exposition par ingestion alors que l'exposition cutanée peut conduire à des contaminations équivalentes, voire supérieures (cf. § 2.1.). Ces limites expliquent sans doute pour partie les incohérences constatées entre les différentes études publiées.



# **Chapitre 3**

## Cadre réglementaire

### 3.1. NORMES OMS (ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE)

L'OMS a établi les valeurs guides suivantes comme limites maximales des concentrations en THM admissible des eaux de boisson [23, 24]:

Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	200	$\mu\text{g/L}$
Bromodichlorométhane	$\text{CHBrCl}_2$	60	$\mu\text{g/L}$
Dibromochlorométhane	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	100	$\mu\text{g/L}$
Bromoforme	$\text{CHBr}_3$	100	$\mu\text{g/L}$

De plus, et afin de tenir compte de l'effet possiblement additif de ces composés, il est spécifié que:

$$\frac{[\text{CHCl}_3]}{200} + \frac{[\text{CHBrCl}_2]}{60} + \frac{[\text{CHBr}_2\text{Cl}]}{100} + \frac{[\text{CHBr}_3]}{100} \leq 1$$

où les concentrations sont en  $\mu\text{g/L}$ .

Il existe également des valeurs guides pour deux AHA:

Acide dichloroacétique	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	50	$\mu\text{g/L}$
Acide trichloroacétique	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	100	$\mu\text{g/L}$

Ces dernières valeurs guides sont provisoires car l'OMS estime que la base de données toxicologiques est en devenir, et que les données sont actuellement insuffisantes pour déterminer si cette valeur est techniquement réalisable [24].

Concernant les modalités de contrôle, l'OMS se borne à émettre des recommandations générales, en particulier sur les points de prélèvement au sein des réseaux qui "doivent être choisis avec soin, afin d'être représentatifs de l'ensemble du réseau" [24].

### 3.2. REGLEMENTATION FRANÇAISE

La concentration actuelle maximale admissible en THM aux points de conformité est de 150  $\mu\text{g/L}$  (Code de la Santé Publique: articles L 1321-1 à L 1321-66, livre 3, titre 2). Elle deviendra 100  $\mu\text{g/L}$  à compter du 25/12/2008 (décret 2001-1220 du 20 décembre 2001). Il n'existe pas de limites réglementaires concernant les AHA. La fréquence des contrôles dépend du volume d'eau distribué et varie suivant que la ressource exploitée est d'origine profonde (RP) ou superficielle (RS) (cf. **Tableau 2**):

Débit journalier (m <sup>3</sup> /jour)	Fréquences annuelles	
	RP	RS
Inférieur à 10	0,2 (*)	0,5 (*)
De 10 à 100	0,2 (*)	1
De 100 à 399	0,5 (*)	2
De 400 à 999	0,5 (*)	2
De 1 000 à 1 999	0,5 (*)	2
De 2 000 à 5 999	1	3
De 6 000 à 9 999	2	6
De 10 000 à 19 999	2	6
De 20 000 à 29 999	4	12
De 30 000 à 59 999	4	12
De 60 000 à 99 999	4	12
Supérieur ou égal à 100 000	4	12

(\*) 0,2 et 0,5 correspondent respectivement à une analyse tous les 5 ans et tous les 2 ans.

**Tableau 2.** Fréquence d'analyses imposée par la législation française concernant la recherche de THM dans les eaux destinées à la consommation humaine.

### 3.3. REGLEMENTATION EUROPEENNE

La réglementation européenne fixe une concentration maximale admissible de 100 µg/L pour le total des THM (Directive du Conseil de l'Union Européenne n° 98/83/C3 du 3 novembre 1998), en recommandant aux États membres de s'efforcer de viser une valeur inférieure sans compromettre la désinfection [25]. La législation européenne spécifie que les THM doivent être analysés uniquement lors du contrôle complet [25]. Ce contrôle s'effectue aux points de conformité, c'est-à-dire aux points "où à l'intérieur des locaux ou d'un établissement, les eaux sortent des robinets qui sont normalement utilisés pour la consommation humaine". La fréquence d'échantillonnage dépend du volume d'eau distribué:

- 1 fois par an pour un volume inférieur à 1000 m<sup>3</sup> ;
- 1 fois par an + 1 pour chaque tranche entamée de 3300 m<sup>3</sup>/jour du volume total pour un volume inférieur à 10 000 m<sup>3</sup> ;
- 3 fois par an + 1 pour chaque tranche entamée de 10 000 m<sup>3</sup>/jour du volume total pour un volume inférieur à 100 000 m<sup>3</sup> ;
- 10 fois par an + 1 pour chaque tranche entamée de 25 000 m<sup>3</sup>/jour du volume total pour un volume supérieur à 100 000 m<sup>3</sup>.

L'Union Européenne n'a pas édictée de limites réglementaires concernant les AHA.

### 3.4. REGLEMENTATIONS NORD-AMERICAINES

Aux USA, l'administration fixe une concentration maximale de 80 µg/L pour le total des THM et une concentration maximale de 60 µg/L pour le total des AHA [26]. La concentration maximale ne doit pas être dépassée par la moyenne annuelle des échantillons trimestriels. Comme la réglementation européenne, les textes américains imposent un contrôle suivant la taille du système, mais aussi selon le type de source d'eau brute. Ainsi, pour les eaux souterraines:

- si la population desservie est inférieure à 10 000 habitants, il faut un échantillon par an, prélevé pendant le mois le plus chaud, et au point du réseau où le temps de séjour est maximum ;
- si la population est supérieure à 10 000 habitants, il faut un échantillon par trimestre, là où le temps de séjour est maximum.

Et, pour les eaux de surface :

- si la population desservie est inférieure à 10 000 habitants, il faut un échantillon par trimestre au point du réseau où le temps de séjour est maximum. Si la population est inférieure à 500 habitants, un échantillon par an suffit,
- si la population est supérieure à 10 000 habitants, il faut 4 échantillons par trimestre, dont l'un correspond au temps de séjour maximum, tandis que les trois autres correspondent à des temps de séjour moyens.

Au Québec [27] la limite réglementaire en vigueur est de 80 µg/L pour le total des THM, cette teneur ne devant pas être dépassée par la moyenne annuelle des quatre échantillons trimestriels. En matière de contrôle, tous les systèmes de distribution d'eau potable, à l'exception des systèmes desservant moins de 20 résidences d'habitation ou uniquement une entreprise doivent fournir:

- au moins un échantillon par trimestre;
- avec un intervalle minimum de deux mois entre chaque prélèvement;
- aux extrémités du réseau.

# **Chapitre 4**

## Formation des SPC

Les modalités de formations des SPC et les facteurs contrôlant la teneur en SPC des eaux traitées ont faits l'objet de très nombreuses études [28-37]: les principaux facteurs inclus:

- La teneur en matière organique dissoute de l'eau avant chloration
- La composition de la matière organique et notamment son aromaticité
- La dose de chlore rajouté
- Le temps de réaction
- La température
- Le pH
- La teneur en brome pour les SPC bromés

Nous passons ci-dessous en revue les effets liés à chacun de ces facteurs en les illustrant de résultats tirés de la littérature. En règle générale, les résultats présentés concernent des essais conduits sur des eaux filtrées à 0.45  $\mu\text{m}$  et dans lesquels la teneur en chlore n'est pas limitante (sauf lorsque c'est l'effet de la dose de chlore rajoutée qui est évalué). En règle générale également, les SPC dosés dans ces essais sont les THM. Le lecteur est renvoyé aux articles cités pour une revue de détail des conditions opératoires utilisées par les différents auteurs.

#### 4.1. TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE

La matière organique en solution étant le précurseur des SPC, il n'est pas surprenant que la quantité de SPC formés augmente avec l'accroissement de la teneur en matière organique. En fait, à même qualité de matière organique, il existe généralement une assez bonne corrélation linéaire positive entre la quantité de SPC formé et la teneur matière organique. Cette relation de proportionnalité est illustrée par la **Figure 1**, figure dans laquelle les potentiels de formation de THM à 7 jours (THMPF7) mesurés dans des eaux américaines et coréenne sont reportés en fonction des teneurs en carbone organique dissous déterminées dans ces mêmes eaux [36].

L'existence de corrélations linéaires entre quantité de THM produits et teneur initiale des eaux en carbone organique dissous (COD) peut permettre une approche statistique de la quantité de SPC susceptible d'être produite dans une eau par simple multiplication de la pente de la corrélation (égale au taux de THM produits par mg de COD) par la concentration en COD mesurée dans l'eau avant ajout de chlore. Dans le cas des eaux américaines et coréennes reportées dans la **Figure 1**, les taux de formation potentiel de THM par mg de COD sont respectivement de  $73 \pm 17$   $\mu\text{g}/\text{mg}$  COD pour les eaux américaines et de  $44 \pm 20$   $\mu\text{g}/\text{mg}$  COD pour les eaux coréennes.

