

Santé environnement

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

Damien Mouly, Eric Joulin, Christophe Rosin,
Pascal Beaudeau, Abdelkrim Zeghnoun,
Agnès Olszewski-Ortar, Jean-François Munoz



AGENCE FRANÇAISE
DE SÉCURITÉ SANITAIRE
DES ALIMENTS



INSTITUT
DE VEILLE SANITAIRE

Sommaire

Abréviations	2	3.3 Modélisation de l'évolution des trihalométhanes	27
1. Introduction	3	3.3.1 Démarche adoptée	27
1.1 Contexte	3	3.3.2 Construction de la base de données	27
1.2 Objectifs de l'étude	3	3.3.3 Type de modèle utilisé	27
		3.3.4 Description des variables	27
		3.3.5 Critères d'appréciation du modèle	28
2. Synthèse bibliographique	5	4. Résultats	29
2.1 Identification des principaux sous-produits de désinfection	5	4.1 Résultat de la collecte des données	29
2.2 Formation et évolution des sous-produits de chloration	8	4.2 Analyse descriptive des variables	29
2.2.1 Mécanismes de formation	8	4.2.1 Distribution des variables mesurées	29
2.2.2 Influence des principaux déterminants	11	4.2.2 Filière avec préchloration : cas de Nancy	32
2.2.3 Variabilité dans les réseaux d'eau	12	4.2.3 Filières sans préchloration	34
2.2.4 Conclusion	12	4.2.4 Études des corrélations	36
2.3 Réglementation et programme de surveillance des sous-produits de chloration	13	4.3 Modèle prédictif des concentrations en trihalométhanes dans le réseau de distribution d'eau	40
2.3.1 Valeurs guides de l'OMS	13	4.3.1 Écriture du modèle	40
2.3.2 Réglementation américaine	13	4.3.2 Études des résidus	40
2.3.3 Réglementation canadienne	14	4.3.3 Représentation des valeurs mesurées et des valeurs prédites	42
2.3.4 Réglementation française	14	5. Discussion	44
2.4 Modèles prédictifs des sous-produits de chloration	16	5.1 Enjeu de santé publique : améliorer la connaissance et la surveillance de l'exposition aux sous-produits de chloration	44
3. Matériel et méthode	17	5.2 À propos du modèle	45
3.1 Collecte des données	17	5.2.1 Interprétation et incertitudes du modèle	45
3.1.1 Sites d'étude	17	5.2.2 Applications du modèle	47
3.1.2 Échantillonnage	20	5.3 Recommandations	47
3.1.3 Type de données collectées	21	5.3.1 En terme de recherche	47
3.2 Protocole analytique	22	5.3.2 En terme de gestion	48
3.2.1 Prélèvement, stabilisation et conservation des échantillons	22	6. Conclusion	49
3.2.2 Analyse des trihalométhanes	22	Références bibliographiques	50
3.2.3 Analyse des acides haloacétiques, haloacétonitriles, et haloacétones	22	Annexes	55
3.2.4 Contrôles qualité et validation des résultats	23		
3.2.5 Incertitudes sur les résultats	24		
3.2.6 Essais complémentaires	24		

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

Rédaction

Damien Mouly, Eric Joulin, Christophe Rosin, Pascal Beaudeau, Abdelkrim Zeghnoun, Agnès Olszewski-Ortar, Jean-François Munoz

Conseil scientifique

Gilbert Alcaide (hydrogéologue agréé), Pascal Beaudeau (InVS), Delphine Caamano (Drass Île-de-France), Paul Chambon (LSEH – Lyon), Jean Duchemin (Agence de l'eau Seine-Normandie), Eric Joulin (LERH – Afssa), Michel Joyeux (Eaux de Paris), Antoine Montiel (CES "Eaux" – Afssa), Damien Mouly (InVS), Jean-François Munoz (LERH – Afssa), Agnès Olszewski-Ortar (LERH – Afssa), Pascale Panetier (JERE – Afssa), Christophe Rosin (LERH – Afssa), René Seux (CES "Eaux" – Afssa), Bénédicte Welté (Eaux de Paris), Abdelkrim Zeghnoun (InVS)

Partenaires

Communauté urbaine du Grand Nancy, Société nancéienne des eaux, Direction des affaires sanitaires et sociales de la Meurthe-et-Moselle, Le Mans Métropole (service des eaux, laboratoire d'analyse, service d'hygiène), Direction des affaires sanitaires et sociales de la Sarthe, Commune de Sablé-sur-Sarthe, Compagnie générale des eaux, Anjou Recherche, Vendée eau, Saur, Lyonnaise des Eaux, Direction des affaires sanitaires et sociales de la Vendée

Autres contributions

Omar Bella (InVS), Morgane Stempfelet (InVS)

Relecture

Manuel J. Rodriguez (Université Laval – Québec)

Abréviations

BDCM	Bromodichlorométhane
CAG	Charbon actif en grain
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
COTNV	Carbone organique total non volatil
COV	Composés organiques volatils
DBCM	Dibromochlorométhane
DCAA	Acide dichloroacétique
Ddass	Direction départementale des affaires sanitaires et sociales
ECD	Electron Capture Detector
EIL	Essais interlaboratoires
HAA	Acides haloacétiques
HAN	Haloacétonitriles
IARC	International Agency for Research on Cancer
LRAA	Locational Running Annual Average
MCL	Maximum Contaminant Level
MO	Matière organique
RAA	Running Annual Average
SISE	Système d'information en santé environnement
SPC	Sous-produits de chloration
TBM	Tribromométhane (bromoforme)
TCAA	Acide trichloroacétique
TCM	Trichlorométhane (chloroforme)
TCP	Trichloropropanone
THM	Trihalométhanés
TSH	Temps de séjour hydraulique
UD	Unité de distribution
US-EPA	United-States Environmental Protection Agency

1. Introduction

1.1 CONTEXTE

La chloration de l'eau potable est largement répandue dans le monde pour prévenir et limiter le risque infectieux véhiculé par l'eau du robinet. En France, son utilisation date de plus d'un siècle dans plusieurs grandes villes. Depuis 2003, les autorités françaises ont recommandé d'étendre son utilisation à l'ensemble des réseaux d'eau quelle que soit la taille de la population desservie¹. Cette mesure, mise en place pour faire face à la menace terroriste en recrudescence depuis les attentats du 11 septembre 2001 aux États-Unis, vise à renforcer la protection des réseaux de distribution d'eau vis-à-vis d'éventuelles pollutions intentionnelles. S'il n'est pas résistant au chlore, l'agent toxique ou biologique introduit dans un réseau d'eau serait détruit par l'action du chlore et de façon conjointe, la diminution rapide du niveau de chlore dans le réseau d'eau permettrait à l'exploitant de détecter un changement brutal de la qualité de l'eau distribuée. En 2004, plus de 95 % de la population française était alimentée par une eau désinfectée (source : Sise-Eaux d'alimentation²).

Le chlore peut réagir avec la matière organique de l'eau, les ions bromure, les ions iodure, et former des sous-produits. La présence de ces composés dans les réseaux d'eau potable, d'appellation générique sous-produits de chloration (SPC), pose un problème de santé publique qui concerne la plupart des usines de traitement d'eau superficielle. En 1974, la découverte des SPC dans les réseaux d'eau potable [1,2] a entraîné la réalisation de nombreuses études pour caractériser les propriétés toxicologiques et épidémiologiques de ces composés [3-7]. Depuis cette date, plusieurs études épidémiologiques ont montré une association entre les SPC et certains cancers chez l'homme (vessie et colorectal le plus souvent) [8,9]. Les résultats des études concernant les effets des SPC sur la reproduction et le développement sont en revanche beaucoup plus controversés et peu significatifs [10-12].

Près de 600 SPC sont identifiés à ce jour et les familles majoritaires ont été régulièrement étudiées dans les réseaux d'eau potable [3,13]. Parmi celles-ci, les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques (HAA) représentent à elles deux entre 20 et 30 % de la masse totale des SPC [14,15]. En France, les THM sont réglementés par le Code de la santé publique³ et font l'objet de contrôles réguliers dans l'eau distribuée. La formation des SPC dépend de la nature de l'eau brute (les eaux de surface sont plus propices à la formation de SPC), des conditions d'élimination de la matière organique et de la stratégie de désinfection (nature du désinfectant, point d'injection, dose appliquée, temps de contact). Par ailleurs, plusieurs études ont montré une évolution des SPC dans les réseaux d'eau de distribution. Ces études, menées aux États-Unis et au Canada pour la plupart [16,17], mais aussi en France et en Europe [18,19] ainsi qu'en Asie [20,21], ont quantifié l'augmentation des concentrations en THM dans les réseaux

d'eau potable : facteur 2 à 6 entre la sortie de l'usine et le point le plus éloigné du réseau. Les déterminants de ces variations sont liés aux propriétés physico-chimiques de l'eau qui est chlorée, aux conditions de traitement et aux caractéristiques des réseaux d'eau [18,22].

Dans ce contexte, c'est-à-dire : (i) la mise en place de consignes de surchloration pour l'ensemble des réseaux de distribution d'eau et la possible augmentation conjointe des SPC d'une part, et (ii) l'identification de risques sanitaires associés à la présence de SPC d'autre part ; le ministère en charge de la Santé a saisi les agences sanitaires. L'objet de ces saisines était d'évaluer la pertinence et la faisabilité d'un dispositif de surveillance épidémiologique des effets de la surchloration de l'eau sur la santé des consommateurs [23,24]. Les travaux ont mis en évidence le besoin d'améliorer la connaissance et la surveillance de l'exposition aux SPC en France [25]. En effet, il est difficile d'estimer directement l'exposition à partir des données du contrôle sanitaire de l'eau distribuée (en l'occurrence des THM), car l'évolution des concentrations dans les réseaux de distribution d'eau n'est pas toujours prise en compte dans le programme de surveillance. Cependant, les informations contenues dans la base Sise-Eaux permettent d'avoir une bonne connaissance des concentrations à la sortie des usines de traitement d'eau.

1.2 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

L'objectif de cette étude est d'identifier et de quantifier les principaux SPC formés et susceptibles de coexister dans les réseaux d'eau français (15 composés analysés), puis de caractériser l'évolution de leurs concentrations au cours de leur transport dans le réseau de distribution. Les résultats attendus devront permettre d'améliorer la surveillance de l'exposition de la population française à ces composés. La préchloration de l'eau étant un facteur déterminant dans la formation des SPC et une pratique fréquemment rencontrée dans le passé, deux types de filières de traitement ont été sélectionnées pour l'étude : avec préchloration (un site) et sans préchloration (trois sites).

Les objectifs spécifiques visés sont les suivants :

- développer et valider une méthode analytique pour quantifier les SPC non réglementés ;
- déterminer les conséquences de la préchloration sur la formation des SPC ;
- décrire la formation et l'évolution des SPC entre le point de mise en distribution et différents points dans les réseaux de distribution d'eau ;
- identifier les facteurs expliquant les variations des concentrations observées et quantifier leurs effets ;
- développer un modèle mathématique permettant de prédire les concentrations des THM dans le réseau d'eau à partir des données sortie usine de traitement.

¹ Circulaire DGS/SD7A n° 2003-524/DE/19-03 du 7 novembre 2003 relative aux mesures à mettre en œuvre en matière de protection des systèmes d'alimentation en eau destinée à la consommation humaine, y compris les eaux conditionnées, dans le cadre de l'application du plan Vigipirate. Les mesures concernant la chloration imposent une teneur minimale en chlore libre de 0,3 mg/L à la sortie des usines de traitement et 0,1 mg/L en tout point des réseaux d'eau potable.

² Sise-Eaux est un système cohérent de définition des données administratives, techniques et analytiques de la distribution d'eau destinée à la consommation humaine en France, reconnu par les partenaires de l'eau. Alimentée par une consolidation hebdomadaire des données départementales, la base nationale, créée en novembre 1997, comporte en 2008 plus de 120 000 installations, plus de 270 000 points de surveillance et environ 70 millions de résultats d'analyses.

³ Articles L.1321-1 à L.1321-10 et R.1321-1 à R.1321-63 du Code de la santé publique.

Une étape ultérieure consistera à tester le modèle sur d'autres sites afin d'évaluer la robustesse du modèle et d'estimer la possibilité d'étendre son utilisation à l'échelle nationale à partir de la base Sise-Eaux. Cette généralisation sera conditionnée par l'intégration dans Sise-Eaux des données d'exploitation utilisées comme variables d'entrées du modèle.

2. Synthèse bibliographique

2.1 IDENTIFICATION DES PRINCIPAUX SOUS-PRODUITS DE DÉSINFECTION

L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US-EPA) a récemment passé en revue 30 années de recherche sur la présence, la génotoxicité et la cancérogénicité de 85 sous-produits de désinfection [7]. Ces sous-produits sont susceptibles de

se former par réaction entre la matière organique naturelle de l'eau et les oxydants utilisés pour désinfecter l'eau potable : le chlore, les chloramines, l'ozone, le bioxyde de chlore. Le type d'oxydant ou la combinaison d'oxydants utilisés lors du traitement de l'eau potable conditionne la nature des sous-produits de désinfection dans l'eau distribuée (tableau 1).

TABLEAU 1			
CARACTÉRISTIQUES DES 85 SOUS-PRODUITS MENTIONNÉS PAR L'US-EPA [7] : CONCENTRATIONS MESURÉES DANS LES RÉSEAUX D'EAU, CLASSIFICATION DE L'INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) ET TYPES D'OXYDANTS RESPONSABLES DE LEUR FORMATION			
Composés	Niveaux (µg/L)	Classification IARC/EPA ^b	Type d'oxydant ^c
<i>Sous-produits de désinfection réglementés aux États-Unis</i>			
Trihalométhanes^a (THM)			
Chloroforme (trichlorométhane)	10 ¹ -10 ²	2B/-	Chlore +++
Bromodichlorométhane	1-10	2B/B2	Chloramines +
Chlorodibromométhane	1-10	3/C	Dioxyde de chlore +/- (si impuretés de chlore)
Bromoforme (tribromométhane)	1-10	3/B2	Ozone +/- (uniquement bromoforme si eau riche en ions bromure)
Acides haloacétiques (HAA)			
Acide chloroacétique	1		Chlore +++
Acide bromoacétique	1		Chloramines +/-
Acide dichloroacétique	10 ¹ -10 ²	2B/B2	Dioxyde de chlore +/-
Acide dibromoacétique	10 ¹ -10 ²		Ozone +/-
Acide trichloroacétique	10 ¹ -10 ²	3/-	
Oxyhalides			
Bromates ^a	1	2B/B2	Chlore + (impureté dans la solution mère) Dioxyde de chlore + Ozone +++
Chlorites	10 ¹ -10 ²		Dioxyde de chlore +++
<i>Sous-produits de désinfection non réglementés</i>			
Halonitrométhanes			
Chloronitrométhane	10 ⁻³ -1		
Bromonitrométhane	10 ⁻³ -1		
Dichloronitrométhane	10 ⁻³ -1		Chlore +/-
Dibromonitrométhane	1		Chloramines +/-
Bromochloronitrométhane	10 ⁻³ -1		Ozone/chlore ++
Trichloronitrométhane (chloropicrine)	1-10		Ozone/chloramines ++
Bromodichloronitrométhane	1		
Dibromochloronitrométhane	1		
Tribromonitrométhane (bromopicrine)	1		
Iodo-acides			
Acide iodoacétique	1		
Acide bromoiodoacétique	1		Chlore +/-
Acide (Z)-3-Bromo-3-iodopropénoïque	10 ⁻³ -1		Chloramines +++
Acide (E)-3-Bromo-3-iodopropénoïque	10 ⁻³ -1		
Acide 2-Iodo-3-méthylbuténoïque	1		

TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES DES 85 SOUS-PRODUITS MENTIONNÉS PAR L'US-EPA [7] :
CONCENTRATIONS MESURÉES DANS LES RÉSEAUX D'EAU, CLASSIFICATION DE L'INTERNATIONAL
AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) ET TYPES D'OXYDANTS RESPONSABLES
DE LEUR FORMATION (SUITE)

Composés	Niveaux (µg/L)	Classification IARC/EPA ^b	Type d'oxydant ^c
<i>Sous-produits de désinfection réglementés aux États-Unis</i>			
Autres acides haloacétiques (HAA)			
Acide bromochloroacétique	1-10		Chlore +++
Acide bromodichloroacétique	1-10		Chloramines +
Acide dibromochloroacétique	1-10		Dioxyde de chlore +/-
Acide tribromoacétique	1-10		Ozone +/-
Iodo-THM et autres THM non réglementés			
Dichloriodométhane	1		
Bromochloriodométhane	1		
Dibromiodométhane	1		Chlore +
Chlorodiodométhane	1		Chloramines +
Bromodiodométhane	1		Ozone/chloramines ++
Iodoforme (triiodométhane)	1		
Dichlorométhane	1		
Bromochlorométhane	ND		
Dibromométhane	ND/10 ⁻³ -1		
MX			
MX ^d	10 ⁻³ -1	2B/-	
EMX (isomère géométrique)	10 ⁻³		
ZMX	10 ⁻³		
Acide mucochlorique	10 ⁻³ -1		Chlore +
BMX-1	10 ⁻³ -1		Chlore/chloramines +++
BMX-2	10 ⁻³		
BMX-3	10 ⁻³		
BEMX-1	10 ⁻³ -1		
BEMX-2	10 ⁻³ -1		
BEMX-3	10 ⁻³ -1		
Haloamides			
Chloroacétamide	1		
Bromoacétamide	1		
Iodoacétamide			
Dichloroacétamide	1		
Bromochloroacétamide	1		
Dibromoacétamide	1		Chlore +
Bromiodoacétamide	1		Chloramines ++
Trichloroacétamide	1		
Bromodichloroacétamide	1		
Dibromochloroacétamide	1		
Tribromoacétamide	1		
Diiodoacétamide			
Chloriodoacétamide			
Haloacétonitriles (HAN)			
Chloroacétonitrile	1		
Bromoacétonitrile	1		
Iodoacétonitrile			Chlore +
Dichloroacétonitrile	1		Chloramines +++
Bromochloroacétonitrile	1		Dioxyde de chlore +
Dibromoacétonitrile	1		Ozone +
Trichloroacétonitrile	1		
Bromodichloroacétonitrile	1		
Dibromochloroacétonitrile	1		
Tribromoacétonitrile	1		

CARACTÉRISTIQUES DES 85 SOUS-PRODUITS MENTIONNÉS PAR L'US-EPA [7] : CONCENTRATIONS MESURÉES DANS LES RÉSEAUX D'EAU, CLASSIFICATION DE L'INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) ET TYPES D'OXYDANTS RESPONSABLES DE LEUR FORMATION (SUITE)			
Composés	Niveaux (µg/L)	Classification IARC/EPA ^b	Type d'oxydant ^c
<i>Sous-produits de désinfection réglementés aux États-Unis</i>			
Halopyrroles			
2,3,5 – Tribromopyrrole	10 ⁻³ -1 (Israël)		Dioxyde de chlore/chlore Dioxyde de chlore/ chloramines
Nitrosamines			
N-Nitrosodiméthylamine (NDMA)	10 ⁻³ -1	Oui/B2	
N-Nitrosopyrrolidine	10 ⁻³		Chlore +/-
N-Nitrosomorpholine	10 ⁻³		Chloramines +++
N-Nitrosopiperidine	10 ⁻³		
N-Nitrosodiphénylamine	10 ⁻³		
Aldéhydes			
Formaldéhyde	1	1/-	Chlore + (formaldéhyde)
Acétaldéhyde	1	2B/-	Dioxyde de chlore +
Chloroacétaldéhyde	1		(formaldéhyde)
Dichloroacétaldéhyde	1		Ozone ++
Bromochloroacétaldéhyde	1		Ozone/chloramines +++
Trichloroacétaldéhyde (chloral hydrate)	0-10		
Tribromoacétaldéhyde	1		
Autres sous-produits de désinfection			
Chlorate	10 ² -10 ³		Dioxyde de chlore +++

^a Composés réglementés également en France par le Code de la santé publique; ^b IARC: 1 = cancérigène pour l'homme; 2B = cancérigène possible pour l'homme; 3 = inclassable quant à sa cancérigénicité chez l'homme; oui = devrait être considéré comme cancérigène pour l'homme. EPA: B2 = cancérigène probable pour l'homme; C = cancérigène possible pour l'homme. ND: non détecté; "+++" indique une forte association entre l'oxydant et les sous-produits de désinfection; "+/-" indique une faible association; ^d [3-chloro-4-(dichlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone].