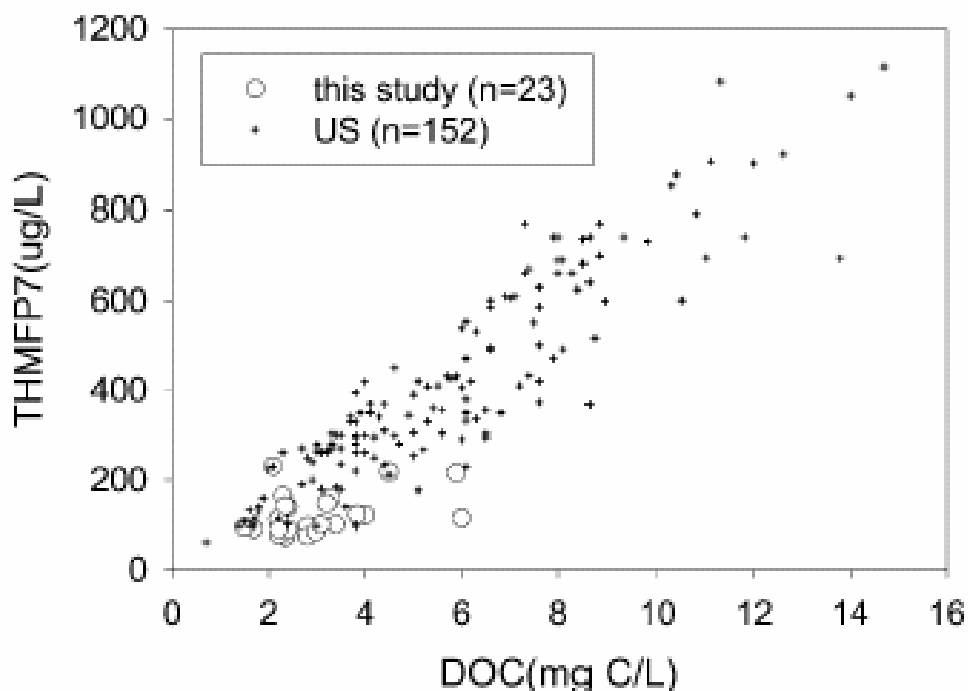
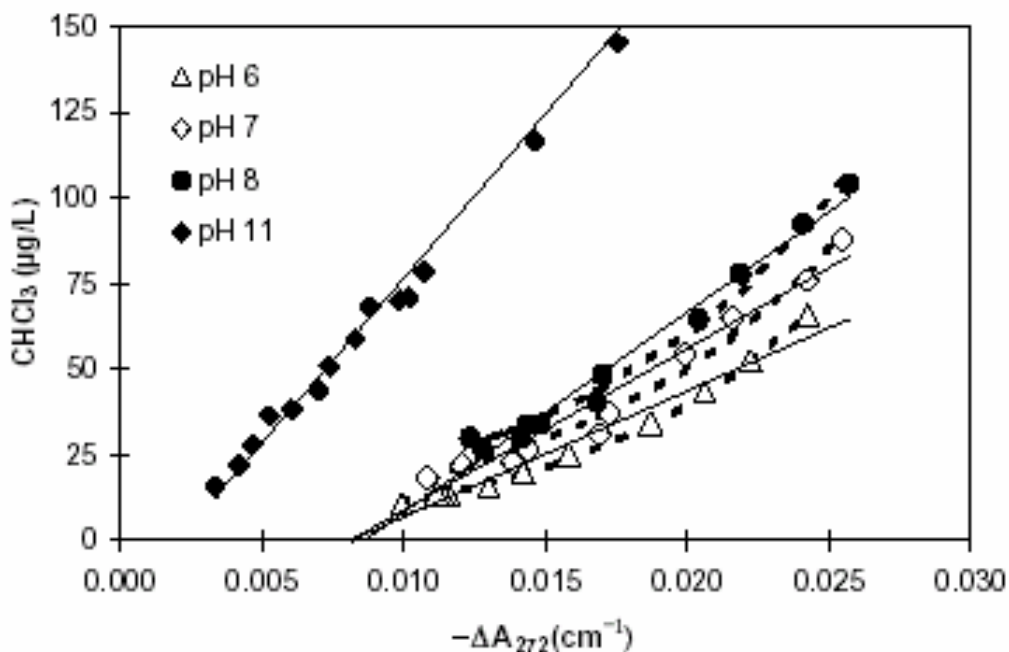


Fig. 1. Corrélation linéaire positive entre le taux de formation potentiel de THM à 7 jours d'eaux de surface et leur teneur en matière organique. Les croix correspondent à des eaux nord-américaines; les cercles évidés correspondent à des eaux coréennes. D'après [35].

## 4.2. COMPOSITION DE LA MATIERE ORGANIQUE

La composition de la matière organique est le deuxième facteur entrant en jeu dans la production de SPC. En fait, dès la mise en évidence de ces composés, on s'est aperçu que leur occurrence était d'autant plus forte que la matière organique était riche en noyaux aromatiques. Cette propriété est telle que des auteurs ont proposé d'utiliser le rapport entre l'absorbance UV à 254 nanomètres (ou 272, ou 280 nanomètres) d'une eau et sa teneur totale en carbone organique dissous comme moyen de déterminer, *à priori*, la quantité de SPC susceptible d'être formée pendant la chloration. Ce rôle clé des noyaux aromatiques dans la formation des SPC est confirmé par l'observation que la formation des THM et autres AHA s'accompagne d'une diminution de l'absorbance UV des eaux [35] après réaction, preuve s'il en est que ce sont bien les noyaux aromatiques qui réagissent avec le chlore pour formé les SPC (cf. Figure 2).

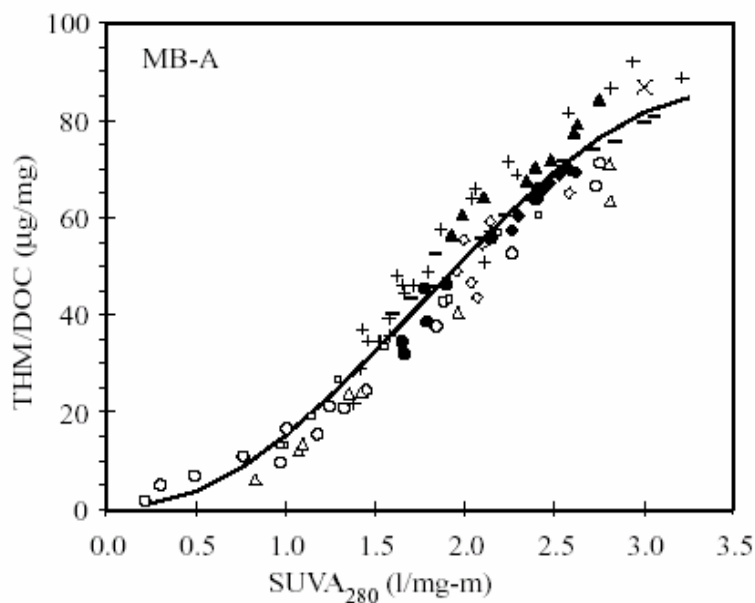


**Fig. 2.** Corrélations linéaires positives entre la quantité de chloroforme produite et la perte d'absorbance UV lors de la chloration d'eaux riches en matière organique. De telles corrélations s'expliquent par le fait que ce sont les noyaux aromatiques qui interviennent principalement dans la formation des SPC. Plus la quantité de SPC formés est forte, plus la quantité de noyaux aromatiques résiduels est faible.

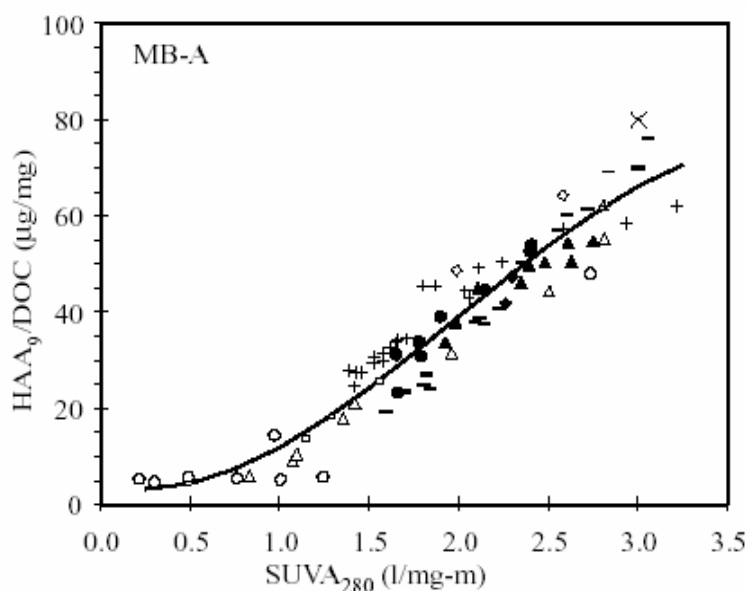
Les noyaux aromatiques étant particulièrement abondant dans les substances humiques (acides humiques et fulviques), on doit s'attendre à ce que les eaux ruisselant sur les sols, ou drainant les sols soient particulièrement sujettes à la formation de SPC. Yamada et al. [31] ont isolé les substances humiques et fulviques d'eau de rivière du Japon et ont déterminé le potentiel de formation de THM de ces deux classes de matière organique. Les taux trouvés sont respectivement de  $55 \pm 20$   $\mu\text{g}/\text{mg C}$  pour les acides humiques et de  $36 \pm 6$   $\mu\text{g}/\text{mg C}$  pour les acides fulviques.

L'absorbance spécifique (i.e. l'absorbance UV divisée par la teneur en carbone organique dissous) permet de déterminer l'aromaticité de la matière organique contenue dans une eau. Cette grandeur peut donc être utilisée en théorie comme moyen de mesure du potentiel de formation en SPC d'une eau. Une étude récente publiée par Kitis et al. [32] fournit les abaques nécessaires (cf. **Figure 3**). Cette étude montre que les potentiels de formations en THM et AHA augmentent très fortement avec l'absorbance spécifique de la matière organique (confirmant une fois de plus le rôle précurseur des noyaux aromatiques), les taux passant de 5 à 80  $\mu\text{g}$  de THM par mg de C et de 5 à 70  $\mu\text{g}$  de AHA par mg de C, pour des absorbances spécifiques allant de 0.5 à 3.5.





**Fig.3.** Relation entre potentiel de formation de THM et d'AHA et absorbance spécifique de la matière organique. D'après [32].



### 4.3. DOSE DE CHLORE AJOUTE

C'est sans doute de tous les paramètres celui qui prête le moins à discussion, sachant que le chlore est l'ingrédient de base de formation des SPC. Toutes les études montrent que la quantité de SPC formés augmentent avec la dose de chlore ajoutée, même si le rôle précis de ce paramètre est souvent difficile à extraire des données du fait de l'intervention simultanée d'autres facteurs de contrôle comme la température, le pH, la teneur en matière organique, ..., certains de ces facteurs n'étant, en outre, pas indépendants de la teneur en chlore [33]. Par ailleurs, il semblerait qu'à haute dose de chlore, la formation d'AHA, et plus particulièrement d'acide trihaloacétique prenne le pas sur la formation de THM [38]. On notera que dans les tests d'incubation mis en oeuvre pour déterminer le pouvoir de formation en SPC d'une eau, la dose en chlore est souvent normalisée à la concentration en matière organique des eaux de telle sorte que le rapport chlore/COD soit maintenu constant et égal à 4 [37].

#### 4.4. TEMPS DE REACTION

Toutes les études cinétiques effectuées au laboratoire sur les THM montrent que la formation de ces composés se fait en deux stades: un premier stade entre 0 et 24 heures où les cinétiques sont très rapides et pendant lequel 50%, ou plus, du total des SPC est formé; un deuxième stade compris entre 1 et quelques jours pendant lequel les cinétiques sont plus lentes et pendant lequel se forme le reste des THM [35, 36] (cf. Figure 4).

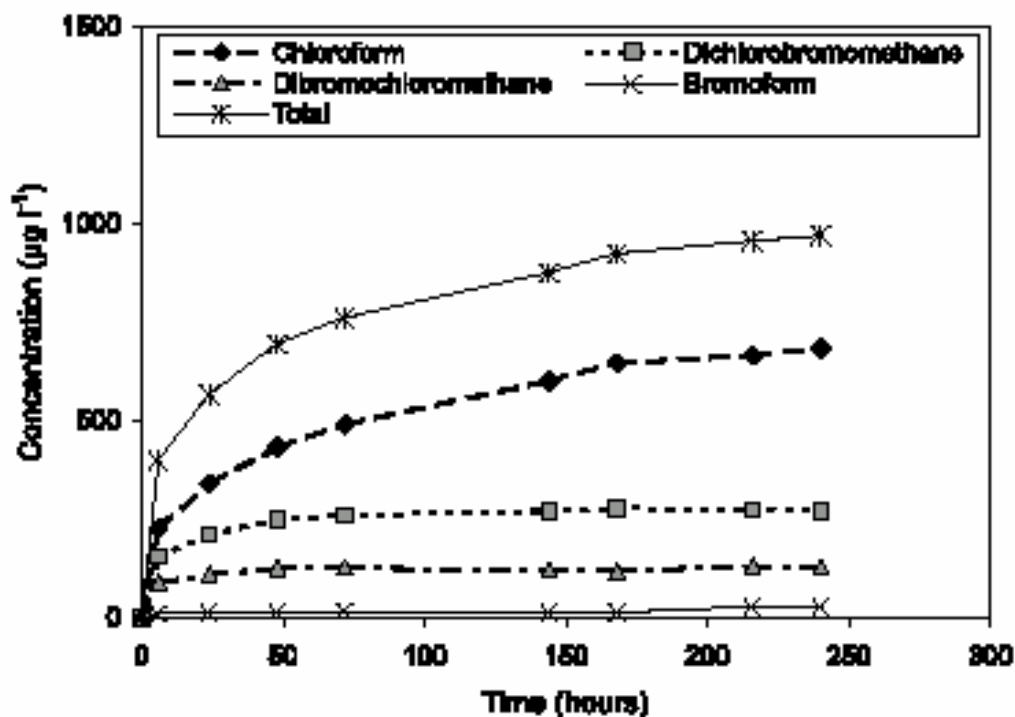


Fig. 4. Cinétique de formation des THM. D'après [34].

Le fait que l'équilibre ne soit atteint qu'après 7 jours fait que des THM peuvent continuer à se former pendant le transport de l'eau dans les réseaux. Ainsi, Drugeon [38] rapporte un doublement des teneurs en THM au sein du réseau de la ville de Québec depuis la sortie de l'usine de traitement et des points situés à + 36 heures. Des observations du même type ont été rapportées par d'autres auteurs, notamment par Rodriguez et Sérodes [33], toujours pour des installations québécoises, même si dans ce dernier cas les auteurs invoquent l'addition probable du facteur température au facteur temps.

#### 4.5. TEMPERATURE

Comme cela est classique en chimie, une augmentation de la température augmente et stimule la formation de SPC. Les résultats publiés par Rodriguez et Sérodes [33] font état d'une multiplication par 3 de la quantité de THM formée lorsque la température passe de 5 à 25 degrés (cf. Figure 5).

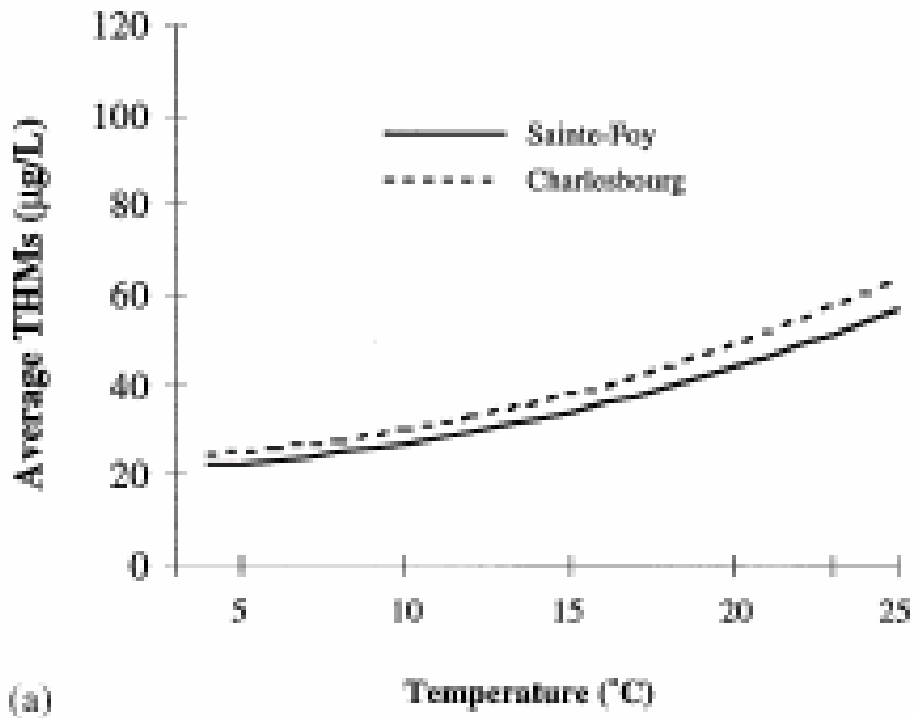


Fig. 5. Effet de la température sur la formation des THM. D'après [33].

Cette dépendance avec la température est souvent à l'origine de variations saisonnières de la teneur en THM des eaux distribuées. Ainsi, Drugeon [37] interprète la multiplication par 2 des concentrations en THM des eaux de la ville de Québec entre mars et mai (cf. Figure 6) comme le résultat de l'accroissement de la température durant cette période (de 3 à 12°C).

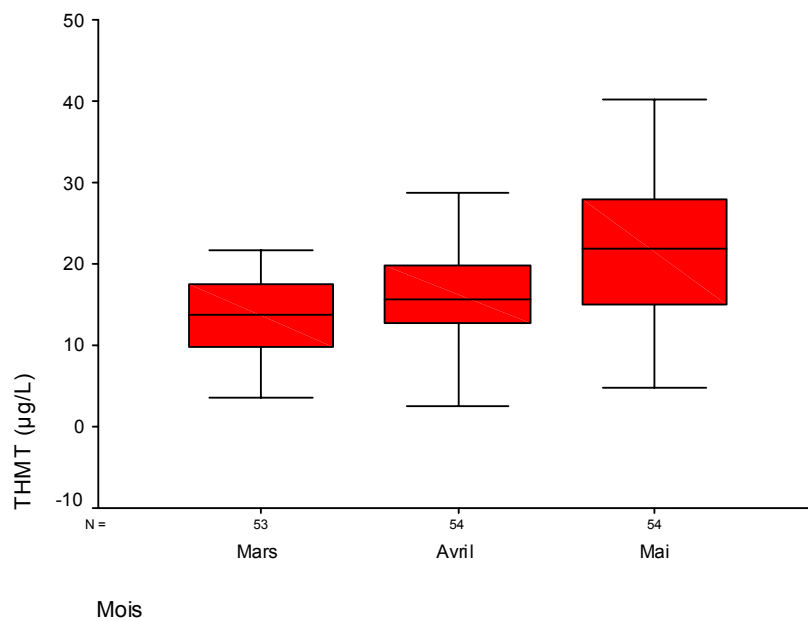


Fig. 6. Variations saisonnières de la teneur en THM des eaux de la ville de Québec. D'après [33].

Cependant, et comme le font remarquer plusieurs auteurs [34, 38] l'augmentation de la température s'accompagne généralement de l'accroissement des paramètres opérationnels des usines, notamment au regard des doses de chlore ajouté. Il est donc possible, si ce n'est probable, que l'augmentation constatée des teneurs en période estivale ne résulte pas que de la seule augmentation des températures mais proviennent de l'action cumulée de plusieurs facteurs.

#### 4.6. pH

La formation de THM augmente avec l'augmentation du pH. Comme le montre la **Figure 7**, une augmentation du pH d'une demi unité peut conduire à une multiplication par 2 de la teneur en THM d'une eau, toutes conditions égales par ailleurs [34]. De plus, les pH acides favoriseraient la formation de l'acide trichloracétique, alors que le pH n'aurait que peu d'influence sur l'acide dichloracétique [38].

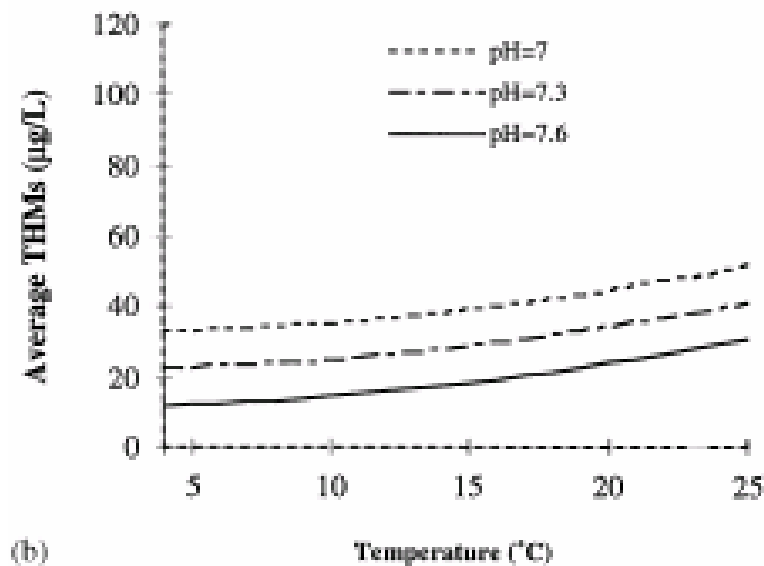


Fig. 7. Effet du pH sur la formation des THM. D'après [33].

#### 4.7. TENEUR EN BROME

La concentration en ion bromure d'une eau brute affecte la répartition des SPC formés. Plus une eau contient de bromure, plus les sous-produits bromés sont en quantité importante vis-à-vis des sous-produits chlorés [35] (cf. **Figure 8**).

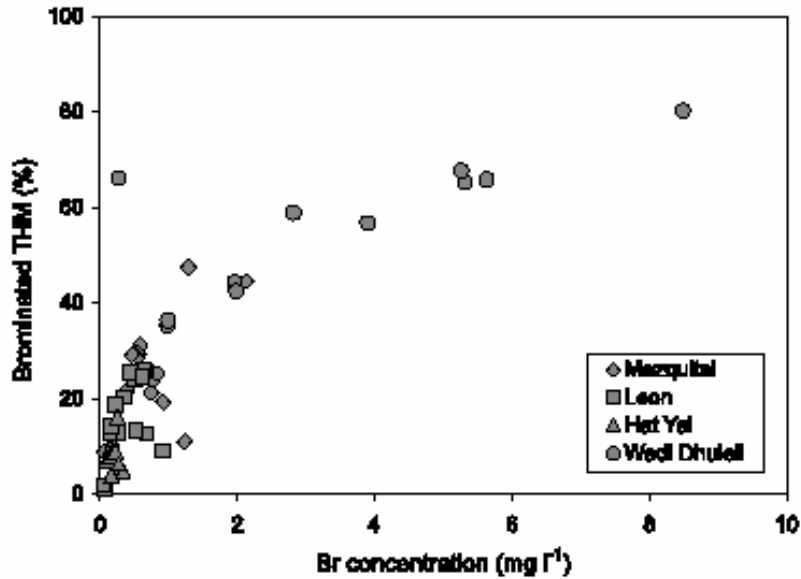


Fig. 8. Diagramme illustrant l'effet de la teneur en brome sur le pourcentage de THM bromés formés. D'après [34].