Les niveaux de concentrations indiquées dans le tableau 1 (de quelques ng/L à plusieurs centaines de µg/L) proviennent essentiellement d'études américaines, notamment d'une campagne de mesures réalisée dans 500 systèmes de distribution d'eau potable [26]. Les données disponibles pour d'autres pays montrent que les États-Unis se distinguent par des concentrations moyennes assez élevées (tableau 2).

NIVEAUX DE CONCENTRATIONS DE SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES RÉSEAUX D'EAU POTABLE							
Études	Ref	Pays	THM ^a	HAA ^a	HAN ^a	Halocétones ^a	COT ^b
Peters <i>et al.</i> (1990)	[27]	Allemagne	3,1-49,5	<0,5-14,7	0,04-1,05	-	1,7-5,6
Peters (1991)	[28]						
Krasner <i>et al.</i> (1989)	[29]	États-Unis	30,0-44,0	13,0-21,0	2,5-4,0	0,9-1,8	2,9-3,2
Koch <i>et al.</i> (1991)	[30]	États-Unis	49,0-81,0	22,0-32,0	2,0-2,6	1,0-2,0	2,5-3,0
Nieminski <i>et al.</i> (1993)	[31]	États-Unis (Utah)	17,0-51,0	5,0-25,0	0,5-5,0	0,2-1,6	1,5-6
Fayad (1993)	[32]	Arabie Saoudite	<0,1-41,7	-	-	-	-
Lou & Chiang (1994)	[21]	Taiwan (Taipei)	17,2-30,1	-	-	-	0,4-0,6
Williams <i>et al.</i> (1995)	[33]	Canada (national)	1,5-342,4	0,3-533,7	<0,1-16,3	<0,1-13,4	0,2-9,5
Chen & Weisel (1998)	[34]	États-Unis	14,0-42,0	14,0-26,0	1,3-4,0	0,6-2,8	1,3-2,8
Rapinat <i>et al.</i> (2001)	[18]	France	<4,0-137,0	-	-	-	1,0-11,0 ^c
Nissinen <i>et al.</i> (2002)	[35]	Finlande	<1,0-102,8	<2,5-260,0	-	-	2,4-4,1
Rodriguez <i>et al.</i> (2004)	[36]	Canada (Québec)	5,1-101,1	6,3-106,8	-	-	1,3-2,1
Malliarou <i>et al.</i> (2005)	[37]	Angleterre	14,9-76,0	31,3-244,0	-	-	-
Krasner <i>et al.</i> (2006)	[3]	États-Unis	4,0-164,0	5,0-130,0	<LD-14,0	<LD-9,0	3,0-13,0 ^c
Geresh <i>et al.</i> (2008)	[38]	Égypte	35,0-101,0	-	-	-	2,3-3,2
Onstad <i>et al.</i> (2008)	[39]	États-Unis	16,0-74,0	<1,0-74,0	-	-	2,4-3,6
Lantagne <i>et al.</i> (2008)	[40]	Kenya	0,7-202,2	-	-	-	<1,0-7,0

^a Valeurs exprimées en µg/L; ^b valeurs exprimées en mg/L; ^c Carbone organique total, données eau brute.

Quelles que soient les études, les THM et les HAA sont les représentants majoritaires des SPC (respectivement 14% et 12 % d'après Krasner [3]). Au sein de ces familles, le chloroforme pour les THM et les acides dichloro- et trichloroacétiques pour les HAA sont les composés les plus souvent formés. Parallèlement, les haloacétonitriles (HAN) et les halocétone ont été désignées comme deux autres familles majoritaires des SPC [41].

Comparés au chlore, les chloramines et l'ozone produisent des THM et des HAA en quantités négligeables. Cependant, la production de bromoforme et d'acide dibromoacétique par l'ozone peut être favorisée lorsque l'eau est riche en ions bromure. Le dioxyde de chlore peut également produire des HAA. Une étude a montré que l'influence de l'oxydant sur la formation de produits halogénés chlorés et bromés peut être ordonnée de la façon suivante: chlore >> chloramines > dioxyde de chlore [42].

Les bromates sont majoritairement formés par réaction entre les ions bromure et l'ozone [18,43]. Les facteurs influençant cette réaction sont: les concentrations en ions bromure, le couple ozone résiduel - temps de contact, le pH et surtout la température de l'eau. L'eau de Javel, en raison des impuretés, peut également être responsable de la présence de bromates dans les réseaux d'eau.

Les chlorites, pour lesquels de fortes concentrations sont observées, sont produits uniquement par le dioxyde de chlore, et leurs teneurs peuvent représenter entre 30 et 70 % de la dose de dioxyde de chlore injectée. Leur présence dans l'eau traitée constitue le principal facteur limitant de l'utilisation du dioxyde de chlore [44,45].

Six composés sur les onze réglementés aux États-Unis ont été évalués comme probablement ou possiblement cancérigènes pour l'homme par l'IARC ou l'US-EPA: bromodichlorométhane (THM), bromate, bromoforme (THM), chloroforme (THM), acide dichloroacétique (HAA), chlorodibromométhane (THM).

Parmi les sous-produits de désinfection non réglementés, l'US-EPA propose de classer 47 d'entre eux en trois catégories selon les données de concentrations et de toxicité. La première catégorie renferme quatre composés dont les informations toxicologiques sont caractéristiques de produits cancérigènes pour l'homme; il s'agit du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, de la MX ([3-chloro-4-(dichlorométhyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone]) et de la NDMA (*N*-Nitrosodiméthylamine). La deuxième catégorie rassemble 29 composés (dont le chloral hydrate et l'acétaldéhyde) considérés comme génotoxiques à l'échelle cellulaire. Enfin, pour les 14 composés de la troisième catégorie, les informations toxicologiques sont peu nombreuses, voire inexistantes.

2.2 FORMATION ET ÉVOLUTION DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

L'appellation générique sous-produits de désinfection (*disinfection by-products*) correspond à l'ensemble des sous-produits formés au

niveau des usines de traitement d'eau quels que soient la nature et le point d'injection de l'oxydant. Un même agent oxydant peut être utilisé à différents endroits d'une filière de traitement pour oxyder ou désinfecter l'eau avant sa mise en distribution:

- dans le premier cas, l'oxydant (le plus souvent ozone, bioxyde de chlore ou chlore) est ajouté en début ou milieu de filière de traitement, et on parle de préchloration, préozonation, interchloration, interozonation. L'objectif est de contrôler le développement de divers micro-organismes ou d'oxyder certains composés indésirables pour faciliter ensuite leur élimination;
- dans le deuxième cas, l'oxydant (chlore, bioxyde de chlore ou chloramines en fonction des pays) est ajouté en fin de filière, et on parle de postchloration, postchloramination. L'objectif est d'inactiver les agents pathogènes et d'empêcher leur réactivation dans le réseau d'eau.

Dans les deux cas, les sous-produits potentiellement formés diffèrent par leur nature et leurs teneurs en fonction des caractéristiques de l'eau brute, du type d'oxydant et du point d'injection. Suivant les situations, on emploie les termes suivants: sous-produits de chloration, consécutifs à l'ajout de chlore, sous-produits d'ozonation, consécutifs à l'ajout d'ozone et sous-produits de chloramination, consécutifs à l'ajout de chloramines. Dans la suite du rapport, seuls les sous-produits de chloration seront considérés, en particulier les THM et les HAA.

2.2.1 Mécanismes de formation

2.2.1.1 Réactions chimiques et déterminants des sous-produits de chloration

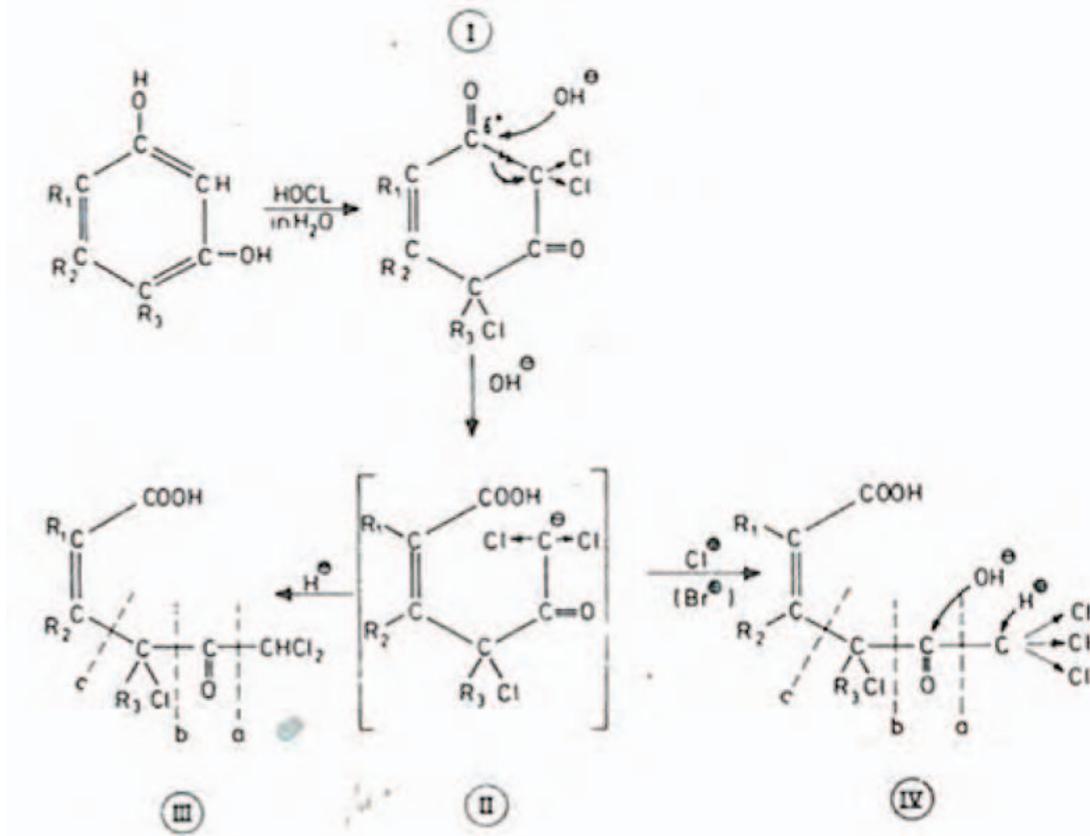
Les premières études ont permis d'identifier les principaux facteurs intervenants dans la formation des SPC: la matière organique, les ions bromure, le chlore libre, le pH, la température et le temps de contact [46-48].

La matière organique naturelle est source de nombreux précurseurs pour la formation de SPC. Les substances humiques, caractérisées par une odeur importante (présence de cycles aromatiques), représentent la fraction la plus réactive et formatrice de SPC, notamment grâce à leurs sites métadihydroxybenzéniques, très réactifs avec le chlore [49]. Les mécanismes réactionnels qui peuvent se produire entre la matière organique et le chlore libre sont de types addition, substitution et oxydation [48].

À titre d'exemple, la figure 1 illustre le mécanisme de formation de plusieurs SPC à partir d'acides humiques de type résorcinol. La réaction débute par une chloration rapide de l'atome de carbone en *ortho*, activé par une substitution hydroxyle (composé I sur la figure 1). Une forme intermédiaire (composé II) est ensuite rapidement halogénée (formation du composé IV) ou protonée (formation du composé III) suivant les conditions réactionnelles. Les composés III et IV sont ensuite clivés au niveau des repères a, b et c pour donner différents sous-produits: les THM (clivage a du composé IV), les HAA (clivage b), les halocétone (clivage c).

FIGURE 1

VOIES DE DÉGRADATIONS POSSIBLES DES ACIDES HUMIQUES DE TYPE RÉSORCINOL



Source: [2].

Enfin, la réaction de formation des SPC ne pouvant avoir lieu qu'avec le chlore libre, elle débutera après les réactions de substitution du chlore sur les ions ammonium de l'eau qui ont des constantes de vitesses plus élevées (figure 2).

FIGURE 2

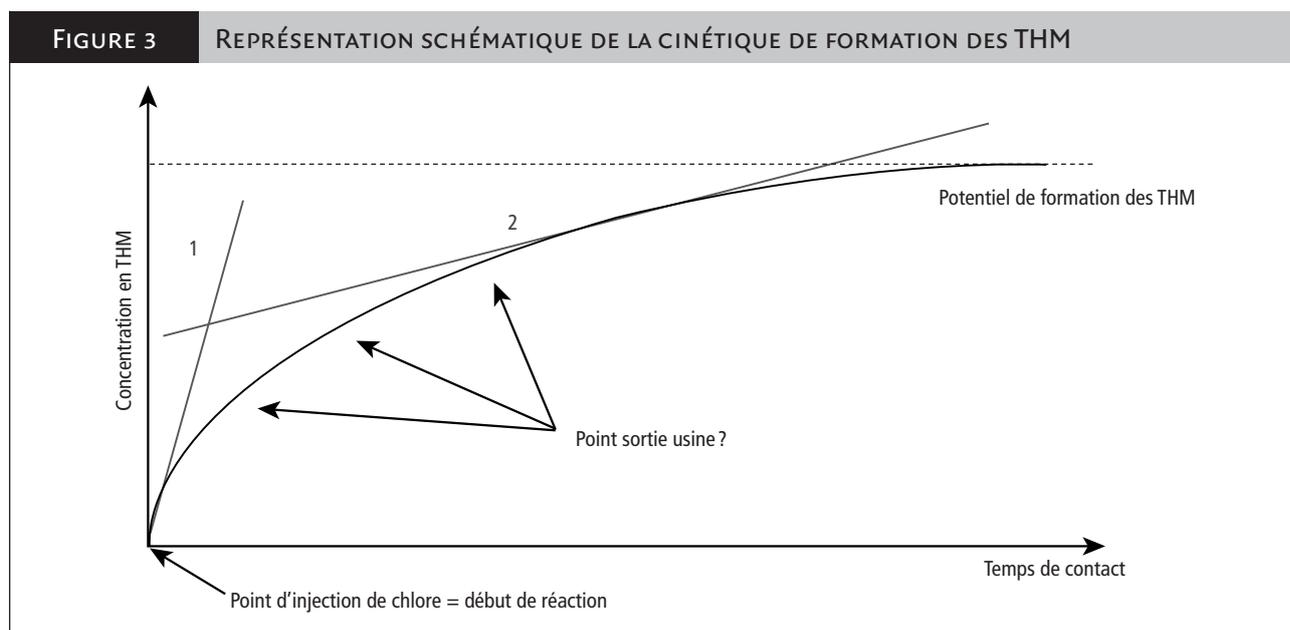
RÉACTION DU CHLORE SUR L'AZOTE AMMONIACAL, LES BROMURES ET LES PRÉCURSEURS DE THM

Réactions	Constantes de vitesse à pH 7
$\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{NH}_2\text{Cl}$	$10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{NHCl}_2$	$10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NHCl}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{NCl}_3$	$10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{ Br}^- \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{Br}_2$	$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{P} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{CHCl}_3$	10^{-7} s^{-1}
$\text{P} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{CHCl}_2$	$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{NH}_2\text{Br}$	$10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{P} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CHBr}_3$	10^{-7} s^{-1}
$\text{P} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{CHBr}_2$	$10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ordre de grandeur des constantes de vitesse. Cl_2 et Br_2 : chlore et brome libres [50].

2.2.1.2 Cinétique de formation des trihalométhanes

La formation des THM est caractérisée par une croissance rapide durant les premières heures, pour décroître ensuite de façon continue, jusqu'à tendre lentement vers une concentration caractéristique du potentiel de formation total des THM (figure 3).



Dans la première partie de la courbe, pour les temps de contact les plus courts (jusqu'à 3 heures), on retrouve les précurseurs les plus réactifs et productifs de THM avec principalement des structures aromatiques de type résorcinol mais aussi d'autres composés de la famille des β -dicétones ou des β -kétacides. Cette fraction très réactive est responsable d'environ 15 à 30 % des THM totaux formés [51].

La deuxième partie de courbe est typique de précurseurs moins réactifs nécessitant des temps de contact plus longs tout en donnant des rendements de formation de THM moindres. Bien que moins réactifs, ces précurseurs très abondants dans la matière organique naturelle, expliquent jusqu'à 70 % des THM totaux formés [51]. On trouve notamment dans cette fraction de précurseurs les composés de type phénol. Quant aux composés de type méthyl carbonyl, bien qu'étant énoles et jouant un rôle important sur la demande en chlore, ils réagiront avec une cinétique et un rendement de formation très faibles ne leur donnant qu'une influence mineure sur la quantité totale de THM formée.

2.2.1.3 Quelques précurseurs de trihalométhanes particuliers

Les acides humiques constituent une fraction très réactive de la matière organique naturelle pour la formation des THM, ce sont des macromolécules de structures variables selon les auteurs [52,53]. Il est donc difficile de les considérer dans leur globalité pour comprendre les mécanismes réactionnels de formation des THM.

En revanche, certaines molécules organiques de structures caractéristiques bien connues sont à l'origine de nombreux essais de laboratoire destinés à mieux comprendre les mécanismes réactionnels de formation des THM et l'influence de chaque type de précurseur sur les rendements et cinétiques globaux de formation des THM [48]. Quelques exemples choisis permettent d'illustrer cela :

► Cas des méthyl-cétones

Bien qu'étant caractérisée par des rendements molaires de formation de THM très faibles, la chloration des méthyl-cétones reste un cas connu très intéressant pour la compréhension des mécanismes de formation des THM.