#### 4.8. MODELISATION DES SPC

Plusieurs études [39-43], pour la plupart basées sur des approches empiriques, proposent des équations reliant les concentrations en THM aux paramètres de l'eau brute, teneur en matière organique (COT, COD, UV<sub>254</sub>), teneur en bromure, aux paramètres du traitement (dose de chlore) ainsi qu'aux paramètres caractéristiques de l'eau distribuée (pH, température, chlore résiduel). Seuls Chowdhury et Amy [43] rapportent des modèles prédictifs concernant les AHA.

Parmi tous les modèles proposés pour les THMs, celui proposé par Amy et al. [39] est souvent cité (e.g. [37]):

$$\text{THM (mg/L)} = 10^{-1.385} \cdot (\text{DOC})^{1.098} \cdot (\text{Cl}_2)^{0.152} \cdot (\text{Br}^-)^{0.068} \cdot (\text{Temp})^{0.609} \cdot (\text{pH})^{1.601} \cdot (\text{Temps})^{1.263}$$

Ces modèles sont utiles aux gestionnaires des réseaux d'eau potable, qui peuvent ainsi ajuster les doses de traitement afin d'offrir une eau de la meilleure qualité possible, aux gouvernements qui peuvent ainsi tester l'applicabilité des limites réglementaires, et enfin aux professionnels de santé publique.

#### 4.9. MOYENS D'ACTION POUR LIMITER LA FORMATION DES SPC

Les moyens d'action permettant de réduire la formation des SPC ou d'éliminer les SPC formés sont les suivants:

- Réduire la formation des SPC:
  - par diminution de la teneur en matière organique des eaux brutes en mettant en place des politiques de reconquête de la qualité des eaux vis-à-vis de ce paramètre;

- par l'amélioration du traitement physico-chimique avant la désinfection (afin de réduire au maximum la teneur en matière organique de l'eau);
- par la diminution de la dose de chlore administrée;
- par le changement de désinfectant (ozonation; chloramine,...);
- par le changement de source d'eau brute, lorsque cela est possible.
- Eliminer les SPC formés
  - par utilisation de filtres au charbon actif

L'utilisation de méthodes alternatives de désinfection ou l'utilisation de filtres au charbon actif crée des surcoûts importants, tant et si bien que la chloration reste le processus dominant, notamment lorsque les installations sont anciennes. D'autre part, même si le problème des SPC est résolu au niveau de la station de traitement, il reste le problème de leur formation dans les réseaux.

## **Chapitre 5**

Evaluation du risque SPC

dans le cas des eaux bretonnes

Comme indiqué en introduction, la Bretagne connaît une dégradation très forte de la qualité de ses masses d'eau utilisées pour la fabrication d'eau potable. Entre 1998 et l'actuel, 64 prises d'eau sur 116 sont ou ont été affectés par des dépassements de la limite réglementaire des 10 mg/L d'oxydabilité sur eau brute, avec des moyennes annuelles souvent supérieures à 5 mg/L [44] (cf. Figure 9).

Cette situation pose clairement la question du risque SPC, d'autant plus que comme nous le montrons ci-après:

- Les matières organiques impliquées sont des molécules dissoutes, potentiellement riches en noyaux aromatiques;
- Des pics très élevés allant jusqu'à 35 mg/L de DOC sont fréquemment observés;
- La tendance est à une dégradation de la situation.

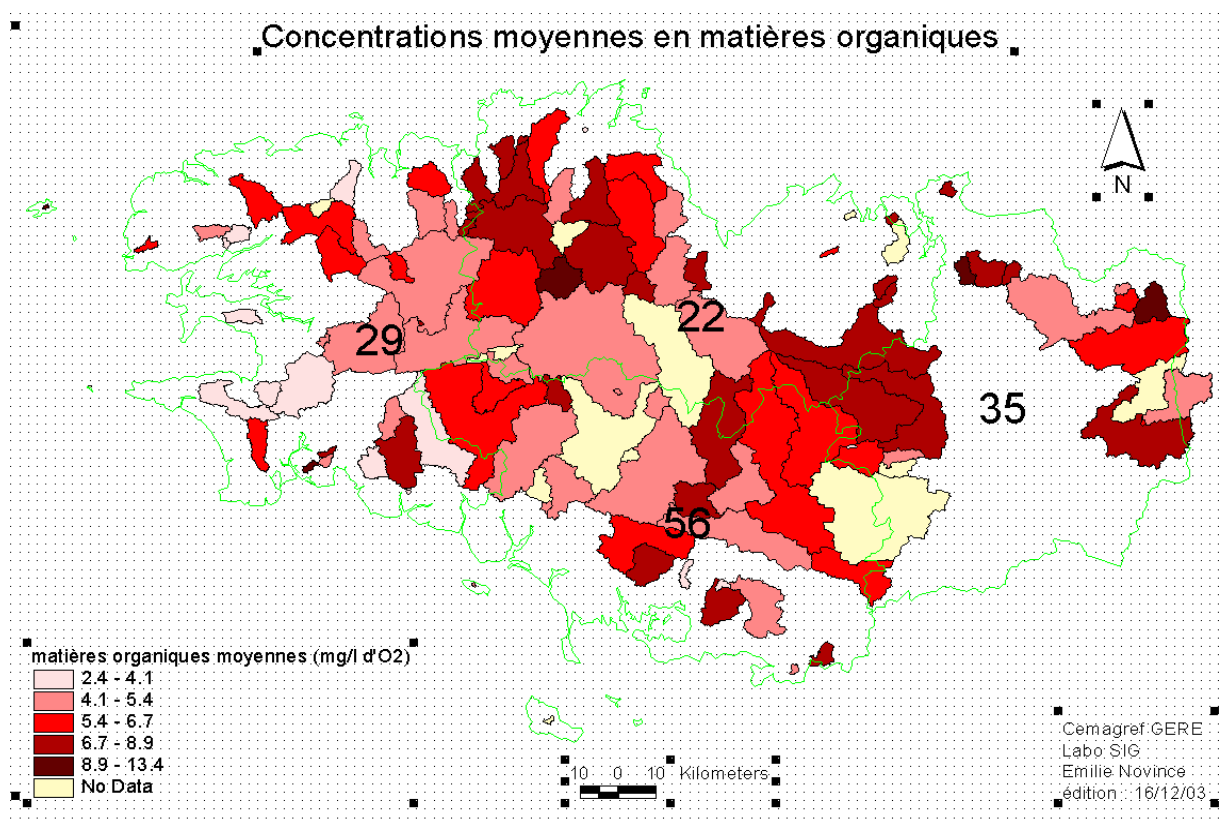


Fig. 9. Carte des teneurs moyennes d'oxydabilité aux exutoires des bassins versants bretons établie à partir des contrôles effectués à l'endroit des prises d'eau utilisées pour la production d'eau potable. D'après [44].



## 5.1. GRANULOMETRIE DES MATIERES ORGANIQUES VEHICULEES PAR LES EAUX BRETONNES

La limite réglementaire française "matière organique" portant sur les eaux brutes, les contrôles sur prise d'eau, contrôles dont les résultats ont servi de base à la construction de la **Figure 9**, portent sur des eaux brutes, non filtrées. Se pose alors la question de la part des matières organiques dissoutes et particulaires dans les chiffres produits sachant que, comme nous l'avons vu précédemment, ce sont les matières organiques dissoutes et notamment celles riches en noyaux aromatiques qui sont les précurseurs principaux des SPC. De fait, et dans le cas extrême ou les dépassements et/ou les fortes teneurs d'oxydabilité constatées en Bretagne ne seraient que le fruit de matières organiques particulaires (débris végétaux), le risque SPC pourrait être faible malgré les fortes teneurs d'oxydabilité mesurées. La réalité est cependant toute différente. En effet, deux arguments militent dans le sens de dépassements causés par *des matières organiques de nature dissoute et non particulaire* [45]:

- Il est bien connu des analystes que les méthodes d'oxydation chimique, qu'il s'agisse de celles portant sur le dosage de l'oxygène consommé - cas de l'oxydabilité au permanganate - ou du dosage du CO<sub>2</sub> produit comme - cas de l'oxydation au persulfate de sodium - sont incapables d'oxyder la matière organique particulaire, ces méthodes ayant déjà bien du mal à oxyder les plus réfractaires des molécules dissoutes. En fait, seules les méthodes d'analyse par oxydation thermique à très haute température sont capables d'oxyder l'ensemble des compartiments organiques d'une eau [46]. Cette propriété est clairement illustrée par la **Figure 10** dans laquelle on peut voir que des dosages par oxydation chimique sur eau brute donne des concentrations de 15 à 20% plus faibles que celles mesurées par oxydation thermique sur les mêmes échantillons filtrés. Sur cette base, *on doit considérer que les analyses d'oxydabilité effectuées en Bretagne lors des contrôles réglementaires quantifient des matières organiques dissoutes, quand bien même les analyses portent sur des eaux brutes non filtrées.*
- Suite à l'initiative prise en 2003 par la DRASS Bretagne et la Région Bretagne pour percer à jour les causes des dépassements de la limite réglementaire matière organique en Bretagne, des mesures de concentrations en carbone organique dissous sur eau filtrée (<0.2 µm) ont été effectuées conjointement à des mesures d'oxydabilité sur eaux brutes sur plusieurs bassins versants bretons (Elorn (29); Min Ran (22), Leguer (22), et ce à la fois en crue et hors périodes de crue. Les résultats (cf. **Figure 11**) montrent une assez bonne corrélation linéaire entre les deux paramètres de pente 0.73. *Sur cette base, on peut raisonnablement transformer les données d'oxydabilité produites en Bretagne en concentrations de carbone organique dissous en multipliant les premières par 0.7. Le fait que ce facteur multiplicatif soit proche de 1 fait que la carte de répartition des teneurs moyennes d'oxydabilité présentée dans la **Figure 9** n'est pas changée drastiquement, que les données soient exprimées en COD ou en oxydabilité, et ce tant du point de vue des classes de valeur que des valeurs minimales et maximales.*