Parmi les caractéristiques de cette réaction, il faut noter que le mécanisme se décompose en plusieurs étapes et que sa vitesse globale est indépendante de la concentration ainsi que de la nature de l'halogène. En effet, la réaction passe par un stade de formation d'énol d'une vitesse lente qui ne dépend que du pH. En outre, cette vitesse de formation de l'énol se trouve être catalysée beaucoup plus efficacement par OH^- que par H^+ .

L'étape de formation de l'énol ainsi que sa stabilité conditionneront la vitesse et le rendement de la formation de THM. L'halogénéation de la forme énole s'opère ensuite rapidement.

Par des étapes d'halogénations successives et une orientation naturelle de l'attaque de l'halogène sur un même carbone, on aboutit finalement à la formation des THM.

Après la première halogénéation, les suivantes possèdent une cinétique plus rapide qui conduit à des compétitions entre plusieurs halogènes et notamment avec le brome (en cas de présence de bromures) dont le caractère plus nucléophile que le chlore peut conduire aux formes bromées des THM.

► Cas des β -dicétones

Le cas des β -dicétones est une évolution intéressante des méthyl-cétones, faisant une bonne transition avec celui de certains polyphénols (résorcinol, phloroglucinol) en montrant l'importance de la stabilité de la forme intermédiaire énole.

En effet, dans le cas de la chloration des β -dicétones, la forme énolique se retrouve fortement stabilisée par un phénomène de conjugaison avec le deuxième carbonyle des β -dicétones. De plus, des liaisons hydrogène intramoléculaires renforcent cette stabilisation. Ces particularités expliquent la forte réactivité β -dicétones ainsi que les forts rendements molaires de formation de THM associés.

› Cas des phénols

Connus notamment pour réagir avec le chlore et être responsables de l'apparition de chlorophénols donnant un goût très fort aux eaux insuffisamment chlorés, les phénols donnent de nombreux composés en présence de chlore libre en excès.

Certaines de ces formes peuvent donner, après oxydation de la fonction alcool et ouverture du cycle aromatique, des structures de type β -dicétones productrices de THM.

Néanmoins, les réactions de formation des THM à partir des phénols ont de faibles rendements et des vitesses globales assez lentes.

› Cas du résorcinol

Polyphénol *mé*ta-substitué, le résorcinol se singularise par un rendement molaire des plus importants illustrant le grand potentiel de formation de THM de ce précurseur. La présence de groupements hydroxyde en *mé*ta sur le noyau aromatique favorise la substitution électrophile, en milieu neutre ou alcalin, ce qui conduit après ouverture du cycle aromatique à une forme énol fortement stabilisée de façon analogue au cas des β -dicétones.

2.2.2 Influence des principaux déterminants

Compte tenu des nombreux facteurs intervenant dans la formation des SPC, leur effet combiné sur les niveaux de SPC est difficile à prédire. Retenons que les niveaux de SPC présents dans les réseaux d'eau dépendent des caractéristiques respectives de l'eau brute, des stratégies de traitement, de l'eau distribuée et du réseau de distribution.

2.2.2.1 Paramètres caractéristiques de l'eau brute

› Le carbone organique total et l'absorbance UV à 254 nm

La matière organique naturelle comprend un ensemble de substances humiques (acides fulviques et humiques) et non humiques. La concentration, mesurée grâce au carbone organique total (COT), et la composition de la matière organique, généralement caractérisée par l'absorbance UV à 254 nm, influencent la formation des SPC. Une augmentation de ces indicateurs s'accompagne généralement d'une augmentation des concentrations en SPC. Le COT et l'absorbance UV à 254 nm constituent donc des indicateurs des précurseurs de SPC. Le suivi de ces deux indicateurs est intéressant car ils sont davantage liés aux acides humiques, précurseurs plus réactifs que les acides fulviques vis-à-vis du chlore [54]. L'indicateur SUVA (absorbance UV 254 nm/COT) est également utilisé pour caractériser la réactivité de la matière organique vis-à-vis du chlore et de son potentiel à former des SPC [55].

› Les ions bromure

Sous l'action du chlore, les ions bromure sont oxydés en brome, qui joue un rôle de catalyseur de l'oxydation de la matière organique par le

chlore. De plus, en compétition avec le chlore pendant l'halogénéation de l'énol, le brome conduit aux formes bromées des SPC, notamment les THM [56].

› Le pH

Le pH est un paramètre déterminant de la formation des SPC, les milieux alcalins catalysant efficacement la réaction. Une augmentation du pH s'accompagne généralement d'une augmentation des concentrations en THM et d'une diminution des concentrations en HAA, HAN et halocétones [57,58]. Une étude a montré qu'une usine de traitement distribuant une eau à pH 5,5 produisait autant de THM que de HAA, alors que les usines dont le pH était supérieur à 7 produisaient plus de THM que de HAA [31]. En complément des effets du pH sur la formation des THM et des HAA, de nombreux SPC ont tendance à être hydrolysés dans des conditions de pH alcalins (pH>8,0) [59]. Le pH de l'eau brute détermine également l'efficacité de l'étape de clarification au cours de laquelle la majorité de la matière organique peut être éliminée.

› La température

Comme pour toute réaction chimique, la vitesse de formation des SPC dépend de la température, selon la loi d'Arrhénius :

$$k = A e^{(-E_a/R.T)}$$

où : k : coefficient de vitesse (ou constante de vitesse) ; A : facteur de fréquence (tient compte de la fréquence de collision et de l'encombrement stérique) ; E_a : énergie d'activation de la réaction ($J.mol^{-1}$) ; R : constante des gaz parfaits ($R=8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) ; T : température (K).

Cette loi montre que la formation des SPC dépend non seulement de l'énergie d'activation, c'est-à-dire de la barrière énergétique à franchir pour que la réaction se produise (les réactions à E_a faibles sont les plus rapides) mais également de la température : une augmentation de la température entraîne donc une augmentation de la vitesse de réaction. L'effet de la température semble s'estomper avec la durée de la réaction [60], ceci sous-entend qu'elle influence la cinétique de réaction des THM mais ne modifie pas l'état d'équilibre final. L'effet de la température est indissociable de la notion de temps de contact (ou temps de réaction). En dehors de ces aspects cinétiques propres à la formation des SPC et de la même façon que le pH, la température de l'eau brute influence différentes étapes d'une filière de traitement, notamment la clarification.

2.2.2.2 Paramètres caractéristiques du traitement et de la distribution de l'eau

Parmi les autres facteurs qui influencent la réaction de formation et l'évolution des SPC dans les réseaux d'eau potable, on peut mentionner [13,18,46] :

- les paramètres opérationnels du traitement :
 - coagulation (type de coagulant utilisé, conditions de coagulation, dose de coagulant),
 - étapes d'oxydation et de désinfection (type d'oxydant/de désinfectant, points d'application, doses appliquées⁴),
 - le temps de contact chlore/eau jouera un rôle dépendant de la vitesse d'oxydation de la matière organique par le chlore. Celui-ci aura un effet plus faible si la matière organique est rapidement oxydée ou plus important si cette oxydation est plus lente ;

⁴ La dose de chlore n'intervient pas sur la vitesse de formation des THM qui est limitée par l'étape lente de formation de l'énol. Elle intervient en revanche sur la formation des précurseurs par son influence sur l'oxydation de la matière organique.

- les caractéristiques de l'eau distribuée :
 - demande en chlore,
 - chlore résiduel libre,
 - réactivité de la matière organique;
- les caractéristiques du réseau de distribution :
 - temps de séjour hydraulique dans le réseau de distribution d'eau,
 - effet des parois des canalisations (apport de matière organique, biodégradabilité par le biofilm, corrosion),
 - présence de postes de chloration (apport de chlore libre).

2.2.3 Variabilité dans les réseaux d'eau

Certains facteurs énumérés ci-dessus peuvent varier en fonction de la saison dans les pays ayant des saisons contrastées (variabilité saisonnière) et en fonction de la position dans un système d'adduction en eau potable (variabilité spatiale). Ces variations contribuent à la variabilité globale des SPC (essentiellement THM et HAA) qui a été mise en évidence dans de nombreuses études [17;34;35;61-65].

2.2.3.1 Variabilité saisonnière

Dans les pays tempérés, les niveaux moyens en THM ou HAA peuvent être plus faibles en hiver qu'aux périodes chaudes et humides (été, automne) dans des rapports allant de 1,5 à 2 [34,65]. Ces variations sont principalement dues à des changements de la qualité de l'eau brute (matière organique, température, ions bromure) qui ont des conséquences sur l'efficacité des étapes de traitement de l'eau et l'élimination des précurseurs de SPC, et sur les réactions de formation des SPC. Dans certaines conditions, l'indicateur de la matière organique (COT) n'est pas toujours corrélé aux variations saisonnières observées sur les SPC. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par un changement dans la composition de la matière organique (notamment la proportion en acides humiques et fulviques) sans que cette différence affecte la valeur du COT. Pour cette raison, les indicateurs caractérisant plus précisément la composition de la matière organique, c'est-à-dire absorbance UV à 254 nm et le SUVA évoqué dans le paragraphe

précédent, sont souvent mieux corrélés aux variations saisonnières des SPC. La température a été identifiée comme un facteur associé aux variations saisonnières des concentrations en SPC [66,67].

2.2.3.2 Variabilité spatiale

Dans toutes les études de l'évolution des concentrations en SPC entre la sortie de l'usine de traitement et des points dans le réseau de distribution d'eau, les THM augmentaient avec le temps de séjour dans les canalisations (jusqu'à six fois la concentration sortie usine, deux en moyenne) alors que les concentrations des HAA, HAN, halocétone stagnaient ou diminuaient. Les micro-organismes présents dans les canalisations au niveau du biofilm sembleraient jouer un rôle dans la biodégradabilité des HAA [34,68]. Par ailleurs, les postes de chloration dans le réseau d'eau pourraient accélérer localement la formation des THM et des HAA lorsque l'eau contient de la matière organique encore réactive [18,57,69].

2.2.4 Conclusion

La formation puis l'évolution des SPC dépend de nombreux paramètres. Dans le cas des THM, les notions de "formation" et "évolution" sont habituellement utilisées pour distinguer les phénomènes qui apparaissent dans l'usine de traitement (formation des THM) de ceux qui se poursuivent dans le réseau de distribution (évolution des THM). La réaction de formation des THM est caractérisée par une vitesse initiale rapide suivie par une évolution plus lente (figure 3). L'évolution dans le réseau de distribution dépend de l'avancement de la réaction au moment où l'eau est mise en distribution (position du point de mise en distribution sur la courbe).

En résumé, retenons que les caractéristiques de la matière organique avant chloration déterminent le potentiel de formation des THM et que la demande en chlore de l'eau à la sortie de l'usine conditionne le potentiel d'évolution de la réaction dans le réseau d'eau (tableau 3).

TABLEAU 3	CONCLUSIONS DE CAMPAGNES D'ANALYSES RÉALISÉES EN 1998 SUR 28 SYSTÈMES D'ADDUCTION EN EAU POTABLE EN FRANCE [18]		
		Préchloration ou chloration intermédiaire puis chloration finale	Chloration finale seule
Concentrations moyennes en THM à la sortie de l'usine	40 à 80 µg/L	Plus faibles qu'avec préchloration (10 à 20 µg/L si affinage)	
Évolution des THM dans le réseau	Stable voire diminution (réservoirs), peu d'effet de la chloration	Faible + dégazage dans réservoirs	Forte (facteur 2 à 4 entre le point de mise en distribution et le point le plus éloigné du réseau de distribution)
Paramètres influents	Demande en chlore	Rechloration en fonction du temps de séjour hydraulique	

2.3 RÉGLEMENTATION ET PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

La présence des SPC dans les réseaux d'eau potable a justifié la fixation d'une limite réglementaire dès 1979 aux États-Unis pour les THM, et en 2003 en France. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a pour sa part établi des valeurs guides pour les THM et les HAA.

Quel que soit le pays et la réglementation des SPC, il est rappelé que l'atteinte des valeurs guides ne doit pas compromettre l'efficacité de la désinfection de l'eau potable.

2.3.1 Valeurs guides de l'OMS

L'OMS a proposé une valeur guide de 30 µg/L pour le chloroforme en 1984 dans la première édition des recommandations pour la qualité de l'eau potable, puis établi une valeur guide pour chacun des quatre THM en 1993 [70] :

Chloroforme (CHCl ₃)	200 µg/L
Bromodichlorométhane (CHBrCl ₂)	60 µg/L
Dibromochlorométhane (CHBr ₂ Cl)	100 µg/L
Bromoforme (CHBr ₃)	100 µg/L

L'OMS spécifie que la condition suivante doit être respectée afin de minimiser le risque lié aux THM en prenant en compte l'effet possiblement additif des THM :

$$\frac{[CHCl_3]}{200} + \frac{[CHBrCl_2]}{60} + \frac{[CHBr_2Cl]}{100} + \frac{[CHBr_3]}{100} \leq 1$$

Les HAA les plus représentés dans les réseaux d'eau potable et dont la toxicité a été montrée chez les animaux ont également fait l'objet de valeurs guide par l'OMS en 1993 :

Acide dichloroacétique (CHCl ₂ COOH)	50 µg/L
Acide trichloroacétique (CCl ₃ COOH)	100 µg/L

Parallèlement à ces recommandations, les pays industrialisés concernés par la présence de SPC dans leurs réseaux d'eau potable ont fixé différentes limites de qualité pour l'eau potable.

2.3.2 Réglementation américaine

Dès le 29 novembre 1979, l'US-EPA imposait aux gestionnaires des réseaux de plus de 10 000 habitants une concentration maximale de 100 µg/L en THM dans l'eau distribuée [71].

Depuis cette date, la réglementation des SPC a été révisée deux fois aux États-Unis : en 1998 [72] et en 2006 [73]. Dans la première révision de 1998, les changements ont porté sur l'élargissement de la réglementation à l'ensemble des réseaux d'eau et sur la valeur de la MCL (*Maximum Contaminant Level*) qui a été abaissée à 80 µg/L pour la somme des quatre THM. Une MCL à 60 µg/L a été introduite pour la somme de cinq HAA (tableau 1). Pour chaque système de distribution d'eau, la moyenne annuelle (*running annual average*: RAA) de la concentration des THM pour les prélèvements réalisés sur l'ensemble du réseau devait être inférieure aux MCL. Plusieurs campagnes de mesures ont ensuite mis en évidence le manque d'équité de cette réglementation vis-à-vis de la population, car le mode de calcul de la moyenne annuelle ne tenait pas compte de l'évolution des SPC dans le réseau et de l'hétérogénéité des expositions qui en résultait. La stratégie adoptée ne permettait pas d'empêcher des dépassements réguliers à certains endroits du réseau (points les plus éloignés de l'usine de traitement), tout en ayant une moyenne annuelle conforme pour l'ensemble du réseau. À titre d'exemple, les estimations faites à partir des campagnes de mesure [26] indiquaient que parmi les points de mesure qui dépassaient les valeurs limites (5 % étaient supérieurs à la MCL des THM fixée à 80 µg/L et 3 % à la MCL des HAA fixée à 60 µg/L), les concentrations étaient augmentées d'environ 25 % par rapport à la moyenne annuelle du réseau. Ce constat a montré que la protection de la population vis-à-vis du risque lié aux SPC n'était pas homogène, puisqu'une partie des consommateurs pouvait être exposée en permanence à de fortes concentrations en SPC sans que cette situation soit considérée comme anormale au regard de la réglementation.

La révision de 2006 s'est focalisée sur les modalités d'application et de contrôle des concentrations en THM et HAA dans les réseaux en introduisant la notion de moyennes annuelles localisées (*Locational Running Annual Averages*: LRAA). Avec ce nouveau mode de calcul, le respect des valeurs réglementaires s'impose non plus à l'ensemble du réseau mais à chaque zone regroupant des niveaux de concentrations en THM et HAA homogènes (figure 4). Le choix des points de prélèvement représentatifs de ces zones nécessite au préalable une évaluation initiale du système de distribution (*Initial Distribution System Evaluation*: IDSE). La fréquence d'échantillonnage dépend ensuite du type de source d'eau (souterraine *versus* superficielle) et de la taille de la population desservie. L'US-EPA précise également qu'en cas de prélèvement annuel, le mois le plus chaud de l'année doit être retenu.

La réglementation française impose au robinet du consommateur défini comme point de conformité ou point d'usage, un respect de la limite de qualité des THM, comme pour la plupart des autres polluants chimiques réglementés. Le choix des points de prélèvement pour mesurer les THM est à l'appréciation des Directions départementales des affaires sanitaires et sociales sans précision particulière dans la réglementation. En France, le programme de surveillance des THM se caractérise par :

- un point de prélèvement : au point de mise en distribution si l'eau subit un traitement au chlore (analyses P2), et au robinet du consommateur si la teneur en chlore libre mesurée dans le réseau est supérieure à 0,5 mg/L ou lorsqu'il existe un poste de rechloration (analyses D2);
- une fréquence de prélèvement qui varie de une fois tous les 10 ans (population de moins de 50 habitants) à une fois par mois (population de plus de 300 000 habitants) pour chacun des points d'échantillonnage.

TABEAU 4 BILAN DU PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES THM ET DES HAA DANS LES RÉSEAUX DE DISTRIBUTION D'EAU EN FONCTION DES INSTITUTIONS		
Points de prélèvement	Population (habitants)	Fréquence annuelle d'échantillonnage
OMS "Doivent être représentatifs de l'ensemble du réseau"	-	La fréquence doit être élevée
US-EPA		
Eaux souterraines		
2 ^a	<500	1 (mois le plus chaud)
2	500-9999	4 (tous les 90 jours)
6	10 000-99 999	4 (tous les 90 jours)
8	100 000-499 999	4 (tous les 90 jours)
12	>500 000	4 (tous les 90 jours)
Eaux de surface		
2	<500	1 (mois le plus chaud)
2	500-3 300	4 (tous les 90 jours)
4	3 301-9 999	4 (tous les 90 jours)
8	10 000-49 999	6 (tous les 60 jours)
16	50 000-249 999	6 (tous les 60 jours)
24	250 000-999 999	6 (tous les 60 jours)
32	1 000 000-4 999 999	6 (tous les 60 jours)
40	>5 000 000	6 (tous les 60 jours)
Directive européenne		
Points de conformité	<200	1
	200 à 2 000	1+1/3 300 m ³ /j
	2 000 à 20 000	3+1/10 000 m ³ /j
	>20 000	10+1/25 000 m ³ /j
Code de la santé publique		
P2 ^b si l'eau subit un traitement au chlore + D2 si poste de rechloration ou [Cl ₂] ^a >0,5 mg/L	<49	Entre 0,1 et 0,2
	50 à 499	Entre 0,2 et 0,5
	500 à 4 999	1
	5 000 à 14 999	2
	15 000 à 29 999	3
	30 000 à 99 999	4
	100 000 à 149 999	5
	150 000 à 199 999	6
	200 000 à 299 999	8
>300 000	12	
Québec		
Non précisé	<20 résidences	Non précisé
Extrémité du réseau	>20 résidences	Au moins 4 avec intervalle mini de 2 mois entre 2 prélèvements

^a L'échantillonnage doit prioriser les points de concentrations en THM et HAA max, et assurer un suivi sortie usine et sur un point correspondant à un temps de séjour hydraulique moyen. ^b P2: point de mise en distribution; D2: robinet du consommateur.

2.4 MODÈLES PRÉDICTIFS DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

Les modèles prédictifs des concentrations en SPC (THM et HAA) ont été construits à partir de données provenant en majorité d'expériences en laboratoire et parfois de mesures dans les réseaux de distribution d'eau [16]. Les premiers travaux ont identifié les principaux déterminants de la formation des THM (dose de chlore, pH, COT, température, temps de contact) [46,47]. Les essais en laboratoire ont permis de caractériser le potentiel de formation des THM et l'influence des déterminants dans des conditions expérimentales contrôlées [76]. Ce type d'étude a souvent été utilisé pour comparer le potentiel de formation des THM de différents types d'eaux brutes et l'efficacité de différentes filières de traitement. L'effet de la saison n'a pas toujours été pris en compte dans les essais en laboratoire et la température de l'eau correspondait souvent à la température ambiante du laboratoire [77]. Une limite concernant la plupart des études en laboratoire tient au manque de comparaison possible entre les conditions expérimentales (fortes doses de chlore, température ambiante de l'eau...) et celles du terrain. Moins nombreuses que les essais en laboratoire, des campagnes d'échantillonnage à différents endroits des systèmes de distribution d'eau ont permis de connaître et de modéliser les concentrations en THM au robinet du consommateur en tenant compte des temps de séjour hydraulique et des conditions réelles de la distribution de l'eau [17,19,20,78,79,80].

Une trentaine de variantes du modèle de formation des THM a été établie à partir des données issues des laboratoires et des campagnes d'échantillonnage dans des réseaux réels [16]. Les modèles établis à partir d'essais en laboratoire ont produit de meilleurs résultats statistiques que les modèles établis à partir de données de terrain en raison du manque de précision de certains paramètres pour les modèles de terrain (estimation des temps de séjour hydraulique dans les réseaux d'eau).

Les deux protocoles (laboratoire vs terrain) correspondent à deux types d'usage : les essais en laboratoire permettent d'avoir une bonne prédiction de l'allure générale des THM à différents niveaux d'une filière de traitement et à la sortie de l'usine, mais se révèlent beaucoup moins performants pour prédire l'évolution des THM dans les réseaux de distribution. Ce type d'essai se révèle donc utile pour définir des stratégies de traitement en vue de diminuer la production de THM à la sortie des usines de traitement, voire de reconstituer l'historique des concentrations en THM à la sortie des usines dans le cadre d'études d'impact sanitaire. Son utilisation est beaucoup plus limitée pour estimer l'évolution des concentrations dans les réseaux d'eau potable jusqu'au robinet des consommateurs, c'est-à-dire l'exposition de la population. Les analyses de terrain, en revanche, apportent une information utile pour estimer l'exposition de la population. L'enjeu d'une étude a été de vérifier les performances des modèles obtenus avec des données d'essais en laboratoire dans des conditions réelles d'exploitation [77]. Les conclusions indiquent que les principales limites des modèles à partir des essais en laboratoire sont liées à l'effet du temps de séjour hydraulique dans les réseaux d'eau et l'effet des canalisations dans la dégradation des HAA. Il est également évoqué la nécessité de développer des modèles prédictifs pour les autres familles de sous-produits de désinfection (bromates, chlorite...) en vue d'évaluer les stratégies de désinfection alternatives.

Parmi les techniques de régression utilisées, les modèles linéaires de type logarithmique (transformation log-log) ont donné de meilleurs résultats pour les THM que les modèles non-linéaires [60]. Les modèles prédictifs de l'évolution des THM dans les réseaux de distribution d'eau utilisaient la concentration en THM à la sortie de l'usine comme une variable explicative prépondérante [16]. L'effet de la matière organique était pris en compte par différentes variables (COT, COD, COTNV), et dans certains modèles, sa réactivité était approchée par les variables absorbance UV à 254 nm ou SUVA (Absorbance UV 254 nm/COT). L'interaction entre la variable absorbance UV à 254 nm et la variable COT a également été utilisée dans certains modèles [46].

3. Matériel et méthode

3.1 COLLECTE DES DONNÉES

3.1.1 Sites d'étude

Les sites d'étude ont été choisis parmi l'ensemble des réseaux d'eau français par une requête réalisée en 2003 à partir de la base nationale Sise-Eaux. Les sites retenus répondent aux critères suivants :

- traçabilité hydraulique: les réseaux de distribution d'eau étudiés sont alimentés par une seule usine de traitement;
- au moins 10 bulletins d'analyse de THM complets⁷ étaient disponibles en 2002 afin de prendre en compte la variabilité saisonnière des concentrations en THM de l'eau;
- un niveau moyen de THM dans l'eau sortie usine supérieur à 20 µg/L afin (i) de limiter la part de variance correspondant aux erreurs de mesures pour les faibles concentrations, et (ii) de pouvoir comparer les résultats avec les travaux publiés dans lesquels les concentrations avoisines souvent les 20 µg/L.

Quatre sites d'études ont été identifiés (figure 5; tableau 5): Nancy (département de Meurthe-et-Moselle), Le Mans (département de la Sarthe), Sablé-sur-Sarthe (département de la Sarthe), Mervent (département de la Vendée).

La totalité des sites utilisent de l'eau de surface (eau de rivière ou eau de barrage) et des filières de traitement avec affinage⁸, à l'exception du site du Mervent qui ne comporte pas de filtre charbon actif en grain (du CAG est ajouté sur les filtres à sable). Les concentrations moyennes en THM à la sortie des usines vont de 29,5 µg/L à 111,5 µg/L sur la période 2000-2002 (données Sise-Eaux).

Les schémas des réseaux de distribution de chaque site figurent en annexes 1 à 4.

FIGURE 5

LOCALISATION DES SITES D'ÉTUDE



Source: ©IGN GeoFLA®, 1999, Paris.

⁷ Les mesures correspondant aux quatre THM sont renseignées.

⁸ L'affinage a pour objectif de rechercher une élimination plus poussée de la matière organique et se traduit par l'introduction d'étapes supplémentaires telles que l'oxydation par l'ozone suivie d'une deuxième filtration, généralement sur CAG.

TABEAU 5 DESCRIPTION DES QUATRE SITES D'ÉTUDE

Site	Eau brute	Débit de production moyen	Filière de traitement	Population desservie	Réseau de distribution	Moyennes THM (µg/L) [min-max] ^b
<p>N° 1 : Nancy <u>Usine:</u> Edouard Imbeaux <u>Maître d'ouvrage:</u> Communauté urbaine du Grand Nancy (CUGN) <u>Exploitant:</u> Société nancéenne des eaux (SNE)</p>	<p>Eau pompée directement dans la Moselle (rivière) à Messein + source de secours : une réserve alimentée par la Moselle (durée de stockage moyen = 2 mois)</p>	80 000 m ³ /j	<p>Prise d'eau - Dégrillage, microtamisage, préchloration (2 à 12 g/m³ eau de Javel) - Transport : 2 aqueducs (11 km) en gravitaire (6 à 10 heures) Usine - Coagulation (sulfate d'aluminium) + floculation + décantation - Filtration rapide sur sable (8 filtres sous pression) - Interzonation (O₃ résiduel = 0,4 g/m³) - Filtration CAG (6 filtres) - Reminéralisation et ajustement pH (100 g/m³ de chaux) - Postchloration à l'eau de Javel (0,4 à 1,2 g/m³ pendant 10 min)</p>	260 000 personnes	<p>Réservoir de tête Saint-Charles (20 000 m³) + distribution directe 33 réservoirs 13 postes de rechloration (Javel) TSH^a max = 30 heures</p>	92,7 [14,6-170,8]
<p>N° 2 : Le Mans <u>Usine:</u> l'Épau <u>Maître d'ouvrage:</u> Le Mans Métropole <u>Exploitant:</u> Le Mans Métropole</p>	<p>Eau pompée directement dans l'Huisne (rivière) à proximité de l'usine</p>	45 000 m ³ /j	<p>Prise d'eau Dégrillage Usine - Coagulation (polychlorure d'aluminium) + floculation + décantation - Filtration sur sable - Interzonation (0,8 à 0,85 g/m³) - Filtration CAG - Postchloration à l'eau de Javel 50° (5 g/m³ pendant 90 à 100 min), durée de stockage de la solution commerciale ≤ 1,5 mois</p>	210 000 personnes	<p>Bâche usine (45 000 m³) + distribution directe 25 réservoirs 3 postes de rechloration (Javel) TSH max = 30 heures</p>	29,5 [10,2-48,9]
<p>N° 3 : Sablé-sur-Sarthe <u>Usine:</u> la Martinière <u>Maître d'ouvrage:</u> ville de Sablé-sur-Sarthe <u>Exploitant:</u> Véolia eau</p>	<p>Eau pompée dans un bassin de stockage de 70 000 m³ (temps de stockage moyen = 7 jours) alimenté par la Sarthe (rivière)</p>	10 000 m ³ /j	<p>Prise d'eau Dégrillage, préchloration (utilisation ponctuelle, si Temp > 20 °C) Usine - Préozonation (0,5 g/m³ pendant 6 min) - Coagulation (chlorure ferrique) + floculation + décarbonatation/décantation simultanées - Filtration sur sable - Interzonation (2,8 g/m³) - Filtration CAG - Postchloration à l'eau de Javel 50° (1,8 g/m³ pendant 45 min), durée de stockage de la solution commerciale ≤ 0,5 mois</p>	20 000 personnes + industries agroalimentaires	<p>Distribution directe 8 réservoirs 6 postes de rechloration (Javel) TSH max = 2,5 à 3 jours</p>	41,6 [10,4-72,7]

TABLEAU 5 DESCRIPTION DES QUATRE SITES D'ÉTUDE (SUITE)

Site	Eau brute	Débit de production moyen	Filière de traitement	Population desservie	Réseau de distribution	Moyennes THM (µg/L) [min-max] ^b
N°4: Mervent Usine: Mervent Maître d'ouvrage: Vendée eau Exploitant: Saur France (usine) Lyonnaise des eaux (distribution)	Alimentation de l'usine en gravitaire à partir d'une retenue d'eau superficielle issue de la rivière La Vendée et son affluent La Mere (14 300 000 m ³ pour l'ensemble du complexe hydraulique)	20 000 m ³ /j	Prise d'eau Dégrillage Usine - Coagulation (sulfate d'Al) + floculation + décantation + traitement pesticide (CAP) + oxydation manganèse (KMnO ₄) - Interchloration (1,7 g/m ³ pendant 30 min) - Filtre bicouche: CAG sur sable (2 tranches de 10 filtres chacune) - Reminéralisation CO ₂ + chaux dans la bêche eau filtrée - Ozonation - Postchloration au chlore gazeux (2 à 3,5 g/m ³ pendant 30 à 60 min) + neutralisation à la soude	45 000 personnes sur le département + vente d'eau aux départements voisins	Pompage de l'usine vers les réservoirs de tête (La Balingue) d'une capacité de 2 x 20 000 m ³ 7 réservoirs 6 postes de rechloration (Javel + chlore gazeux) THM max = 9 jours	111,5 [52,6-170,3]

^a Temps de séjour hydraulique.

^b Source: Sise-Eaux données 2000-2002.

3.1.2 Échantillonnage

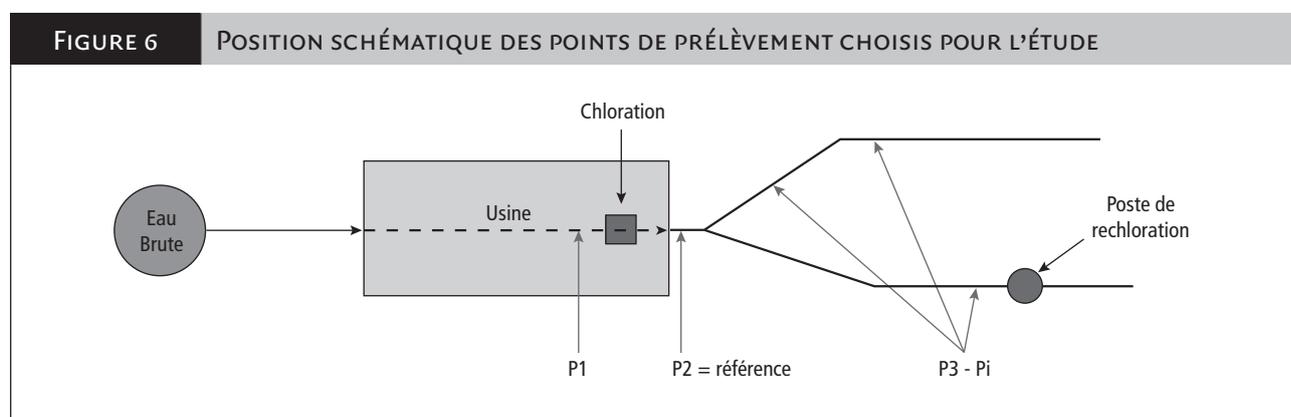
3.1.2.1 Positionnement des points de prélèvement et estimation du temps de séjour hydraulique

Plusieurs prélèvements ont été effectués tout au long du système d'adduction en eau potable, depuis un point amont à l'étape de chloration (P1 sur la figure 6) jusqu'à plusieurs points dans le réseau de distribution à différents temps de séjour.

Le point de référence (P2 sur la figure 6) correspond au point de mise en distribution (ou point sortie usine) tel qu'il est défini dans Sise-Eaux. Les niveaux de SPC mesurés au niveau de ce point représentent la quantité de SPC produits par l'usine. Les mesures de SPC effectuées après le point de mise en distribution représentent l'évolution des concentrations dans le réseau. Tous les sites ayant des postes de rechloration en distribution, des prélèvements ont été effectués sur des portions de réseau avec et sans rechloration. Le nombre de points de prélèvement par site a été défini en fonction des postes de rechloration, des temps de séjour et de l'existence de tronçons de canalisation qui pouvaient garantir une certaine continuité des masses d'eau.

En théorie, le suivi des concentrations en SPC dans le réseau de distribution nécessite de prélever dans la même masse d'eau, et par conséquent de connaître les temps de séjour hydrauliques (TSH) et de les intégrer dans le protocole d'échantillonnage. En pratique, le TSH en un point donné peut subir des variations plus ou moins fortes en fonction de l'hydraulique du réseau et de la demande en eau des consommateurs. C'est une variable difficile à estimer en l'absence de modèle hydraulique à jour. Afin de limiter les erreurs associées à l'estimation de la variable TSH, des consignes ont été données aux exploitants des réseaux d'eau pour identifier des points de prélèvements dans des secteurs à l'hydraulique simple (peu de variations sur le chemin de l'eau entre l'usine et ces points). Les valeurs moyennes des TSH ont été fournies par les exploitants pour chaque point de prélèvement.

Les caractéristiques des points de prélèvement et leur localisation pour chaque site figurent en annexes 1 à 4.



3.1.2.2 Campagne d'échantillonnage

L'effet de la saison sur les concentrations en SPC a été estimé sur la base d'échantillons prélevés en janvier, avril et septembre. Le choix de ces trois périodes se justifie par des situations contrastées au niveau de la qualité de l'eau brute et du fonctionnement des usines de traitement. Pour chacun de ces mois, un prélèvement hebdomadaire était réalisé en conservant le jour de la semaine et

l'heure de prélèvement pour limiter l'effet des variations journalières éventuelles évoquées dans certaines études [61]. Chaque point de prélèvement a donc été prélevé 12 fois entre 2006 et 2007, et le nombre total de prélèvements est de 356 pour l'ensemble des sites (tableau 6).

Le planning détaillé des campagnes figure en annexe 5.

TABEAU 6 BILAN DES CAMPAGNES DE PRÉLÈVEMENTS

Site	Nb total de points de prélèvement	Nb de points avant Pref ^a	Nb de points après Pref ^a		TSH ^b (heures)	Nb total de plv
			Sans rechloration	Avec rechloration		
Nancy	6	2	1	2	4-15	72
Le Mans	5 en avril 6 en sept et janv	1	2 en avril 3 en sept et janv	1	11-27	68
Sablé-sur-Sarthe	10	1	3 en avril 2 en sept et janv	5 en avril 6 en sept et janv	26-160	120
Mervent	8	2	3	2	30-210	96

^a Point de mise en distribution (P2 sur la figure 6). ^b TSH : temps de séjour hydraulique min-max entre les points de prélèvement dans le réseau et le point de mise en distribution. Les TSH ont été estimés par calcul à partir des dimensions des canalisations et des débits pour Nancy et Le Mans, par un modèle hydraulique pour Sablé-sur-Sarthe et Mervent.

3.1.3 Type de données collectées

3.1.3.1 Données d'exploitation

Durant toute l'étude, des conditions de fonctionnement standard et stables des systèmes d'adduction en eau potable étaient recherchées. Pour ce faire, il a été demandé aux préleveurs de respecter certaines consignes au moment des prélèvements afin de s'assurer de la stabilité des conditions de fonctionnement, et de reporter les journées de prélèvements en cas de non stationnarité.

Les données récoltées auprès des exploitants avaient pour but :

- de renseigner les variables associées aux concentrations en SPC à la sortie de l'usine et à leur évolution dans le réseau de distribution : doses de chlore injectées, temps de contact eau / chlore dans l'usine, température de l'eau, pH ;
- de renseigner les conditions de production / distribution durant les mois de prélèvement : débits d'eau distribuée, fonctionnement hydraulique particulier pouvant avoir un impact sur les TSH au niveau du réseau ;
- de vérifier les conditions de fonctionnement de l'usine lors des mois de prélèvements.

3.1.3.2 Paramètres mesurés

Les échantillons prélevés ont été analysés sur le terrain ou en laboratoire (tableau 7) :

- paramètres caractérisant la qualité de l'eau et non spécifiques aux SPC : température, pH, conductivité, turbidité ;
- paramètres corrélés à la formation et l'évolution des SPC : chlore libre, chlore total, COT, absorbance UV à 254 nm, ions bromure ;
- 15 sous-produits de désinfection : 4 THM (TCM, BDCM, DBCM, TBM), 6 HAA (TCAA, DCAA, CBAA, DBAA, BDCAA, CDBAA), 3 HAN (DCAN, BCAN, DBAN), 1 haloacétone (1,1,1-Trichloropropanone), bromates.