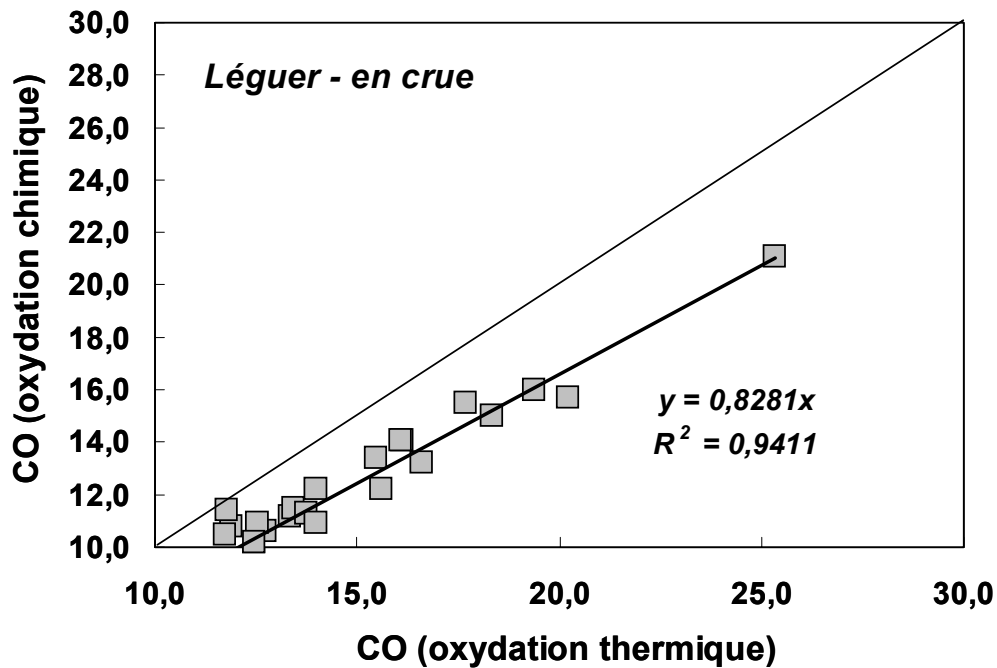


Fig. 10. Comparaison des teneurs en CO obtenues par oxydation thermique et oxydation chimique pour des échantillons d'eau du bassin versant du Léguer (22) prélevés en périodes de crue. Le fait que les teneurs mesurées par oxydation chimique sur eaux brutes censées intégrer des matières organiques particulières soient inférieures aux teneurs mesurées par oxydation thermique sur eau filtrée indique clairement que la méthode par oxydation chimique dose au mieux le compartiment dissous, et en tout cas pas le compartiment particulaire. Résultats en  $\text{mg.L}^{-1}$  de CO. D'après [45].

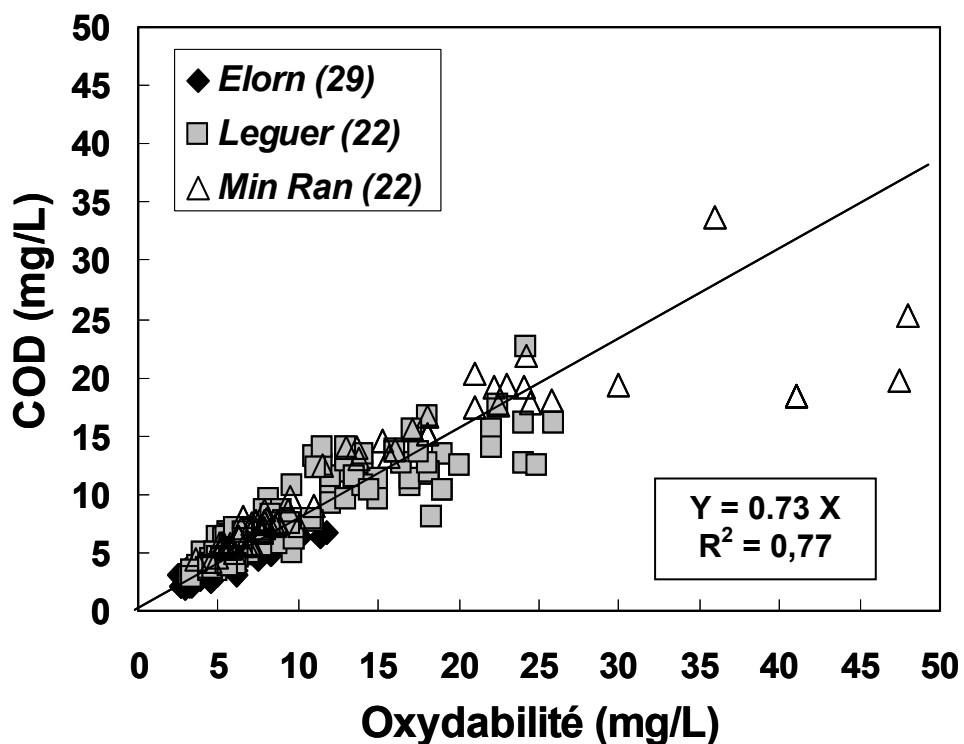
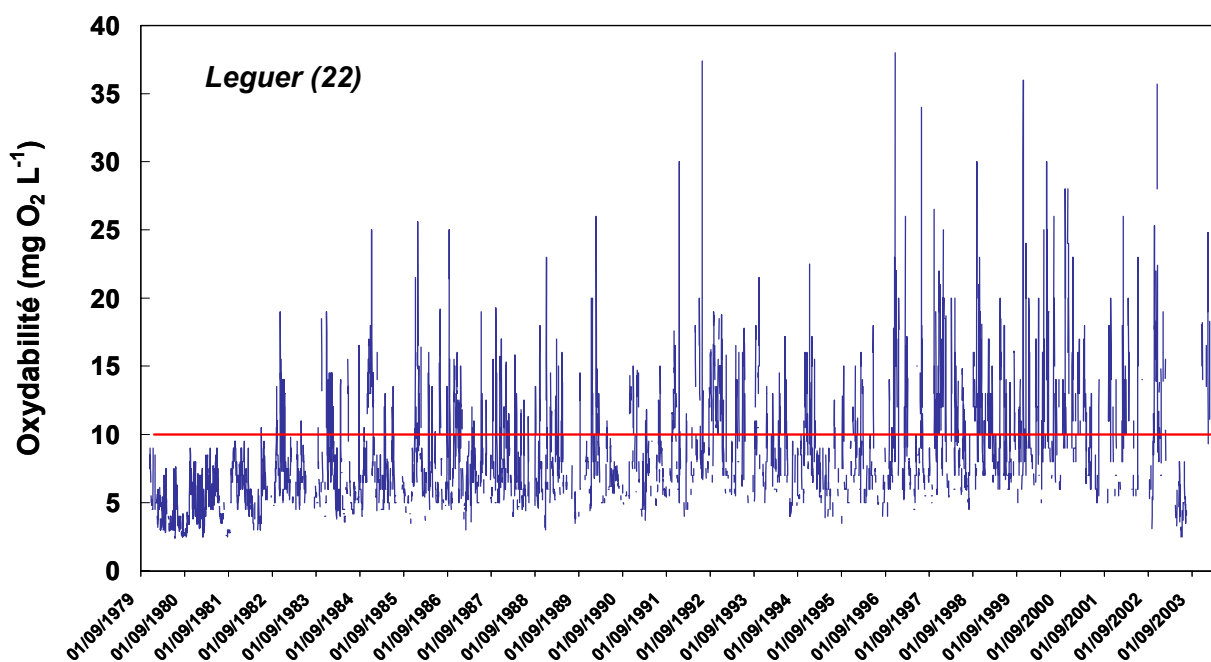


Fig. 11. Comparaison des teneurs en oxydabilité et en carbone organique dissous mesurées à l'exutoire de trois bassins versants bretons. Les données portent sur des échantillons prélevés le même jour, strictement au même endroit, et filtrés sur site pour la partie utilisée pour le dosage du carbone organique dissous. Source des données: Gruau et al. (données non publiées)

## 5.2. NIVEAUX DE CONCENTRATION ET VARIATIONS TEMPORELLES DES TENEURS EN MO DANS LES EAUX BRETONNES

L'initiative prise en 2003 par la DRASS Bretagne et la Région Bretagne a également débouché sur la collecte et la mise en parallèle des quelques séries longue durée, haute fréquence, de données d'oxydabilité existant aux exutoires des bassins versants bretons. Ces séries, au nombre de 5, ont permis de montrer (i) que les teneurs en matières organiques dissoutes variaient très fortement dans le temps avec des concentrations fortes à très fortes lors des crues (cf **Figure 12**) et (ii) que les concentrations en carbone organique dissous > 10 mg/L pouvaient représenter jusqu'à 60 % du temps, les valeurs maximales enregistrées atteignant 25 à 30 mg/L (cf **Figure 13**). Ces résultats, portant sur des séries hautes fréquences (donc plus représentatives de la fréquence réelle de dépassement de la limite réglementaire que les données mensuelles issues des contrôles sanitaires) et démontrent, s'il en était besoin, l'acuité du problème posé en Bretagne par les matières organiques dissoutes.



**Fig. 12.** Série temporelle des teneurs d'oxydabilité à la station de pompage de Kériel, bassin versant du Léguer (22). La ligne rouge correspond à la limite réglementaire. Cette limite est régulièrement dépassée lors des épisodes de crue avec des pics pouvant aller jusqu'à 35 mg/L. D'après [44, 45, 47].

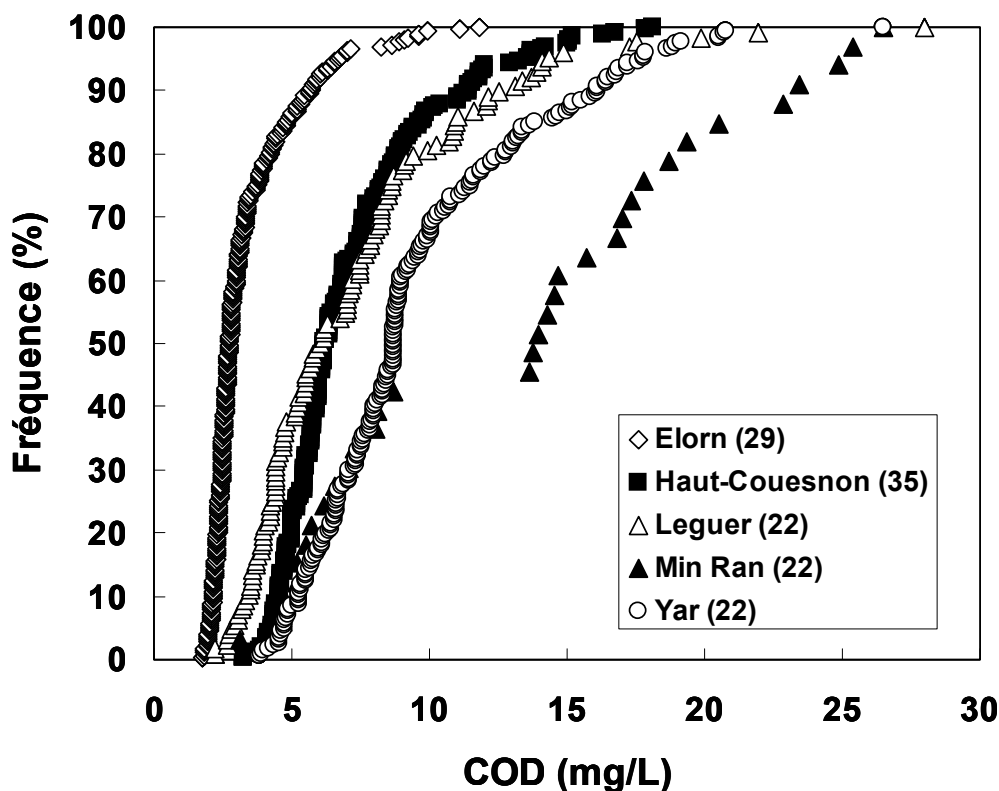


Fig. 13. Répartition en fréquence des teneurs en carbone organique dissous mesurées lors de l'année hydrologique 2002-2003 aux exutoires des 5 bassins versants bretons pour lesquels des données haute fréquence existent. D'après [44, 45, 47].