Les analyses de terrain (température, chlore, conductivité, pH) ont été effectuées par les préleveurs selon des méthodes normalisées et les analyses en laboratoire (sous-produits de désinfection, turbidité, ammonium, ions bromure, COT, abs UV) ont été effectuées par le Laboratoire d'études et de recherche en hydrologie (LERH) qui est accrédité pour tous ces paramètres.

TABLEAU 7		PARAMÈTRES MESURÉS			
Paramètres		Principe	Référence de la méthode	Limite de quantification	Incertitudes
Terrain	Température	Sonde	/	/	1 °C
	pH	Electrochimie	NF T 90 008	/	2 %
	Conductivité	Electrochimie	NF EN 27888	/	2 %
	Chlore résiduel libre	Photomètre terrain	NF EN ISO 7393-2	0,05 mg/L	10 %
	Chlore résiduel total		NF EN ISO 7393-2	0,05 mg/L	10 %
Chimie minérale	COT	COT mètre	NF EN 1484	0,05 mg/L	25 %
	Ions bromure	Chromato, Ioniq.	NF EN ISO 10304-1	0,005 mg/L	20 %
	Ammonium	Spectrophotométrie	NF T 90-015-2	0,05 mg/L	20 %
	ABS UV254	Spectrophotométrie	/	/	/
	Turbidité	Néphélométrie	NF EN ISO 7027	0,5 NFU	20 %
	Bromates	Chromato, Ioniq.	NF EN ISO 15061	0,05 mg/L	25 %
Micropolluants organiques	TCM	Purge and Trap-GC-ECD	NF EN ISO 15680	0,50 µg/L ^a	25 %
	BDCM			0,25 µg/L ^a	15 %
	DBCM			0,25 µg/L ^a	15 %
	TBM			0,25 µg/L ^a	15 %
	TCAA	GC-ECD	/	0,4 µg/L	30 %
	DCAA			1,2 µg/L	30 %
	BDCAA			0,8 µg/L	30 %
	CDBAA			2,0 µg/L	30 %
	CBAA			0,8 µg/L	30 %
	DBAA			0,4 µg/L	30 %
	DBAN			0,33 µg/L	50 %
	BCAN			0,33 µg/L	50 %
	DBAN			0,33 µg/L	50 %
TCP	0,33 µg/L	40 %			

^a Avec d=25.

3.2 PROTOCOLE ANALYTIQUE

3.2.1 Prélèvement, stabilisation et conservation des échantillons

3.2.1.1 Trihalométhanes

Le prélèvement des échantillons pour analyse des THM est réalisé à l'aide de vials en verre de 40 mL pour passeur automatique ; 4 mg de thiosulfate de sodium (un grain) sont ajoutés par vial de 40 mL (soit 100 mg/L) pour neutraliser le chlore libre résiduel. Les vials sont remplis complètement sans laisser d'espace de tête. Ils sont conservés à +4 °C et sont analysés dès que possible dans un délai maximum de cinq jours après prélèvement, comme préconisé par la norme NF EN ISO 15680 [81]

3.2.1.2 Autres sous-produits de chloration

Les échantillons pour l'analyse des HAA, HAN, halocétones sont également prélevés dans des vials en verre de 40 mL. Les HAA étant sensibles à la lumière, les échantillons sont prélevés dans des vials protégés avec du papier aluminium ou dans des vials en verre brun. Dans chaque vial de 40 mL sont ajoutés 4 mg de chlorure d'ammonium pour neutraliser le chlore résiduel, comme préconisé dans une méthode publiée [82]. De même que pour les THM, le remplissage du vial se fait sans laisser d'espace de tête. Les échantillons sont conservés à +4 °C avant d'être analysés dans un délai maximum d'une semaine après le prélèvement.

3.2.2 Analyse des trihalométhanes

3.2.2.1 Méthode utilisée

Le dosage des quatre THM a suivi un protocole classique d'analyse de composés organiques volatils (COV) selon la norme NF EN ISO 15680. La technique d'analyse comprend une phase de concentration des THM par espace de tête dynamique (*Purge & Trap*), suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par un détecteur à capture d'électrons (ECD). Ce protocole est utilisé en routine pour le dosage de 60 COV de volatilités variables (du dichlorodifluorométhane au trichlorobenzène) et aucune modification spécifique n'est effectuée pour le dosage des THM (même type de piège et de colonne chromatographique). Seule la programmation de la température en chromatographie a été adaptée aux THM. Cette méthode a été développée et validée au laboratoire avec les critères de justesse et de précision conformes aux exigences de la norme XP T 90-210 [81], et qui utilise une méthode de quantification par étalonnage externe.

3.2.2.2 Préparation des échantillons

La méthode d'analyse par *Purge & Trap* limite la phase de préparation des échantillons à la réalisation de dilutions adéquates pour se ramener au domaine de travail de la méthode. Le choix des dilutions a tenu compte de la grande sensibilité du système analytique, de l'étroitesse du domaine de linéarité intrinsèque au détecteur ECD et de la variabilité des concentrations de chacun des THM. Les facteurs de dilution ont été validés par des essais de dilutions successives.

Le principe de la méthode utilisée pour le dosage des THM repose directement sur la volatilité des composés analysés. Des biais lors de la préparation des échantillons peuvent être introduits (perte de composés par vaporisation). Néanmoins, le biais de mesure lié à la volatilité des THM est relativement limité car le chloroforme est le plus volatil des quatre THM et possède un point d'ébullition avoisinant les 60 °C. Une possibilité pour réduire ce biais est de limiter le temps de

préparation des échantillons lors des dilutions (matériel prêt à l'avance, dilution dans de l'eau ultra-pure à 4 °C, etc.).

3.2.2.3 Système analytique et méthode de dosage

Le système d'analyse en ligne utilisé pour le dosage des THM est de marque Varian. Il est constitué d'un passeur d'échantillons de type "Archon" pour vials de 40 mL, un concentrateur "Tekmar 3100" et un "GC 3800" à double détection ECD/FID. Le piège utilisé pour l'étape de concentration des THM est un piège Supelco "Vocarb 3000 de type K", non spécifique des quatre THM mais répondant aux exigences de l'analyse des 60 COV.

Ce système utilisé en routine pour l'analyse de traces est conçu pour permettre un transfert d'échantillon total grâce à une ligne de transfert de diamètre interne de 0,53 mm (chauffée en permanence à 150 °C). L'échantillon atteint directement la colonne chromatographique dans le four du chromatographe à phase gazeuse sans passer par l'intermédiaire de l'injecteur.

La colonne analytique utilisée est une colonne Varian de type 624CB de caractéristiques 105 m × 0,53 mm × 3 µm.

Le protocole de dosage des THM utilise une méthode de quantification externe et le détail des conditions analytiques est précisé en annexe 6. Afin de vérifier l'homogénéité des dilutions, il a été rajouté un point de gamme supplémentaire en haut du domaine d'étalonnage. Finalement, le domaine d'étalonnage utilisé pour la quantification des THM est le suivant :

- chloroforme : 0,02 à 0,2 µg/L ;
- bromodichlorométhane, chlorodibromométhane et bromoforme : 0,01 à 0,1 µg/L.

3.2.3 Analyse des acides haloacétiques, haloacétonitriles, et halocétones

3.2.3.1 Méthode utilisée

Le protocole utilisé pour le dosage des HAN et des halocétones diffère de celui utilisé pour le dosage des HAA. Ces derniers étant thermolabiles, ils nécessitent une dérivation des extraits avant analyse par chromatographie gazeuse.

3.2.3.2 Préparation des échantillons

Le protocole utilisé pour le dosage des HAA, HAN et halocétones est inspiré d'une méthode publiée [82], mais se distingue de celle-ci par le fait que les protocoles d'analyse des HAN, halocétones et celui des HAA sont réalisés non pas simultanément comme dans la méthode de référence, mais successivement grâce à une extraction sélective basée sur le contrôle du pH. Cette adaptation permet de simplifier l'interprétation des chromatogrammes et d'éliminer certaines interférences en détection ECD. A partir d'une prise d'essai de 30 mL, les analyses des HAN, halocétones, puis des HAA sont réalisées successivement. Des vials de 40 mL sont utilisés et font office de dispositif d'extraction. Les modes opératoires sont détaillés en annexe 7.

3.2.3.3 Système analytique et méthode de dosage

L'analyse des HAA, HAN et halocétones est réalisée par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Varian GC3800 à détecteur ECD équipé d'un passeur d'échantillon de type 8400. L'injecteur utilisé est un modèle 1177 Split Splitless utilisé en mode splitless. Les inserts

utilisés sont de type splitless 2 mm ID à désactivation "Siltek" de chez Restek. Une précolonne de 5 m × 0,32 mm ID également "désactivée Siltek" est utilisée pour l'analyse. Une coupe d'environ une spire est réalisée systématiquement après les séries d'analyse des HAA, afin de garder une forme de pic avec une traînée minimum. La colonne utilisée pour l'analyse des HAA, HAN et halocétones est une colonne Restek de type Rtx-CI Pesticides 30 m × 0,32 mm ID, 0,50 µm. Grâce à cette colonne, l'utilisation d'une rampe de température unique permet la séparation de neuf HAA, de l'étalon interne traceur (acide 2,3-dibromoacétique) et de l'étalon interne d'injection, avec un temps d'analyse de 20 minutes.

Cette même programmation permet de séparer les HAN et halocétones, de même que la chloropicrine et le chloral hydrate, ayant également fait l'objet d'intérêt dans une étude complémentaire (cf. paragraphe 3.2.6). Le détail des conditions analytiques est spécifié en annexe 8.

Contrairement au dosage des TMH qui met en œuvre une méthode d'étalonnage externe avec des essais en répétabilité sur plusieurs dilutions, la quantification des HAA, HAN et halocétones est réalisée sur une seule injection et nécessite le recours à l'étalonnage interne. Ce contrôle permet de s'affranchir des incertitudes et des problèmes directement liés à l'injection.

Finalement, on retiendra les domaines d'étalonnage suivants :

- HAA :
 - acides trichloro- et dibromoacétiques : 25 à 500 pg/µL,
 - acides bromo-, chlorobromo- et bromodichloroacétiques : 50 à 1000 pg/µL,
 - acides chloro- et dichloroacétiques : 75 à 1500 pg/µL,
 - acide chlorodibromoacétique : 125 à 2500 pg/µL,
 - acide tribromoacétique : 250 à 5000 pg/µL ;
- HAN et halocétones :
 - 5 à 50 pg/µL pour tous les composés.

3.2.4 Contrôles qualité et validation des résultats

L'ensemble des analyses réalisées suit les règles du système d'assurance qualité mis en place au laboratoire et bénéficie d'un contrôle qualité interne (cartes de contrôles, blancs) et externe (essais interlaboratoires pour les méthodes normalisées) :

3.2.4.1 Trihalométhanes

Les échantillons subissent le même traitement que les solutions de standard servant à l'établissement des gammes d'étalonnage, à l'exception près que les gammes sont préparées en matrice d'eau ultra-pure. Le bon déroulement du protocole et l'absence de dérive d'appareil sont garantis par des contrôles qualité intra-série de concentrations connues répartis régulièrement lors de chaque série analytique. Les valeurs obtenues sont récapitulées et analysées sur des cartes de contrôle.

La validation des résultats de THM est réalisée à partir de la répétabilité obtenue sur plusieurs dilutions et par comparaison à l'incertitude de la méthode (cf. paragraphe 3.2.5). Toute valeur aberrante ne permettant pas de confirmer un résultat entraîne une injection supplémentaire. Cette pratique limite les erreurs de quantification malgré le mode d'étalonnage externe.

3.2.4.2 Acides haloacétiques, haloacétonitriles, et halocétones

Les protocoles de dosage des HAA, HAN et halocétones sont caractérisés par des préparations d'échantillons plus complexes que pour les THM, ainsi que par des contraintes liées à la nécessité d'obtenir des quantifications précises à partir d'une seule injection. Ces contraintes impliquent d'introduire un certain nombre de contrôles qualité à plusieurs niveaux. Les contrôles qualité intra-série répartis tout au long de chaque séquence analytique permettent de garantir les performances chromatographiques des méthodes utilisées et l'absence de dérives d'appareil. Ainsi, des contrôles qualité supplémentaires tels que l'ajout d'étalons internes traceurs (d'extraction et de dérivation) pour chaque échantillon, la réalisation d'échantillons synthétiques sur matrice "eau ultra-pure", la réalisation de dopage sur matrices réelles et l'ajout d'un étalon interne d'injection (quantification en étalonnage interne) ont été nécessaires.

› Échantillons synthétiques, dopages et essais à blanc

L'échantillon synthétique consiste à doper une matrice de type "eau ultra-pure" et permet de contrôler l'uniformité des performances de la méthode dans le temps. Le dopage permet de contrôler l'effet matrice lié à chaque qualité d'eau. Pour chaque site, plusieurs dopages sont réalisés. En outre, les résultats de tous ces dopages sont réutilisés dans le calcul final d'incertitude par le biais de "l'incertitude échantillon" (cf. paragraphe 3.2.5). Parallèlement aux échantillons synthétiques et dopages sur matrices réelles, des essais à blanc sont réalisés sur une matrice de type "eau ultra-pure" (= blancs échantillon synthétique) ou avec l'eau brute alimentant une usine (= blanc matrice).

Ces essais permettent d'une part, de garantir la qualité des réactifs ainsi que du matériel utilisé pour l'analyse et, d'autre part, de déceler pour une matrice donnée une interférence, quelle que soit son origine. À titre d'exemple, la réalisation de blanc matrice pour le dosage des HAA a permis de déceler une interférence quantifiable en acide dichloroacétique. Après recherches complémentaires, cette interférence pourrait venir d'une pollution agricole étant donné la présence de dichloroacétate dans la composition de certains pesticides.

› Étalons internes traceurs d'extraction et de dérivation

Les étalons internes traceurs sont introduits dans chaque échantillon, immédiatement après le prélèvement de la prise d'essai. Ils permettent de garantir le bon déroulement de l'ensemble du protocole et de confirmer tout résultat, qu'il soit positif ou négatif. Le premier étalon (décafluorobiphényl) est utilisé pour le suivi du dosage des HAN et halocétones, alors que le deuxième (acide 2,3-dibromopropionique) sert de témoin global d'extraction et de dérivation pour le dosage des HAA.

› Étalon interne d'injection

Contrairement au dosage des TMH, l'analyse des HAA, HAN et halocétones a nécessité le recours à l'étalonnage interne. Une des raisons est la nécessité d'obtenir une quantification précise de ces SPC par le biais d'une seule injection, en s'affranchissant des problèmes de répétabilité liés à l'injection. L'étalon interne d'injection utilisé pour la quantification des HAA, HAN et halocétones est le 1,2,3-trichloropropane. Cet étalon interne a été ajouté aux extraits à une concentration finale de 1000 pg/µL. Les 15 µL d'étalon interne ajoutés à chaque extrait ont été pris en compte de façon automatique dans la feuille de calcul des concentrations finales.

3.2.5 Incertitudes sur les résultats

Tous les résultats des SPC mesurés dans le cadre de l'étude ont fait l'objet d'un calcul d'incertitude conformément à la norme XP T90-220 [83]. Au laboratoire, le choix est fait de multiplier les approches d'estimation des incertitudes tout en limitant les essais spécifiques (plan d'expérience) et en valorisant au maximum les résultats obtenus dans le cadre de la démarche qualité associée à chaque méthode. Ainsi, le calcul final des incertitudes tiendra compte non seulement des résultats issus de la validation de méthode (répétabilité à différents niveaux de concentration), mais aussi des coefficients de variation issus des cartes de contrôles intra-série et des résultats d'essais interlaboratoires (EIL) (seulement pour les THM); ou bien des résultats de dopages en matrice réelles.

3.2.5.1 Incertitudes sur les mesures de THM

L'estimation des incertitudes par l'approche des EIL permet d'avoir une vision globale de l'ensemble de la profession. Cette méthode a néanmoins l'inconvénient de majorer les incertitudes par rapport à la réalité et rend difficile le positionnement du laboratoire pour se positionner par rapport à l'ensemble de la profession.

Si cette approche peut paraître incomplète (l'effet matrice n'est pas intégré car les points de contrôle sont préparés dans de l'eau ultrapure), elle permet néanmoins d'avoir une bonne idée de l'incertitude globale du processus analytique puisque les points de contrôle servant à renseigner les cartes de contrôle subissent un traitement analogue à celui de n'importe quel échantillon (du prélèvement à l'analyse par chromatographie).

Toutefois, l'approche EIL est intéressante pour confirmer qualitativement des tendances observées entre plusieurs composés sur les cartes de contrôle, notamment le fait que l'incertitude soit plus grande pour le chloroforme que pour les autres THM. Cette différence peut venir de l'incertitude d'étalonnage qui est plus importante pour le chloroforme que pour les autres THM, la volatilité du chloroforme constituant une piste possible.

Finalement, pour les incertitudes sur les mesures de THM, on retiendra les résultats suivants :

- chloroforme : incertitude relative de 25 % ;
- autres THM : incertitude relative de 15 %.

3.2.5.2 Incertitudes sur les mesures des HAA, HAN et haloacétone

Les approches utilisées pour estimer les incertitudes sur les mesures de HAA, HAN et haloacétone sont différentes de celles des THM. La profession ne dispose d'aucun recul pour estimer ces incertitudes puisqu'il n'existe pas d'EIL pour ces produits non réglementés. Ceci étant, que l'on s'oriente vers une approche de type "cartes de contrôle" ou de type "GUM" (détermination de l'incertitude étalonnage + incertitude échantillon), l'estimation de l'incertitude échantillon est dans chacun des cas indispensable, contrairement à ce qui avait été vu dans le cas des THM.

En effet, les cartes de contrôle des HAA, HAN et haloacétone ne reflètent qu'une partie limitée de l'incertitude globale dans la mesure où elles ne sont associées qu'à l'injection de standards en solution, sans inclure les différentes étapes de préparation nécessaires à l'obtention des extraits et les incertitudes s'y rattachant.

Il est possible de déterminer l'incertitude échantillon à partir des dopages sur les matrices réelles rencontrées sur les différents sites de l'étude. Pour un site et une matrice donnée, l'ensemble des résultats des dopages réalisés tout au long des différentes campagnes de prélèvement sont rassemblés avant de subir une exploitation statistique. Cette exploitation permet de définir, pour chaque composé et chaque matrice, le rendement moyen de récupération ainsi que le coefficient de variation. Les coefficients de variation servent ensuite directement à déterminer "l'incertitude échantillon". De plus, la comparaison des moyennes et l'analyse des variances entre les différentes matrices comparées deux à deux permet de statuer sur l'existence d'un effet matrice pour la méthode de dosage. Appliquée aux quatre sites de notre étude, les résultats obtenus n'ont pas mis en évidence d'effet matrice sur les mesures des HAA, HAN et haloacétone ($p < 0,05$).

Finalement, quelle que soit la méthode considérée pour l'estimation des incertitudes des HAA, HAN et haloacétone, les résultats obtenus sont les suivants :

- HAA : incertitude relative de 30 % ;
- HAN, haloacétone : incertitude relative de 40-50 %.

La différence des incertitudes globales entre les HAA et les HAN, haloacétone provient de "l'incertitude échantillon", alors que les incertitudes de type "d'étalonnage" ou "cartes de contrôle" sont de niveaux comparables et relativement faibles pour les trois familles. Cette faible incertitude échantillon de la méthode HAA peut se comprendre par la spécificité de cette méthode, à la fois caractérisée par la sélectivité de son extraction et par sa dérivation avant analyse.

3.2.6 Essais complémentaires

Des essais complémentaires ont été réalisés et organisés par le laboratoire. Les résultats obtenus lors de ces essais se sont révélés intéressants pour la validation des résultats obtenus dans le cadre de l'étude.

La première série d'essais complémentaires a porté sur l'effet méthode associé à la mesure du COT. Ce paramètre est un déterminant important de la formation des SPC et la variété des méthodes utilisées pour son dosage laissait suspecter un effet méthode qui pourrait constituer un biais sur certaines matrices.

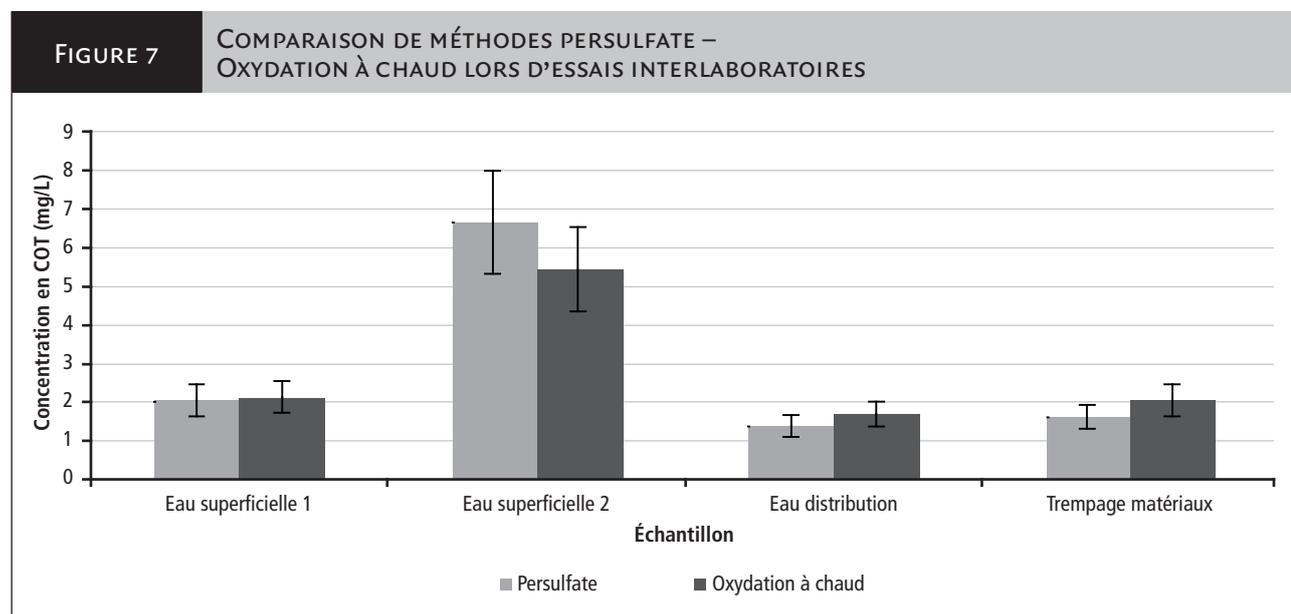
La deuxième série d'essais complémentaires avait pour but d'étudier les conditions de stabilisation et de conservation des échantillons, et leur impact sur l'évolution des SPC. A été étudiée l'influence que pouvait avoir l'acidification des échantillons sur leur évolution dans l'intervalle de temps qui sépare un prélèvement de la prise en charge effective de l'échantillon par le laboratoire. Et ceci, indépendamment de la réaction de formation des SPC qui est stoppée au moment du prélèvement par la neutralisation du chlore résiduel.

3.2.6.1 Mise en évidence d'un effet méthode pour le dosage du COT

Un essai croisé entre plusieurs laboratoires a été organisé afin d'essayer de mettre en évidence un éventuel effet méthode pour le dosage du COT. La norme NF EN 1484 [84] prévoit la possibilité de recourir à plusieurs types d'oxydations parmi lesquels on rencontre le plus fréquemment l'oxydation au persulfate et l'oxydation par combustion. Selon cette norme, la méthode au persulfate ne permet pas d'oxyder les formes

les plus réfractaires du carbone organique comme semble le montrer, en annexe de cette norme, un exemple de rendement inférieur à 10 % pour une solution de micro-cellulose. Sur les quatre matrices différentes testées dans le cadre de l'EIL parmi lesquelles deux eaux superficielles, une eau de distribution et une eau de trempage, l'effet méthode n'a

pas été mis en évidence. Le dépouillement des essais a abouti à une seule population de résultats indépendamment de la méthode utilisée (figure 7). Des réserves sur les conclusions de cet essai sont à considérer dans la mesure où les matrices testées ne couvrent probablement pas toute la diversité des eaux naturelles existantes.



3.2.6.2 Influence de l'acidification des échantillons

Une étude [85] a comparé plusieurs méthodes de dosage des THM (*Purge & Trap* vs extraction liquide-liquide) ainsi que plusieurs modes de conservation des échantillons, notamment leur acidification. Les observations faites montrent qu'en l'absence d'acidification, une évolution de l'échantillon entre le moment du prélèvement et l'analyse peut causer une augmentation de la somme des THM, et ceci dès la 3^e heure suivant le prélèvement, pour atteindre son maximum au bout de 24 heures. Il est également montré que l'influence de l'acidification peut être plus ou moins marquée selon la position du point de prélèvement par rapport à la sortie usine, avec des effets plus marqués en sortie d'usine de traitement qu'en bout de réseau.

Les raisons évoquées dans la publication de Koudjonou, pour expliquer les évolutions des échantillons après prélèvement et en l'absence d'acidification, font référence à des études de stabilité montrant que sous certaines conditions de pH et de température, certains SPC trihalogénés pourraient se dégrader en donnant le THM correspondant. Ainsi, selon ce schéma d'évolution, des composés tels que le chloral hydrate ou la trichloropropanone pourraient donner du chloroforme.

Parallèlement à cette publication, une note technique ajoutée aux méthodes des "séries-500" de l'US-EPA stipule que l'acidification devait être réalisée sans délai, au moment du prélèvement des échantillons et non pas à leur arrivée au laboratoire. Cette précaution d'acidification reprise dans la note est indépendante de la technique analytique utilisée et se retrouve mentionnée pour la méthode utilisant la technique de *Purge & Trap* (méthode US-EPA 524.2) et pour celle utilisant l'extraction liquide-liquide (méthode US-EPA 551.1).

Sur la base de la publication précédemment citée et de son protocole associé, une campagne d'essais complémentaires a été réalisée pour étudier l'influence de l'acidification des échantillons sur les SPC au

moment de leur prélèvement. Ainsi, pour trois points de prélèvement choisis à différents TSH sur le réseau de distribution du site de Mervent, on a comparé les SPC dosés sur des échantillons ayant subi une simple neutralisation du chlore libre (protocole "classique" de stabilisation) par rapport aux mêmes échantillons acidifiés en plus de la neutralisation du chlore.

› Résultats et conclusions

- Cas des THM

Pour chacun des deux modes de stabilisation étudiés, on constate tout d'abord à la fois une bonne répétabilité ainsi qu'une bonne reproductibilité des tendances observées sur l'ensemble des quatre semaines de durée des essais.

De manière conforme aux observations décrites dans la publication de Koudjonou, on vérifie d'une part, une augmentation des teneurs en chloroforme en cas d'absence d'acidification des échantillons et, d'autre part, une atténuation de cet effet lorsque l'on avance dans le réseau. De façon quantitative, au niveau du point de mise en distribution, l'absence d'acidification conduit à des augmentations des teneurs en chloroforme d'environ 15 à 20 % par rapport à un échantillon non acidifié (figure 8). Cette augmentation du chloroforme devient moins significative en milieu de réseau avec des variations avoisinant les 10 % (figure 9), et non significative en bout de réseau (figure 10). Quant aux autres THM, aucune variation significative de concentration entre les deux modes de stabilisation des échantillons n'est observée.

Finalement, en considérant la somme des THM, l'influence de l'acidification sur l'ensemble du réseau de distribution n'a alors qu'une signification réduite, avec des écarts moyens entre les deux modes de stabilisation d'échantillons compris entre 5 et 10 %, bien inférieurs à l'incertitude méthode.

FIGURE 8

INFLUENCE DE L'ACIDIFICATION DES ÉCHANTILLONS SUR LES MESURES DE THM EN SORTIE D'USINE DE MERVENT

Moyenne sur 4 semaines
(μ moles / L)

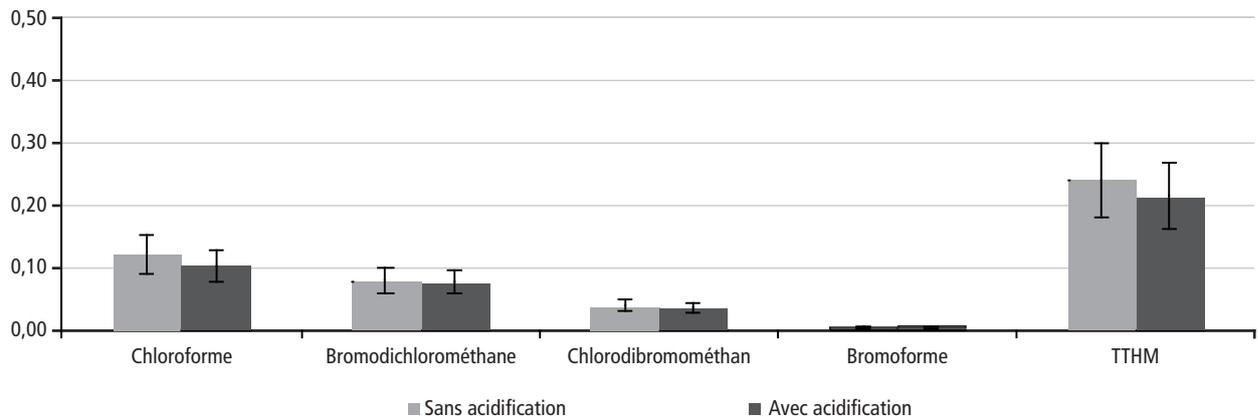


FIGURE 9

INFLUENCE DE L'ACIDIFICATION DES ÉCHANTILLONS SUR LES MESURES DE THM EN MILIEU DE RÉSEAU DE DISTRIBUTION DE MERVENT

Moyenne sur 4 semaines
(μ moles / L)

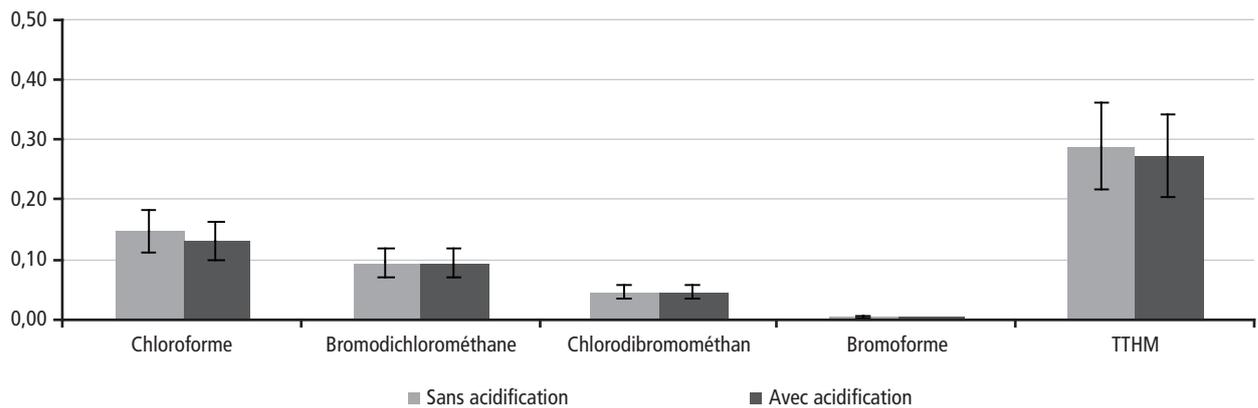
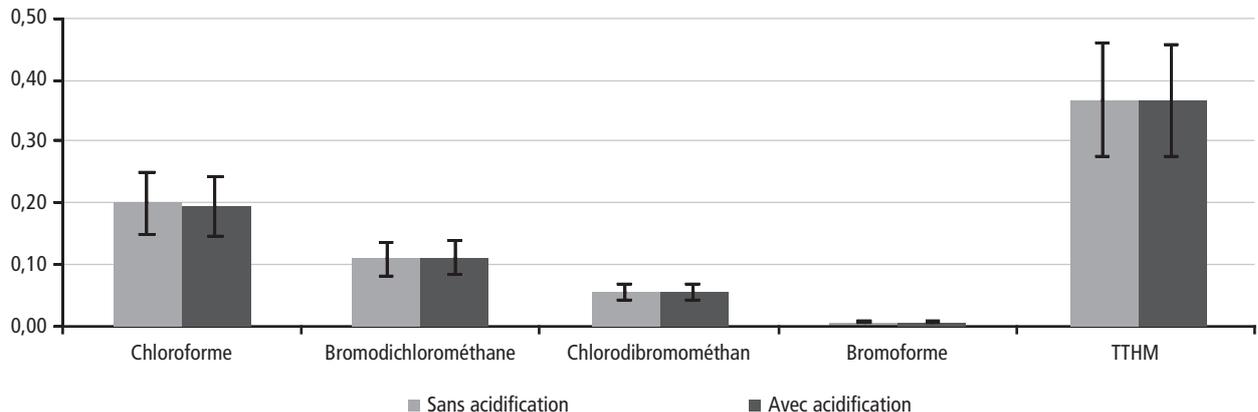


FIGURE 10

INFLUENCE DE L'ACIDIFICATION DES ÉCHANTILLONS SUR LES MESURES DE THM EN FIN DE RÉSEAU DE DISTRIBUTION DE MERVENT

Moyenne sur 4 semaines
(μ moles / L)



- Cas des autres SPC

Pour les SPC mesurés autres que les THM (c'est-à-dire HAA, HAN, haloacétone), on constate que les effets de l'acidification des échantillons sont beaucoup plus variés que pour les THM. En effet, en l'absence d'acidification des échantillons, on peut observer une baisse de concentration de certains composés (MCAA, DCAA, TC-propanone) ou une augmentation d'autres composés (DCAN, chloral hydrate). De plus, certains composés majoritairement bromés (BDCAA, CDBAA, TBAA, BCAN, DBAN) apparaissent seulement en cas de non acidification des échantillons et correspondent donc clairement à une évolution des échantillons non acidifiés après prélèvement.

Finalement, pour les SPC autres que les THM, l'acidification des échantillons apparaît indispensable pour garantir l'intégrité de l'échantillon après prélèvement et pour avoir une vision des SPC des échantillons qui soit représentative des échantillons au moment de leur prélèvement.

3.3 MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DES TRIHALOMÉTHANES

3.3.1 Démarche adoptée

La modélisation a pour objectif premier d'expliquer et prédire les concentrations des THM dans les réseaux d'eau potable de l'étude. Dans un deuxième temps, les performances du modèle sur d'autres réseaux d'eau devront être évaluées. A terme, il s'agit de valider un outil pour évaluer l'exposition des populations à partir des données disponibles dans la base Sise-Eaux. Dans cette optique, il s'agit :

- de construire un modèle unique ;
- d'identifier les données d'exploitation nécessaires à la modélisation et de favoriser leur intégration dans Sise-Eaux ;
- de privilégier les modèles qui prédisent les variations des concentrations en THM dans le réseau à partir des données renseignées au niveau de l'usine de traitement et du point de mise en distribution.

3.3.2 Construction de la base de données

La base de données contient des informations récoltées au niveau de l'usine de traitement (point de mise en distribution = P0 – ou P2 sur la figure 6, p.20) et au niveau du réseau d'eau (points sur le réseau = Pi). L'objectif étant de prédire les valeurs des concentrations en THM au niveau de Pi à partir de données de P0, la base de données est constituée de séries appariées entre l'usine (P0) et le réseau de distribution (Pi) ; l'appariement se fait sur le jour et le site d'étude. La modélisation est effectuée en regroupant les données provenant de trois sites : Le Mans, Sablé-sur-Sarthe et Mervent. Le site de Nancy, qui effectue une préchloration systématique suivie d'un long temps de séjour avant l'arrivée de l'eau à l'usine (entre 6 et 10 heures), n'a pas été inclus dans le modèle d'évolution des THM. Cette particularité se traduit par une réaction de formation des THM quasi-totale dès l'entrée de l'eau dans l'usine ; de faibles variations sont attendues ensuite dans le réseau de distribution.

La construction d'un modèle spécifique à chaque site ne correspond pas à l'objectif de généralisation visé à la suite de cette étude ; cette approche n'a donc pas été retenue.

3.3.3 Type de modèle utilisé

Les modèles prédictifs des concentrations de THM couramment rencontrés dans la littérature sont du type : $Y = b_0 \prod_{i=1}^p X_i^{b_i}$ (1)

Le modèle retenu correspond à la forme linéarisée du modèle (1). Il s'agit du modèle log-log, qui s'écrit de la façon suivante :

$$\text{Log}(Y) = \text{Log}(b_0) + \sum_{i=1}^p b_i \text{Log}(X_i) \quad (2)$$

où Y est la variable à expliquer et correspond à la concentration en THM dans le réseau de distribution d'eau, X_i , $i=1$ à p sont les variables explicatives, b_0 , b_1 , $b_2 \dots$, b_p sont les paramètres à estimer, Log est le logarithme népérien.

3.3.4 Description des variables

La variable à expliquer, Y, est la concentration en THM dans le réseau de distribution d'eau.