### 5.3. COMPOSITION DES MATIERES ORGANIQUES DISSOUTES ET POTENTIELS DE FORMATION DE SPC

Parallèlement aux mesures des concentrations en COD, des mesures de l'absorbance UV à 280 nm ont été effectuées lors de l'année hydrologique 2003-2004, toujours en réponse aux initiatives prises par la DRASS Bretagne et la Région Bretagne. Ces mesures ont porté sur les cinq bassins versants pour lesquels des séries rétrospectives haute fréquence des concentrations en COD et/ou oxydabilité existent. Les résultats (cf. **Figure 14**) montrent que les matières organiques dissoutes véhiculées par les eaux bretonnes sont riches en noyaux aromatiques avec des absorbances spécifiques allant de 1.9 à 3.0.

A partir de ces résultats et en utilisant les abaques établies par Kitis et al. [32] (cf. § 4.2.) on peut calculer le potentiel spécifique (i.e. en  $\mu\text{g}$  pour 1 mg de COD) de formation de THM et d'AHA des eaux bretonnes. Les résultats sont présentés dans la **Figure 15**. Les potentiels calculés sont très élevés, compris entre 60 et 100 pour les THM et entre 40 et 80 pour les AHA.

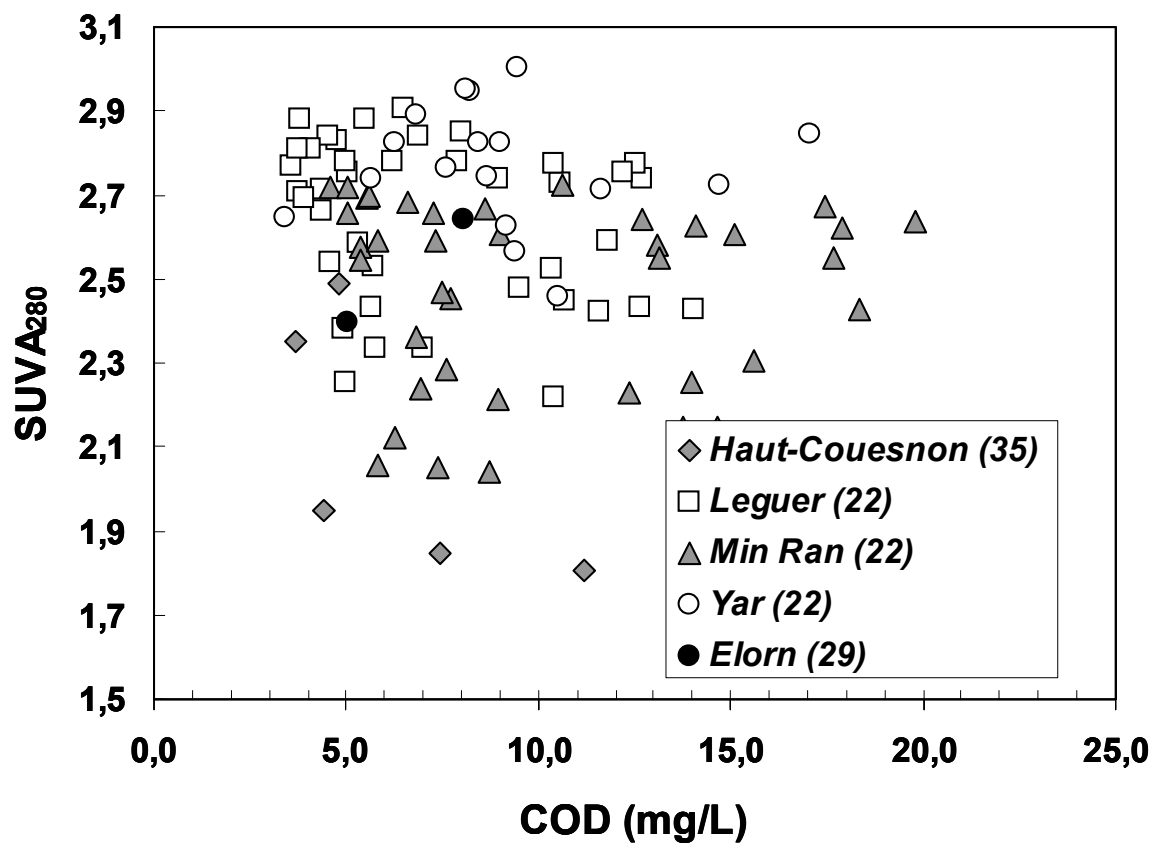


Fig 14. Absorbances spécifiques UV en fonction de la teneur en matière organique mesurées dans les eaux bretonnes au cours de l'année hydrologique 2002-2003. D'après Gruau et al. (données non publiées).

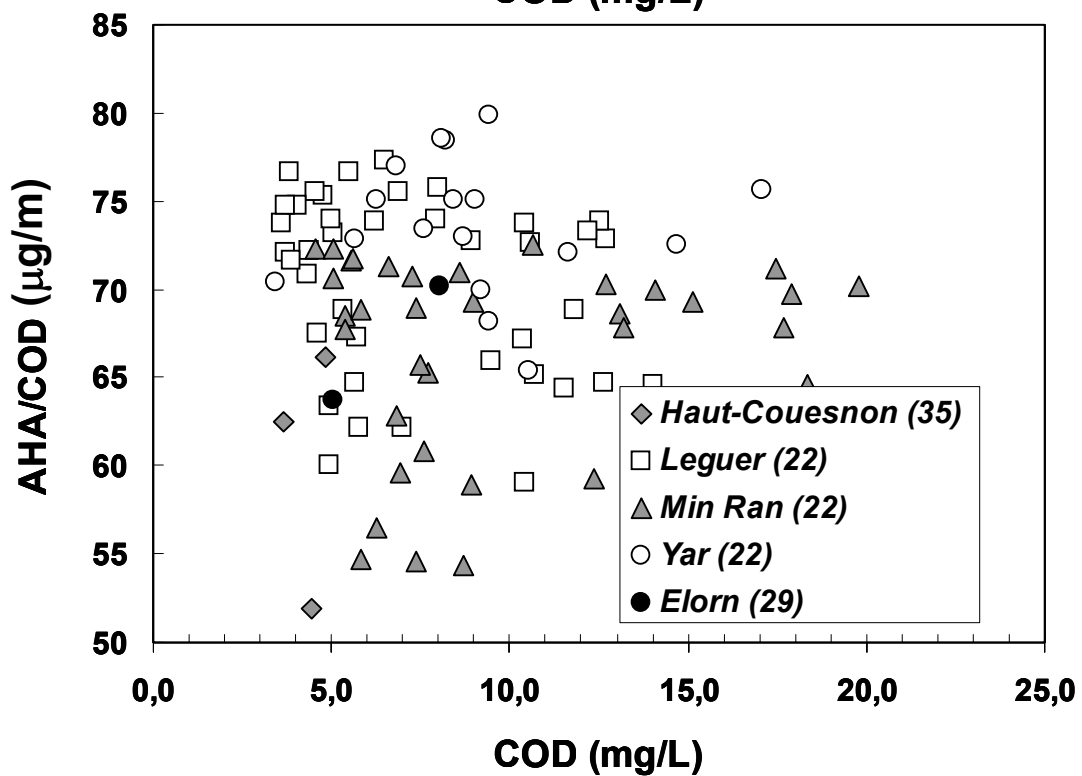
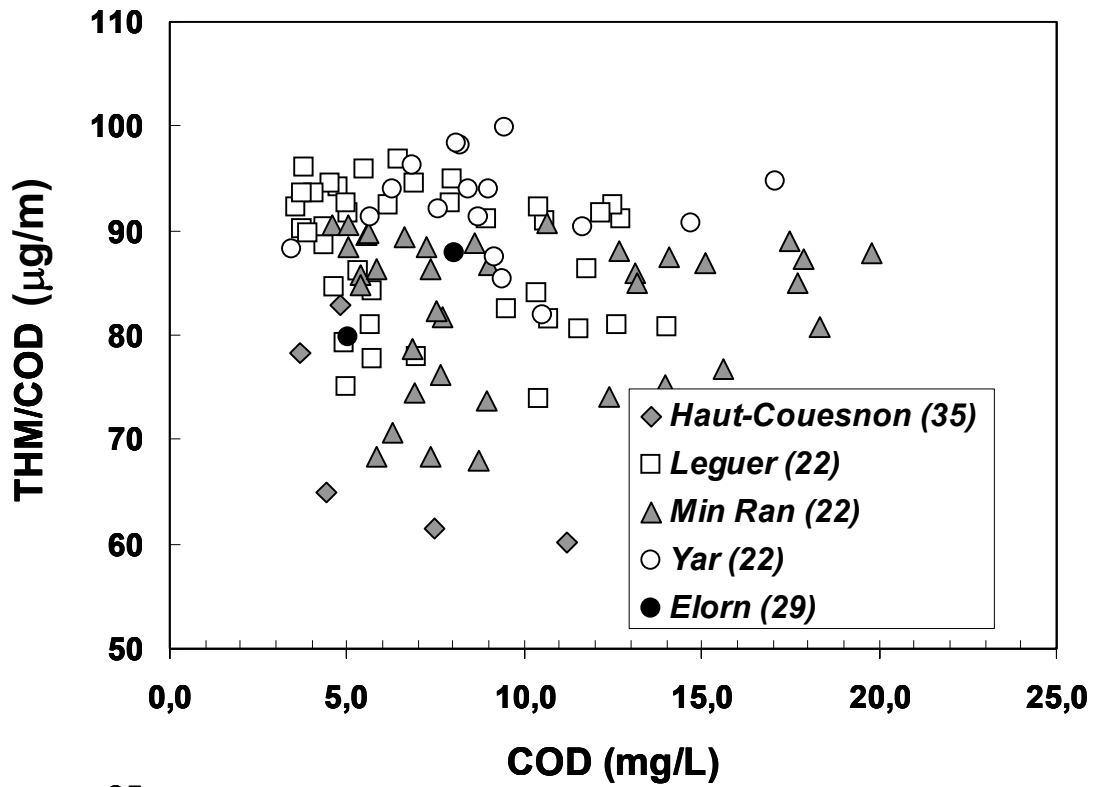


Fig. 15. Potentiels de formation en THM et AHA établis pour les eaux bretonnes calculés à partir de l'absorbance spécifique de ces matières organiques et en utilisant les abaques de Kitis et al. [32].