Les variables explicatives, X_i , $i=1$ à p , ont été définies à partir des études publiées dans la littérature, de la vraisemblance de leur association avec les concentrations de THM (au regard de l'expertise des professionnels du traitement de l'eau) et des résultats de l'analyse descriptive. Trois types de variables explicatives ont été retenues, toutes mesurées au niveau du point "sortie usine" (P0) :

- les variables explicatives directement mesurées en sortie d'usine (P0) :
 - les concentrations en THM mesurées à la sortie de l'usine ("THM₀"), standardisées sur les masses molaires de chacun des composés, selon la formule :

$$\text{THM}_0 = \frac{\text{Cmass}(TCM)}{\text{Mmol}(TCM)} + \frac{\text{Cmass}(BDCM)}{\text{Mmol}(BDCM)} + \frac{\text{Cmass}(DBCM)}{\text{Mmol}(DBCM)} + \frac{\text{Cmass}(TBM)}{\text{Mmol}(TBM)}$$

où : [THM₀] représente la concentration molaire de la somme des 4 THM (μmol/L) ; [Cmass] représente les concentrations massiques des THM (μg/L) ; [Mmol] représente les masses molaires des THM : Mmol (TCM) = 119,5 g/mol ; Mmol (BDCM) = 164 g/mol ; Mmol (DBCM) = 208,5 g/mol ; Mmol (TBM) = 253 g/mol),

- le temps de séjour hydraulique entre le point de mise en distribution et les points de prélèvement situés en aval ("TSH"),
- la concentration en chlore libre résiduel mesurée à la sortie de l'usine ("Cl₂"),
- les ions bromure mesurés à la sortie de l'usine ("Br₀"),
- le pH mesuré à la sortie de l'usine ("pH₀");

- les variables explicatives composées : elles ont été créées à partir des variables mesurées directement, de l'expertise issue de la littérature et de membres du groupe de travail :
 - l'absorbance UV spécifique calculée à la sortie de l'usine ("SUVA₀"). Elle renseigne la réactivité de la matière organique vis-à-vis du chlore pour la formation des THM :

$$\text{SUVA} = \frac{\text{AbsUV}254 \text{ nm}}{\text{COT}}$$

où : [SUVA] = L.mg⁻¹.m⁻¹; [AbsUV254nm] est la mesure d'absorbance UV à 254 nm (cm⁻¹) ; [COT] est la mesure du carbone organique total (mg/L),

- une variable qui renseigne la vitesse de consommation du chlore dans l'usine, arbitrairement notée "a" :

$$a = \frac{(Cl_2 \text{ injecté} - Cl_2 \text{ résiduel})}{TC} \times \theta$$

où : "a" est exprimé en $mg \cdot ^\circ C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$; $Cl_2 \text{ injecté}$ est le débit de dose de chlore injectée rapporté au débit de l'eau au niveau de l'usine de traitement, exprimé en mg/L; $Cl_2 \text{ résiduel}$ est la teneur en chlore libre résiduel à la sortie de l'usine, exprimé en mg/L; TC est le temps de contact chlore/eau entre le point d'injection et le point de mise en distribution, exprimé en minutes; θ est la température de l'eau à la sortie de l'usine, exprimée en $^\circ C$.

Cette variable composée peut être considérée comme un indicateur indirect de la quantité de THM produite dans l'usine, à la différence des variables qui la composent prises isolément. L'introduction de la variable "a" dans le modèle est donc préférée à l'introduction des variables qui la composent.

Les deux variables explicatives "SUVA" et "a", associées à la concentration en THM à la sortie de l'usine ("THM₀"), ont pour objectif

de donner une indication sur l'état d'avancement de la réaction de formation des THM à la sortie de l'usine par rapport au potentiel de formation total (figure 3, p.10). De ce fait, on attend une relation inversement proportionnelle entre ces variables et l'augmentation des THM dans le réseau de distribution;

- une **variable explicative qualitative binaire** pour prendre en compte l'effet de la rechloration :
 - "RCPI" renseigne sur l'existence ou non de poste de rechloration entre le point de mise en distribution (P0) et le point Pi dans le réseau. RCPI=0 en l'absence de poste de rechloration; RCPI=1 en présence d'un ou plusieurs postes de rechloration. L'effet de la rechloration est d'autant plus important que l'eau contient de la matière organique encore réactive vis-à-vis du chlore (par exemple suite à un apport de matière organique venant des canalisations ou en raison d'une consommation rapide du chlore après l'usine). Selon cette hypothèse, la variable d'interaction "RCPI × SUVA₀" sera incluse dans le modèle.

Seules les variables ayant un degré de signification inférieur à 5% ($p < 0,05$) seront retenues dans le modèle final.

TABLEAU 8 BILAN DES VARIABLES RETENUES POUR LA MODÉLISATION

		Source
Variable à expliquer		
THM _i	Concentration en THM en un point du réseau (Pi)	LERH
Variables explicatives testées		
TSH	Temps de séjour hydraulique entre un point du réseau (Pi) et le point de mise en distribution (point de référence pour le modèle = P0)	Exploitant
RCPI	Présence d'une rechloration en amont du point considéré (Pi) : RCPI = 1 si rechloration; RCPI = 0 sinon	Exploitant
Cl ₂ ₀	Chlore libre résiduel sortie usine (P0)	LERH
THM ₀	Concentration en THM sortie usine (P0)	LERH
SUVA ₀	(ABS UV ₀ /COT ₀)	LERH
a	$[(Cl_2 \text{ inj} - Cl_2)_0] / TC \times \theta$	LERH + exploitant
Sai	Saison (avril, septembre, janvier)	-
Br ₀	Concentration en ions bromure sortie usine	LERH
pH ₀	Mesure du pH sortie usine	Préleveurs

LERH: Laboratoire d'études et de recherches en hydrologie.

3.3.5 Critères d'appréciation du modèle

Les performances du modèle ont été appréciées à l'aide de critères statistiques et la vraisemblance des relations observées à l'aide de l'expertise (exploitants, chimistes).

➤ Critères statistiques

- Variance expliquée par le modèle, exprimée par le coefficient de détermination R². La valeur du "R²" sera comprise entre 0, c'est-à-dire que les variables explicatives testées n'expliquent pas les valeurs de THM mesurées dans le réseau; et 1, c'est-à-dire que les variables explicatives testées expliquent 100% des valeurs de THM mesurées dans le réseau.

- Normalité des résidus selon le test d'égalité du skewness (coefficient de dissymétrie) et du kurtosis (coefficient d'aplatissement) et le test de Shapiro-Wilk.

- Caractère prédictif du modèle sur d'autres systèmes de distribution d'eau (étape de validation du modèle courant 2008)

➤ Critères non statistiques

- Vraisemblance des relations observées.

- Accord et plausibilité des résultats avec l'expertise des professionnels du traitement et de la distribution de l'eau.

4. Résultats

4.1 RÉSULTAT DE LA COLLECTE DES DONNÉES

Au terme des campagnes de prélèvements, 9320 analyses portant sur 25 paramètres ont été réalisées pour l'ensemble des quatre sites d'étude. Parmi elles, 15% des valeurs (1464) ont été écartées pour

l'analyse descriptive, en raison des conditions d'exploitation qui ne garantissaient pas l'hypothèse de la constance du fonctionnement du système d'adduction en eau et compromettaient le suivi de l'évolution des concentrations. Finalement, 172 valeurs de concentrations en THM dans le réseau de distribution (Pi) sont disponibles pour l'étape de modélisation (tableau 9).

TABLEAU 9		DESCRIPTION DE LA BASE DE DONNÉES		
Site	Nombre d'analyses effectuées tous paramètres confondus ^a	Nombre de valeurs exclues	Rendement des campagnes	Valeurs de THM en distribution (Pi) pour la modélisation
Nancy	2 000	288 ^b	85,6 %	Non pris en compte
Le Mans	2 080	14 ^c	99,3 %	53
Sablé-sur-Sarthe	2 888	968 ^d	66,5 %	64
Mervent	2 352	194 ^e	91,8 %	55
Tous sites	9 320	1 464	84,3 %	172

^a Nombre estimé : X paramètres * Y points de prélèvements * Z campagnes de prélèvements ; ^b Passage sur la source de secours + prélèvements effectués sur trois journées ; ^c Problème de prélèvements ; ^d Mise en marche de la préchloration en septembre (l'effet de la clarification sur la matière organique qui diminue sa réactivité vis-à-vis du chlore est perturbé en cas de préchloration car une partie de la matière organique a déjà réagi avec le chlore pour former des SPC. Les indicateurs comme le COT ou l'absorbance UV n'ont plus le même sens) ; ^e Arrêt de l'usine.

4.2 ANALYSE DESCRIPTIVE DES VARIABLES

L'analyse descriptive concerne les mesures de SPC (THM, HAA, HAN, halocétone) et les mesures des variables en relation avec les SPC (chlore, ions bromure, pH, température, COT, absorbance UV à 254 nm, SUVA). La présentation des résultats distingue la distribution des variables à la sortie de l'usine et dans le réseau de distribution, les effets de la préchloration et une description des variations spatiales et saisonnières entre la sortie de l'usine et le réseau de distribution.

4.2.1 Distribution des variables mesurées

4.2.1.1 Les sous-produits de chloration

Les distributions des concentrations massiques des SPC sont présentées dans le tableau 10 par site et par point de prélèvement (sortie usine vs réseau de distribution).

Les quatre familles de SPC mesurées (THM, HAA, HAN, halocétone) ont été observées dans l'ensemble des sites étudiés. Les concentrations mesurées respectent l'ordre d'importance décroissante suivant : THM > HAA > HAN > TCP. À l'exception de Nancy (site avec préchloration), les proportions des concentrations massiques de chaque famille sont reproductibles d'un site à l'autre : les THM représentent près de 63 % de la concentration massique pour l'ensemble des quatre familles au point de mise en distribution (sortie usine), contre 25 %, 9 % et 2,5 % respectivement pour les HAA, HAN et le TCP. L'utilisation de la préchloration à Nancy se traduit sur les données du tableau 10 par des concentrations en THM supérieures aux autres sites (800 % par

rapport au Mans, 400 % par rapport à Sablé-sur-Sarthe, 200 % par rapport au Mervent). La différence des valeurs pour les HAA est moins élevée (400 %, 200 %, 75 % respectivement), ce qui laisse suggérer un abatement des HAA par la filière de traitement.

La répartition des composés au sein des familles THM et HAA est conservée pour un même site entre la sortie de l'usine et le réseau de distribution. Les ions bromure influencent cette répartition. On verra par la suite (tableau 11) que les sites ayant des SPC bromés majoritaires (Le Mans, Sablé-sur-Sarthe) présentent des concentrations en ions bromure plus élevées. Pour les autres sites, le trichlorométhane (ou chloroforme) pour les THM et l'acide dichloroacétique pour les HAA sont les composés dominants.

L'évolution spatiale des SPC entre la sortie de l'usine et le réseau de distribution sera détaillée ultérieurement. Néanmoins, les valeurs du tableau 10 permettent de distinguer les SPC par leur évolution : augmentation des concentrations pour les THM, pas d'augmentation visible pour les HAA, HAN et le TCP. Suivant les sites, l'augmentation des concentrations en THM sera faible (Nancy), moyenne (Mervent) ou forte (Le Mans et Sablé-sur-Sarthe).

La lecture du tableau 10 met en évidence l'effet des filières de traitement, et du premier point d'injection du chlore en particulier, sur la formation et l'évolution des THM : les filières avec une préchloration ou une chloration intermédiaire (Nancy et Mervent) se distinguent des filières avec une post-chloration seule (Sablé-sur-Sarthe et Le Mans) par des niveaux de THM plus élevés quel que soit le point de prélèvement (sortie usine ou réseau de distribution) et des augmentations plus faibles entre la sortie de l'usine et le réseau.

TABLEAU 10

DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN SPC (EN µG/L) PAR SITE D'ÉTUDE, À LA SORTIE DES USINES DE TRAITEMENT D'EAU (TTP) ET DANS LE RÉSEAU DE DISTRIBUTION (UD)

Site	tcm ^a		bdc ^b		dbc ^c		tbm ^d		thm ^e		tcaa ^f		dcaa ^g		haa ^h		han ⁱ		tcp ^j	
Nancy	ttp^k	ud^l	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud
N	10	42	10	42	10	42	10	42	10	42	10	42	10	42	10	42	10	42	10	42
Min	29,0	32,0	16,2	18,7	1,3	6,2	0,0	0,6	49,2	59,5	0,6	1,1	1,5	1,0	3,0	3,3	0,6	1,1	0,4	0,1
P25	29,5	37,0	18,1	21,3	3,3	10,4	0,1	0,9	62,2	75,1	2,4	2,7	1,9	1,8	6,6	6,4	0,7	1,8	0,5	0,8
P50	39,8	41,9	19,8	24,3	12,2	13,7	2,2	2,3	65,9	82,1	5,3	4,4	2,4	2,4	12,7	9,9	1,1	2,1	0,7	1,1
P75	41,5	45,3	21,0	26,0	14,7	17,7	2,3	2,5	75,2	87,8	11,5	6,5	8,1	3,0	20,7	12,4	1,3	2,5	0,9	1,3
Max	76,0	82,0	34,0	40,0	15,4	23,0	2,9	5,7	126,8	139,9	12,7	10,7	18,5	4,4	23,4	16,7	1,4	4,9	1,1	1,6
Moy	41,7	44,2	21,9	25,5	9,4	14,4	1,5	2,3	74,5	86,5	6,3	4,8	5,5	2,4	13,2	9,5	1,0	2,3	0,7	1,0
ET	14,0	11,6	6,3	5,7	5,8	4,9	1,2	1,4	23,2	19,4	4,7	2,5	5,4	0,8	7,5	3,5	0,3	0,7	0,2	0,3
	tcm	bdc	dbc	tbm	thm	tcaa	dcaa	haa	han	tcp										
Le Mans	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud
N	15	56	15	56	15	54	15	56	15	56	15	55	15	56	15	56	15	56	15	56
Min	0,3	0,4	0,8	1,3	2,2	3,5	0,6	0,5	5,7	11,1	0,0	0,0	0,5	0,2	2,0	1,6	1,1	1,3	0,1	0,0
P25	0,4	2,2	1,1	4,8	3,4	7,3	1,9	2,1	7,6	17,6	0,1	0,2	1,0	1,2	2,8	3,0	1,3	1,9	0,2	0,2
P50	0,6	3,2	1,6	6,3	3,9	8,6	2,3	3,3	8,9	22,1	0,2	0,5	1,1	1,6	3,3	4,1	1,4	2,3	0,2	0,2
P75	1,1	5,3	2,2	6,8	4,5	10,7	2,5	4,4	10,5	25,1	0,2	0,6	1,9	2,4	3,9	5,5	1,9	2,5	0,3	0,7
Max	4,7	8,9	5,5	8,3	5,4	14,9	3,5	8,8	16,0	33,0	0,4	1,2	2,3	4,8	5,3	8,9	2,4	3,6	0,5	1,0
Moy	1,1	3,7	2,0	5,8	3,9	8,7	2,2	3,6	9,2	21,6	0,2	0,5	1,3	1,9	3,4	4,3	1,5	2,3	0,2	0,4
ET	1,2	2,1	1,3	1,7	0,9	2,8	0,8	2,3	2,4	5,4	0,1	0,3	0,6	1,1	0,9	1,6	0,4	0,4	0,1	0,3
	tcm	bdc	dbc	tbm	thm	tcaa	dcaa	haa	han	tcp										
Sablé	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud
N	12	96	12	96	12	96	12	96	12	96	12	94	12	93	12	96	12	96	12	95
Min	2,3	5,5	2,3	5,8	4,5	4,0	0,5	0,5	11,2	21,8	0,2	0,1	1,3	0,3	3,9	0,6	2,5	0,6	0,3	0,0
P25	3,6	10,0	3,7	10,8	5,5	9,9	1,1	1,5	14,1	34,3	0,3	0,9	1,8	1,1	4,5	3,9	2,7	2,6	0,6	0,2
P50	6,0	11,6	4,1	12,1	5,6	11,6	1,7	2,3	18,4	38,6	0,7	1,5	2,3	1,8	5,9	5,4	2,8	3,5	0,9	0,7
P75	6,7	13,9	6,5	13,9	6,8	13,9	1,9	4,0	20,6	45,9	0,9	2,1	4,1	3,5	8,7	7,8	3,4	4,3	1,2	1,1
Max	8,5	32,2	8,2	19,2	9,1	18,5	2,7	5,7	26,2	65,9	2,7	8,7	5,7	11,5	11,4	25,4	4,2	7,3	1,6	3,0
Moy	5,3	12,5	4,9	12,2	6,1	12,1	1,5	2,6	17,9	39,3	0,8	1,9	2,9	2,6	6,7	6,7	3,1	3,5	0,9	0,7
ET	2,0	4,1	1,9	2,3	1,3	3,0	0,6	1,4	4,5	7,7	0,7	1,6	1,4	2,1	2,7	4,7	0,5	1,4	0,4	0,6
	tcm	bdc	dbc	tbm	thm	tcaa	dcaa	haa	han	tcp										
Mervent	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud	ttp	ud
N	11	55	11	55	11	55	11	55	11	55	11	55	11	55	11	55	11	55	11	54
Min	13,0	15,0	12,2	12,5	0,7	6,9	0,4	0,5	34,0	38,7	1,9	0,2	2,9	0,3	9,6	0,7	3,6	0,1	0,8	0,0
P25	14,9	21,0	12,6	16,2	6,9	8,6	0,5	0,7	35,4	47,4	2,5	1,2	4,9	1,6	12,6	4,0	3,9	2,0	1,2	0,2
P50	17,4	30,4	13,9	18,7	8,3	9,5	0,8	0,9	38,7	59,0	3,6	4,3	6,5	4,4	15,4	13,6	5,6	3,8	1,7	1,0
P75	24,5	36,2	17,7	22,4	9,0	11,7	1,1	1,4	50,4	71,2	5,6	7,0	10,4	9,3	24,5	22,7	7,3	5,7	2,2	1,7
Max	33,1	43,5	24,3	29,4	11,4	15,0	1,3	3,0	67,8	88,6	7,1	13,1	12,0	17,8	28,7	40,9	8,1	10,1	2,7	5,1
Moy	20,4	29,1	16,0	19,6	7,7	10,2	0,8	1,0	44,9	59,9	4,1	4,6	7,1	5,6	17,5	14,9	5,8	4,0	1,7	1,2
ET	6,7	8,3	4,3	4,4	2,8	2,1	0,3	0,4	12,2	13,5	1,8	3,3	3,0	4,6	6,4	10,6	1,7	2,6	0,6	1,1

^a Trichlorométhane - ou chloroforme; ^b Bromodichlorométhane; ^c Dibromochlorométhane; ^d Tribromométhane - ou bromoforme; ^e Somme des 4 trihalométhanes; ^f Trichloroacétique acide; ^g Dichloroacétique acide; ^h Somme de 6 acides haloacétiques (trichloroacétique acide, dichloroacétique, bromodichloroacétique acide, chlorodibromoacétique acide, chlorobromoacétique acide, dibromoacétique acide); ⁱ Somme de 3 haloacétonitriles (dibromoacétonitrile, bromochloroacétonitrile, dibromoacétonitrile); ^j Trichloropropanone; ^k Concentrations au point mise en distribution; ^l Concentrations dans le réseau de distribution.