## 5.4. TENDANCES EVOLUTIVES

Le dernier point à prendre en compte concerne les tendances évolutives. En s'appuyant sur les quelques séries long termes existantes, l'image qui ressort est celle d'une tendance à la dégradation (cas de 3 bassins sur les 4 pour lesquels les séries sont suffisamment longues; cf. **Figure 17**). Les taux d'augmentation calculés pour les bassins en dégradation sont de 0.2 mg d'oxydabilité par an. Prenant en compte le fait que les suivis existants découlent d'initiatives locales, lancées à des moments où les teneurs des eaux étaient très inférieures aux limites réglementaires actuelles (cas de la série la plus longue du Léguer), il est possible que l'image obtenu donne une image fidèle de la tendance régionale, même s'il serait plus qu'utile d'accroître la densité des points de mesure dans l'avenir.

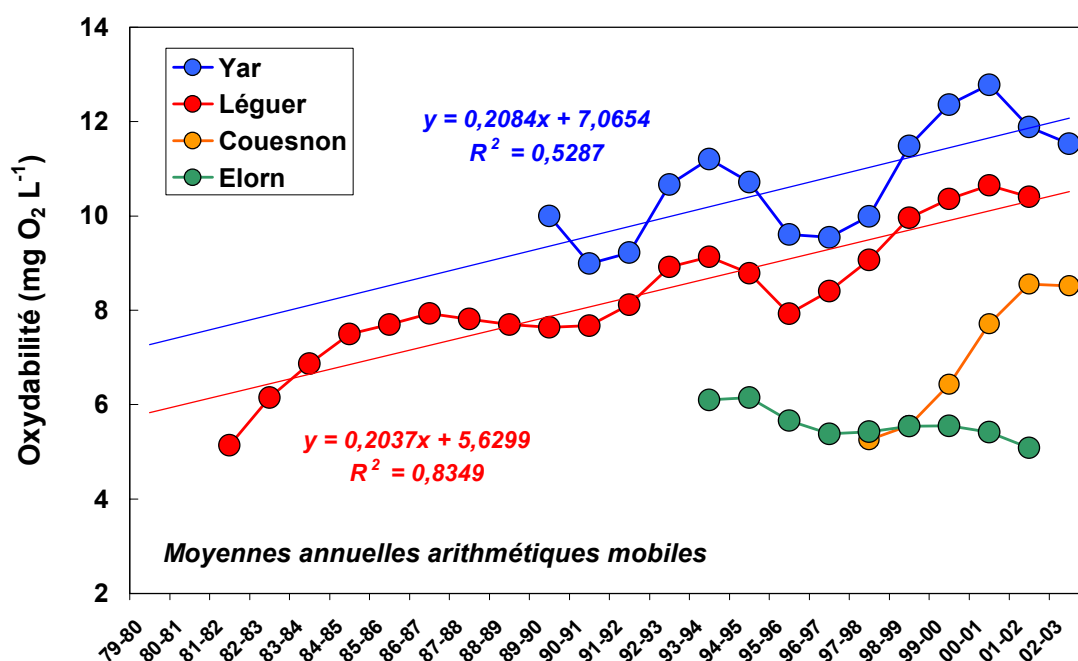


Fig. 16. Evolution des concentrations moyennes annuelles d'oxydabilité aux exutoires des 4 bassins versants bretons pour lesquels des séries longue durée, haute fréquence, existent. D'après [44, 45, 47].

## 5.5. DISCUSSION: EVALUATION DU RISQUE POTENTIEL ET PLAIDOYER POUR UNE MEILLEURE CONNAISSANCE DU RISQUE REEL

L'analyse ci-dessus montre que les eaux bretonnes utilisées pour la production d'eau potable possèdent un potentiel de risque de formation de SPC très élevé. Ce risque provient de l'effet combiné de deux facteurs: i) présence de fortes concentrations en matière organique dissoute; ii) existence d'une matière organique dissoute riche en noyaux aromatiques, principaux précurseurs des SPC. De fait, les eaux bretonnes présentent des caractéristiques extrêmes sur l'un et l'autre de ces deux plans. Ainsi, des comparaisons effectuées par **Gruau et al. [45]** montrent que les teneurs moyennes en COD

mesurées à l'exutoire de 4 des 5 bassins versants bretons pour lesquels des données haute fréquence existent sont supérieures d'un facteur 1.5 à 2 à des bassins équivalents situés au Royaume Uni (cf. **Tableau 3**). Le caractère extrême des eaux bretonnes en matière de teneur en COD apparaît également lorsque l'on compare la gamme des concentrations en COD rencontrées dans les eaux de cette région (jusqu'à 25-35 mg/L lors de certaines crues d'hiver; cf **Figure 12**) avec les données déjà citées de Yoon et al. [33] (cf § 4.1.) pour des eaux coréennes et américaines (teneurs maximales en COD de 6 et 15 mg/L, respectivement; cf **Figure 1**).

<b>Bassin Versant</b>	<b>Localisation</b>	<b>Surface (km<sup>2</sup>)</b>	<b>Débit (L.s-1)</b>	<b>Conc Moy COD (mg/L)</b>
<b>Upper Swale</b>	<b>United Kingdom</b>	381	16000	4,0
<b>Lower Swale</b>	<b>United Kingdom</b>	1363	24000	4,9
<b>Ure</b>	<b>United Kingdom</b>	914	26000	4,0
<b>Nidd</b>	<b>United Kingdom</b>	516	10000	3,9
<b>Ouse</b>	<b>United Kingdom</b>	3315	58000	4,7
<b>Wharfe</b>	<b>United Kingdom</b>	759	15000	6,4
<b>Derwent</b>	<b>United Kingdom</b>	1634	20000	6,5
<b>Calder</b>	<b>United Kingdom</b>	899	26000	5,9
<b>Aire</b>	<b>United Kingdom</b>	1932	42000	6,0
<b>Don</b>	<b>United Kingdom</b>	1256	22000	4,7
<b>Leguer</b>	<b>Bretagne</b>	390	7765	9,9
<b>Min Ran</b>	<b>Bretagne</b>	47,4	-	10,1
<b>Yar</b>	<b>Bretagne</b>	60	978	11,2
<b>Haut-Couesnon</b>	<b>Bretagne</b>	374	4918	8,5
<b>Elorn</b>	<b>Bretagne</b>	252	7191	4,4

**Tableau 3.** Comparaison des teneurs moyennes en matière organique aux exutoires de bassins versants anglais et bretons.

D'après [45].

Nous avons vu plus haut que les potentiels spécifiques de formation de SPC ( $\mu\text{g}$  de SPC par mg de carbone organique) estimés à partir des données de Kitis et al. [32] étaient très élevés pour les eaux de surface bretonnes, compris entre de 40 à 100  $\mu\text{g/L}$  suivant les masses d'eau et les familles de composés considérés (cf. **Figure 15**). La multiplication de ces taux potentiels spécifiques élevés par les concentrations en COD mesurées dans les eaux brutes bretonnes, elles aussi élevées, conduit tout naturellement au calcul de taux potentiels globaux de formation de SPC très forts pour les eaux bretonnes, allant jusqu'à 3.5mg/L lors des épisodes de crue hivernaux (contre 1.2 au maximum pour les eaux étudiées par Yoon et al. [33]; cf. **Figure 1**). Evidemment, il ne s'agit là que de taux de formation potentiels. Fort heureusement, les procédés de traitement et notamment les traitements physico-chimiques de réduction des teneurs en matière organique avant chloration limite la formation des SPC



en sortie d'usine. Ces taux potentiels globaux sont néanmoins intéressants à considérer. Ils ne sont ni plus ni moins que la transcription de l'intensité de la pollution des eaux bretonnes par les matières organiques et des difficultés de traitement que cette pollution est susceptible d'engendrer.

Pour conclure, il nous paraît important de souligner qu'il n'existe pas à notre connaissance d'études qui aient déterminé i) **les taux potentiels réels de formation de SPC des eaux bretonnes** (compte tenu des épandages importants de déjection animale effectués en Bretagne il n'est pas exclu que les matières organiques en solution dans les eaux de cette région aient des propriétés particulières, différentes de celles décrites dans la littérature); (ii) **la variabilité dans le temps (notamment entre les épisodes de crue et les inter-crues) et dans l'espace de ces taux** (ce point est d'importance, étant entendu qu'une connaissance de la variabilité spatiale du risque SPC permettrait un ciblage des actions de reconquête de la qualité de l'eau du point de vue des matières organiques vers les zones où ce risque est le plus fort); (iii) **les niveaux de contamination en SPC des eaux distribuées au consommateur en utilisant des pas de temps conformes aux variabilités temporelles attendues**. Sur ce dernier point, il nous semble que la fréquence d'un échantillon par mois ou d'un échantillon tous les deux mois imposée par la réglementation ne peut que rendre très imparfaitement compte de la réalité de cette contamination, prenant en compte l'extrême variabilité temporelle des concentrations en matière organique enregistrées dans les eaux de surface de Bretagne (cf. **Figure 12**).

## 5.6. CONCLUSION

La chloration des eaux destinées à la consommation humaine peut conduire à la formation de sous-produits chlorés potentiellement toxiques, principalement des trihalométhanes (THM) et des acides haloacétiques (AHA), lorsque celles-ci contiennent des matières organiques. Les études toxicologiques effectuées chez l'animal montrent que l'exposition à ces composés conduit à la survenue de tumeurs du foie, du rein, du côlon et du rectum, et peut être foetotoxique. Les données épidémiologiques disponibles chez l'homme indiquent un risque de cancer de la vessie ainsi qu'un risque de diminution du poids fœtal chez les sujets exposés.

L'étude de la bibliographie a montré que les noyaux aromatiques étaient les précurseurs principaux de SPC. Ainsi, à dose de chlore équivalente, plus une eau contient de noyaux aromatiques, plus elle aura tendance à former de SPC à teneur équivalente de carbone organique total. Des températures et des pH élevés sont également des facteurs favorables à la formation de SPC.

L'examen des données disponibles sur la Bretagne montre que cette région connaît une situation très dégradée de la qualité de ses eaux du point de vue des matières organiques, avec des niveaux de concentration records en carbone organique dissous (jusqu'à 12 mg/L en moyenne annuelle; jusqu'à 25-30 mg/L en valeurs maximales). Le croisement de ces résultats avec des données d'absorbance UV

démontre que les matières organiques dissoutes véhiculées par les eaux bretonnes sont riches en noyaux aromatiques et donc propices à la formation de SPC. A partir des données d'absorbance UV de carbone organique dissous disponibles sur ces eaux et de résultats tirés de la littérature, des taux potentiels de formation de 50 à 100  $\mu\text{g}$  de SPC par mg de carbone sont calculées. Ces résultats nous conduisent à classer les eaux bretonnes comme des eaux à très fort risque du point de vue de la formation des SPC. Ce classement impose à notre avis de lancer des travaux spécifiquement dédiés à l'étude du risque SPC en Bretagne, travaux qui n'existent pas à l'heure actuelle.

# **Bibliographie**

- [1] **Montiel A.** - A quoi sert le chlore ? Les paramètres influençant son action - *Faut-il maintenir une désinfection résiduelle dans les réseaux de distribution d'eau? Congrès de l'Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux* - Lyon, 13 juin 1991 - Lyon, AGHTM, 1992 - p 7-21.
- [2] **Mills CJ, Bull RJ, Cantor KP & al** - Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration dans l'eau potable : rapport d'atelier – Santé Canada, 1998.
- [3] **Pan Pesticides Database.** <http://www.pesticideinfo.org/Index.html>
- [4] **Rook JJ** - Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters - *Water treatment and examination* - 1974, n° 23 - p 234-243.
- [5] **Krasner SW** - Formation and Control of disinfection By-Products in Drinking Water - *Singer PC, American Water Works Association Dedicated to Safe Drinking Water*, 1999 - Chapter 2, Chemistry of Disinfection By-Products Formation - p 27-52.
- [6] **Krasner SW, McGuire MJ, Jacangelo JG & al** - The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water - *Journal of the American Water Works Association* – volume 81, n° 8, 1989 - p 41-53.
- [7] **Chen WJ, Weisel CP** - Halogenated Disinfection By-Products concentrations in a distribution system - *Journal of the American Water Works Association* - volume 90, n°4, 1998 - p151-163.
- [8] **Levallois P.** - Qualité de l'eau potable et trihalométhanes - *Bulletin d'Information en Santé Environnementale* - 1997, volume 8, n°6 - p 1-4.
- [9] **National Toxicology Program** - NTP 1998 Annual Plan/Carcinogenesis, Water Disinfection Byproducts - [en ligne, visité le 30/01/01] - <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/98AP/8Carc.html>
- [10] **Backer LC, Ashley DL, Bonin MA & al** - Household exposures to drinking water disinfection by-products : whole blood trihalomethane levels - *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* - volume 10, 2000 - p321-326.
- [11] **Weisel CP, Kim H, Haltmeier P & al** - Exposures Estimates to Disinfection By-products of Chlorinated Drinking Water - *Environment Health Perspectives* - volume 107, 1999 - p 103-110.
- [12] **Gordon SM, Wallace LA, Callahan PJ & al** - Effect of Water Temperature on Dermal Exposure to Chloroform - *Environment Health Perspectives* - volume 106, 1998 - p 337-345.
- [13] **National Toxicology Program** - NTP 1998 Annual Plan/Carcinogenesis, Water Disinfection Byproducts - [en ligne, visité le 30/01/01] - <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/98AP/8Carc.html>
- [14] **Boorman GA, Dellarco V, Dunnick JK** – Drinking Water Disinfection Byproducts : Review and Approach to Toxicity Evaluation – *Environmental Health Perspectives* – volume 107, supplement 1, 1999 – p207-217.
- [15] **Nieuwenhuijsen MJ, Toledano MB, Eaton NE** – Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes : a review – *Occupational*

***Environmental Medicine – volume 57, 2000 – p73-85.***

- [16] **Morris RD, Audet AM, Angelillo IF & al** - Chlorination, Chlorination By-products, and Cancer : A Meta-analysis - *American Journal of Public Health* - volume 82,1992 - p 955-963.
- [17] **Marret LD and King WK** - Great Lakes Bassin Cancer Risk Assessment : a case-control study of Cancers of the Bladder, Colon and Rectum - *Report prepared for the Bureau of Chronic Disease Epidemiology, Health Canada* – 1995.
- [18] **Hildesheim ME, Cantor KP, Lynch CF & al** - Drinking water source and chlorination byproducts in Iowa : II. Risk of colon and rectal cancers - *Epidemiology* - volume 9, 1998 - p 29-35
- [19] **Savitz DA, Andrews KW, Pastore LM** - Drinking Water and Pregnancy Outcome in Central North Carolina : Source, Amount, and Trihalomethane Levels - *Environment Health Perspectives* - volume 103, 1995 - p 592-596.
- [20] **Bove FJ, Fulcomer MC, Klotz JB & al** - Public Drinking Water Contamination and Birth Outcomes - *American Journal of Epidemiology* - volume 141, n°9, 1995 - p 850-861.
- [21] **Aschengrau A, Zierler S, Cohen A** - Quality of community drinking water and the occurrence of late adverse pregnancy outcomes – *Archives of Environmental Health* - volume 48, 1993 - p 105-113.
- [22] **Kramer MD, Lynch CF, Isacson P & al** - The association of waterborne chloroform with intrauterine growth retardation - *Epidemiology* - volume 3, 1992 - p 407-413.
- [23] **OMS** - Directives de qualité pour l'eau de boisson, Critères d'hygiène et documentation à l'appui - 2<sup>ème</sup> édition, volume 2, 1994 - p 913-949.
- [24] **OMS** - Directives de qualité pour l'eau de boisson, Recommandations - 2<sup>ème</sup> édition, volume 1, 1994 - p 117-126.
- [25] **Conseil Européen** - Directive 98/83/CE, 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine - Journal officiel JO L330, 05/12/98 - p 32-52.
- [26] **United States Environment Protection Agency** - Rules and Regulations, *Federal Register* - 1998.
- [27] **Ministère de l'environnement du Québec** - Règlement sur la qualité de l'eau potable - <http://www.menv.gouv.qc.ca/eau/potable/>
- [28] **Oliver BG, Shindler DB** – Trihalomethanes from the Chlorination of Aquatic Algae 6 *Environmental Science and Technology* – volume 14, n°12, p 1502-1505.
- [29] **Korshin GV, Li CW, Benjamin MM** – The decrease of UV Absorbance as an indicator of TOX formation - – *Water Research* – volume 31, n°4, 1997 – p 946-949.
- [30] **Garcia-villanova RJ, Garcia C, Alfonso Gomez J** – Formation, Evolution and Modeling of Trihalomethanes in the Drinking Water of a Town : II. In the Distribution system – *Water Research* – volume 31, n°6, 1997 – p 1405-1413.

- [31] **Yamada E, Ozaki T, Kimura M** – Determination and behavior of Humic Substances as Precursors of Trihalomethane in Environmental Water – *Analytical Sciences* – volume 14, 1998 – p 327-332.
- [32] **Kitis M, Karanfil T, Kilduff JE** – The Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product Formation – *Turkish Journal of Engineering Environmental Sciences* – volume 28, 2004 – p 167-179.
- [33] **Krasner SW** - Formation and Control of disinfection By-Products in Drinking Water - *Singer PC, American Water Works Association Dedicated to Safe Drinking Water*, 1999 - Chapter 2, Chemistry of Disinfection By-Products Formation - p 27-52.
- [34] **Rodriguez MJ, Sérodes JB** - Spatial and Temporal Evolution of Trihalomethanes in three Water Distribution Systems - *Water Research* – volume 35, n°6, 2000 – p 1572-1586.
- [35] **Stuart ME, Goody DC, Kinniburgh DG, Klinck BA** – Trihalomethane formation potential: a tool for detecting non-specific organic groundwater contamination – *Urban Water* – volume 3, 2001 – p 173-184.
- [36] **Korshin GV, Wu WW, Benjamin MM, Hemingway O** – Correlations between differential absorbance and the formation of individual DPBs - – *Water Research* – volume 36, 2002 – p 3273-3282.
- [37] **Yoon J., Choi Y, Cho S, Lee D** – Low trihalomethane formation in Korean drinking water – *The Science of the Total Environment* – volume n° 302, 2003 – p 157 -156.
- [38] **Drugeon S** - Impacts sanitaires des sous-produits de la chloration dans l'eau de consommation, Étude des variations journalières et horaires des trihalométhanes dans le réseau d'eau potable de Québec - *Mémoire d'ingénieur de l'ENGEES*, 2001, 67 p.
- [39] **Amy G, Chadik P, Chowdhury Z** – Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. *Journal of American Water Works Association* – volume 79, n°7, 1998 - p 89-97.
- [40] **Elshorbagy WE, Abu-Qdais H, Elsheamy MK** - Simulation of THM species in water distribution systems - *Water Research* - volume 34, n°13, 2000 - p 3431-3439.]
- [41] **Rodriguez MJ, Sérodes J, Morin M** - Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modelling approach - *Journal of Water Supply : Research and Technology* - volume 49-2, 2000 - p 57-73.
- [42] **Milot J, Rodriguez MJ, Sérodes J** - Modeling the susceptibility of drinking water utilities to form high concentrations of trihalomethanes - *Journal of Environmental Management* - volume 60, 2000 - p 155-171.

- [43] **Chowdhury ZK, Amy GL** - Formation and Control of disinfection By-Products in Drinking Water - *Singer PC, American Water Works Association Dedicated to Safe Drinking Water*, 1999 - Chapter 3, Modeling Disinfection By-Product Formation - p 53-64.
- [44] **Gruau G, Jardé E, Novince E, Birgand F** - Pollution des eaux continentales de Bretagne par les matières organiques. Flux, Concentrations Moyennes et Dynamique des Transferts dans les Bassins Versants. Réflexions sur les Indicateurs- *Rapport DRASS et Région Bretagne* – 2004, 81 p.
- [45] **Koprivnjak JF, Blanchette JG, Bourbonnière RA, Clair TA, Heyes A, Lum KE, McRea R, Moore TR** - The underestimation of concentrations of dissolved organic carbon in freshwaters. *Water Research* volume, n° 29- p 91-94.
- [46] **Novince E, Birgand F, Gruau G** - Projet d'étude sur l'analyse des données disponibles sur les bassins versants bretons: recherche des facteurs expliquant la présence de matières organiques dans les eaux superficielles. *Rapport DRASS et Région Bretagne* – 2004, 44 p.
- [47] **Novince E, Birgand F, Gruau G, Bioteau T** – Facteurs expliquant la présence de Matière Organique dans les Eaux Superficielles en Bretagne: Analyse des données existantes. *Rapport DRASS et Région Bretagne* – 2004, 76 p.