Sur les 172 concentrations en THM mesurées dans le réseau de distribution et retenues pour l'étape de modélisation, sept ont été exclues après l'analyse descriptive des résultats en raison de l'apparition de valeurs jugées aberrantes (valeurs THM anormalement basses).

4.2.1.2 Les paramètres physico-chimiques

La distribution des paramètres physico-chimiques (tableau 11) montre une diminution des mesures de chlore entre la sortie de l'usine et le réseau de distribution; les autres paramètres évoluent peu dans les réseaux. Les deux sites présentant les plus fortes teneurs en SPC (Nancy et Mervent sur le tableau 10) ont des décroissances de chlore résiduel

entre la sortie de l'usine et le réseau inférieures aux deux autres sites (Le Mans et Sablé-sur-Sarthe). Les valeurs des ions bromures sont à rapprocher de la répartition des SPC bromés dans le tableau 10. Enfin, les indicateurs de matière organique (COT, absorbance UV à 254 nm, SUVA) sont plus bas pour les deux sites qui présentent les plus fortes teneurs en SPC (Nancy et Mervent sur le tableau 10). Cette observation laisse penser qu'une injection de chlore à un stade précoce de la filière de traitement facilite l'élimination de la matière organique (hypothèse non démontrée). En contrepartie, la formation des SPC est plus importante.

TABLEAU 11

DISTRIBUTION DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES PAR SITE D'ÉTUDE

Nancy Cl ₂ inj ^a : 0,4 à 1,2 mg/L TC ^b : 10 min	Cl ₂ cb ^c (mg/L)		Cl ₂ res ^d (mg/L)		lons bromure (µg/L)	pH	Temp (°C)	COT (mg/L)	Abs UV (cm ⁻¹)	SUVA
	ttp	ud	ttp	ud						
N	10	42	10	42	52	50	49	51	52	50
Min	0,05	0,01	0,39	<LD	<LD	6,30	6,0	1,0	0,01	0,67
P25	0,10	0,05	0,47	0,12	3,0	7,86	8,7	1,2	0,01	0,83
P50	0,15	0,08	0,54	0,22	3,0	8,18	10,7	1,3	0,02	1,38
P75	0,17	0,10	0,58	0,30	8,5	8,27	13,3	1,3	0,02	1,54
Max	0,22	0,21	0,63	0,52	22,0	8,55	20,1	1,7	0,03	1,82
Moy	0,14	0,08	0,52	0,22	6,0	8,03	11,9	1,3	0,02	1,28
Écart-type	0,06	0,05	0,08	0,13	6,2	0,42	3,9	0,2	0,01	0,39
Le Mans Cl ₂ inj ^a : 4,3 à 5,6 mg/L TC ^b : 90 min	Cl ₂ cb ^c (mg/L)		Cl ₂ res ^d (mg/L)		lons bromure (µg/L)	pH	Temp (°C)	COT (mg/L)	Abs UV (cm ⁻¹)	SUVA
	ttp	ud	ttp	ud						
N	15	55	15	54	71	71	49	71	71	71
Min	0,07	0,04	0,29	0,01	3,0	7,20	6,0	1,3	0,01	0,77
P25	0,13	0,11	0,41	0,03	12,0	7,75	10,0	1,5	0,02	1,36
P50	0,14	0,15	0,47	0,15	19,0	7,85	12,5	2,2	0,03	1,48
P75	0,17	0,19	0,52	0,22	29,0	7,90	19,0	2,8	0,04	1,54
Max	0,19	0,25	0,71	0,46	79,0	8,20	21,0	4,2	0,08	2,76
Moy	0,14	0,15	0,47	0,15	21,6	7,83	14,1	2,3	0,03	1,46
Écart-type	0,03	0,05	0,10	0,13	16,3	0,17	4,8	0,8	0,02	0,28
Sablé Cl ₂ inj ^a : 1,2 à 1,7 mg/L TC ^b : 45 minutes	Cl ₂ cb ^c (mg/L)		Cl ₂ res ^d (mg/L)		lons bromure (µg/L)	pH	Temp (°C)	COT (mg/L)	Abs UV (cm ⁻¹)	SUVA
	ttp	ud	ttp	ud						
N	12	96	12	96	105	108	108	108	108	100
Min	0,07	0,03	0,05	0	3,0	7,72	7,4	1,6	0,02	1,05
P25	0,21	0,135	0,4	0,03	14,0	7,96	10,4	1,9	0,03	1,43
P50	0,23	0,19	0,61	0,06	21,0	8,09	12,9	2,9	0,05	1,61
P75	0,27	0,24	0,745	0,125	29,0	8,19	20,0	3,2	0,06	1,81
Max	0,29	0,44	1,31	0,51	79,0	8,70	25,6	4,1	0,08	2,33
Moy	0,23	0,19	0,61	0,09	22,6	8,08	14,6	2,7	0,04	1,59
Écart-type	0,06	0,08	0,36	0,09	14,8	0,18	4,9	0,7	0,02	0,28
Mervent Cl ₂ inj ^a : 2 à 3,6 mg/L TC ^b : 30 a 60 minutes	Cl ₂ cb ^c (mg/L)		Cl ₂ res ^d (mg/L)		lons bromure (µg/L)	pH	Temp (°C)	COT (mg/L)	Abs UV (cm ⁻¹)	SUVA
	ttp	ud	ttp	ud						
N	11	55	11	55	54	66	66	66	66	64
Min	0,10	0,05	0,50	0,05	3,0	7,57	7,6	1,1	0,02	0,74
P25	0,15	0,10	0,60	0,05	3,0	7,87	10,1	1,7	0,02	1,18
P50	0,20	0,15	0,70	0,15	9,5	8,05	11,3	2,2	0,03	1,58
P75	0,20	0,20	0,80	0,45	24,0	8,20	19,2	2,4	0,04	1,74
Max	0,35	0,35	1,30	0,80	49,0	8,52	24,0	2,7	0,05	2,27
Moy	0,20	0,15	0,76	0,27	14,4	8,05	13,4	2,0	0,03	1,48
Écart-type	0,07	0,07	0,23	0,24	12,1	0,21	4,7	0,4	0,01	0,40

^a Chlore injecté; ^b temps de contact chlore – eau dans l'usine; ^c chlore combiné; ^d chlore libre résiduel.

4.2.2 Filière avec préchloration : cas de Nancy

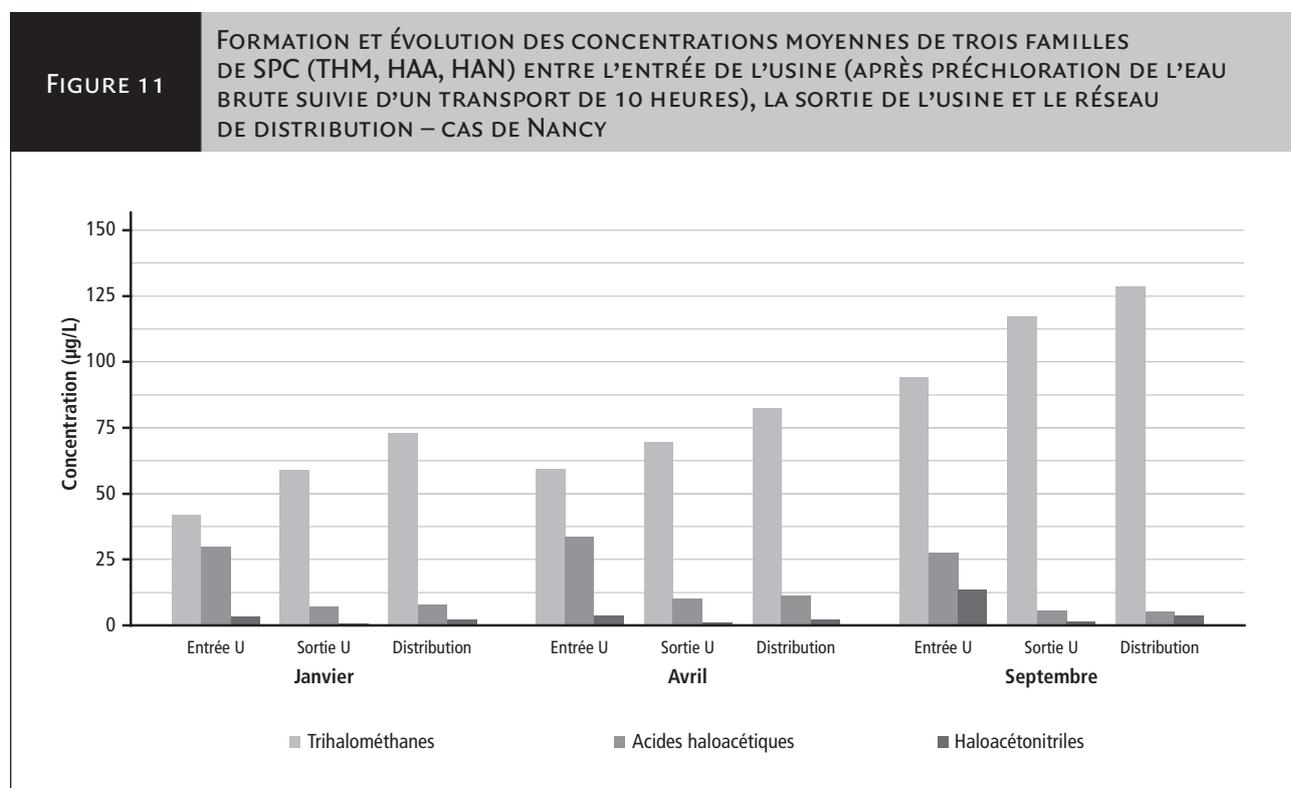
Les résultats présentés dans cette partie correspondent au site de Nancy qui effectuait, au moment des campagnes de prélèvement, une préchloration sur l'eau brute (de 2 à 12 mg/L de chlore liquide – ou eau de Javel). L'eau préchlorée transite ensuite vers l'usine pendant un temps de séjour de 6 à 10 heures.

4.2.2.1 Formation et évolution des sous-produits de chloration

La figure 11 donne les concentrations de trois familles de SPC (THM, HAA, HAN) le long d'une filière de traitement débutant par une préchloration. Les histogrammes "entrée U" correspondent aux effets directs de la préchloration, les histogrammes "sortie U" aux effets cumulés de la préchloration et de la filière de traitement, les histogrammes "réseau" aux quantités mesurées dans le réseau de distribution.

Les concentrations moyennes montrent une prédominance des THM par rapport aux HAA et HAN quels que soient le point de prélèvement et la saison. Les THM, majoritairement formés dès l'étape de préchloration (valeurs "entrée U"), augmentent régulièrement jusqu'au robinet du consommateur et peuvent dépasser la limite de qualité de l'eau de boisson (100 µg/L) à certaines périodes de l'année (septembre sur la figure 11).

À l'inverse, les HAA et HAN présentent leurs plus forts niveaux après l'étape de préchloration pour ensuite voir leurs concentrations diminuer lors du passage dans l'usine ; l'évolution générale de ces deux familles après la sortie de l'usine semble inexistante.

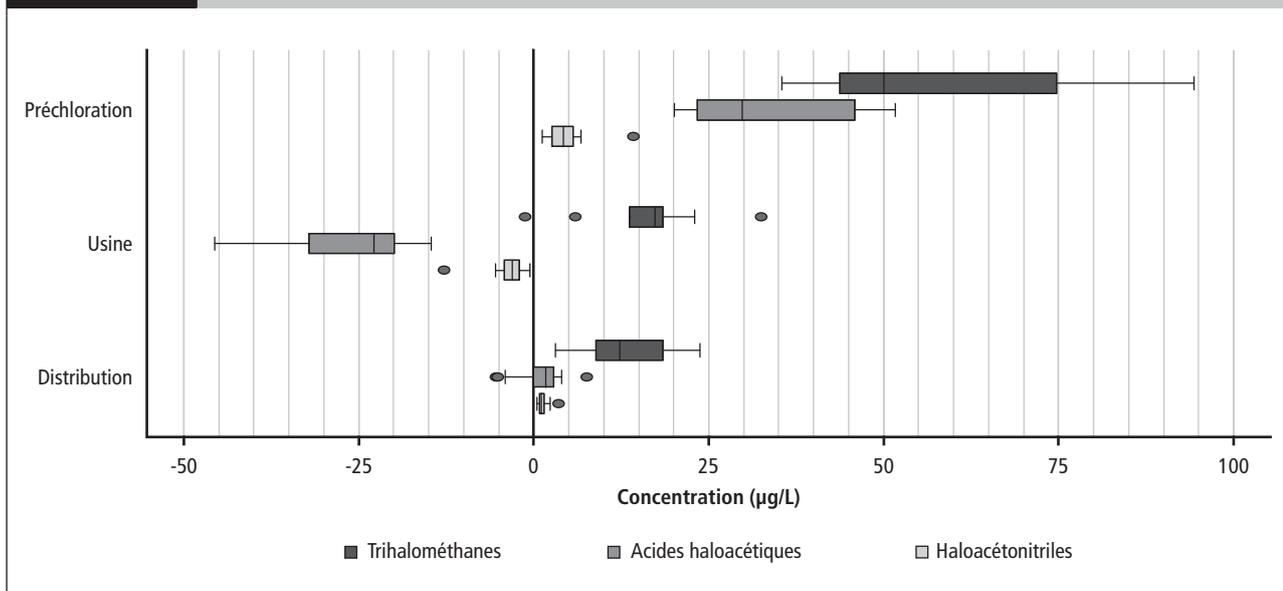


La figure 12 caractérise les effets de trois étapes de traitement entre la prise d'eau et le robinet du consommateur (préchloration, usine de traitement, réseau de distribution) sur la quantité de SPC formés ou éliminés. Cette représentation confirme l'importance de l'étape de préchloration sur la formation de l'ensemble des SPC mesurés (med THM = 50 µg/µL ; med HAA = 30 µg/L ; med HAN = 5 µg/L). Elle met également en évidence le pouvoir d'abattement de l'usine sur deux des trois familles de SPC : près de 25 µg/L pour les HAA (soit environ 85 % des HAA formés par la préchloration sont éliminés par l'usine),

et près de 3 µg/L pour les HAN (soit environ 60 % des HAN formés par la préchloration sont éliminés par l'usine). En revanche, les THM continuent à se former dans l'usine et le réseau de distribution à hauteur d'environ 20 µg/L pour chaque étape. D'après les mesures faites sur le site de Nancy, la part attribuable aux différentes étapes d'un système d'adduction d'eau potable dans la formation des THM est d'environ : 60 % pour la préchloration, 20 % pour l'usine et 20 % pour le réseau de distribution.

FIGURE 12

EFFET D'UNE FILIÈRE DE TRAITEMENT AVEC PRÉCHLORATION SUR LES CONCENTRATIONS DE TROIS FAMILLES DE SPC (THM, HAA, HAN) – CAS DE NANCY



Les concentrations négatives correspondent à une élimination des composés par la filière de traitement.

En conclusion, dans le cas d'une filière avec préchloration telle qu'elle est pratiquée à Nancy, les valeurs de THM sont plus élevées que pour des filières de traitement d'eau de surface sans préchloration et les concentrations peuvent dépasser la limite de qualité fixée pour l'eau de boisson à 100 µg/L. Ce constat, établi sur les données de THM, ne semble pas reproductible pour les deux autres familles mesurées (HAA, HAN) qui bénéficient d'un abattement efficace au niveau de la filière de traitement. L'évolution des concentrations entre le point de mise en distribution (sortie usine) et le robinet du consommateur est en revanche faible pour l'ensemble des SPC. Dans le cas des sites avec préchloration, les concentrations mesurées à la sortie de l'usine de traitement sont assez proches des niveaux d'exposition au robinet du consommateur.

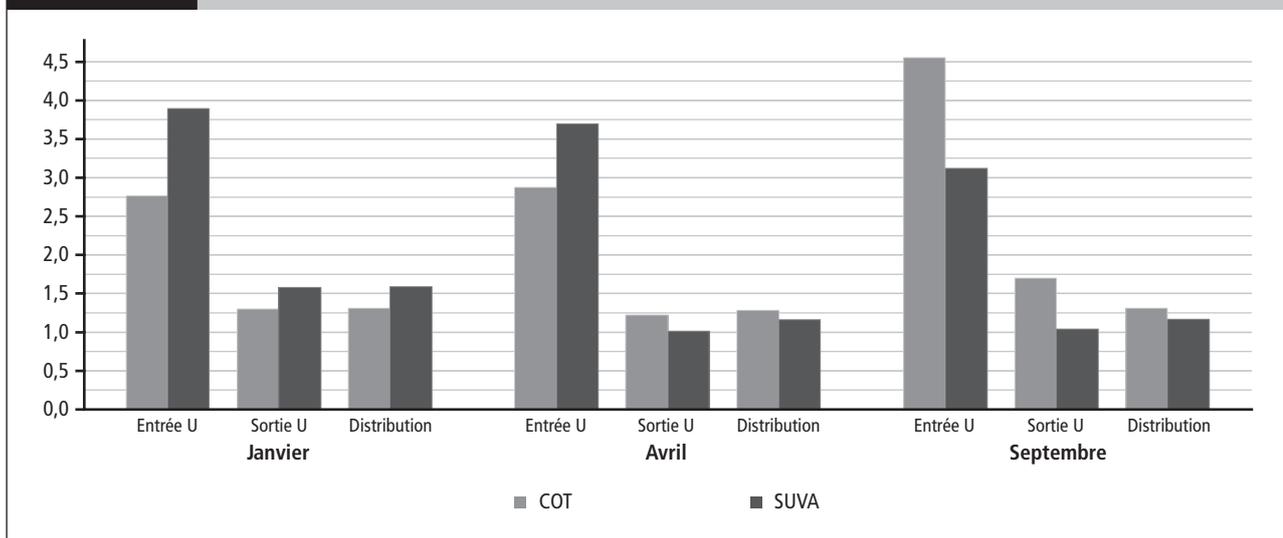
et dans le réseau de distribution (figure 13). Les valeurs moyennes pour le COT montrent une capacité d'abattement de la filière de Nancy de plus de 50% (passage d'environ 2,75 mg/L à l'entrée de l'usine à environ 1,25 mg/L à la sortie de l'usine). Le mois présentant les plus fortes valeurs en COT à l'entrée de l'usine correspond au mois présentant les plus fortes valeurs en THM (septembre). La comparaison des concentrations en COT et SPC à différentes périodes de l'année (figures 11 et 13) montre que pour ces paramètres, une filière de traitement avec préchloration est sensible aux variations de la qualité de l'eau brute. Cette sensibilité se traduit par une variabilité saisonnière sur les SPC. Nous verrons par la suite que les filières de traitement sans préchloration garantissent une plus grande stabilité des concentrations en SPC tout au long de l'année.

4.2.2.2 Évolution de la matière organique

Les indicateurs de la matière organique (COT et absorbance UV spécifique) ont été mesurés à l'entrée de l'usine, à la sortie de l'usine

FIGURE 13

VALEURS MOYENNES DU COT (MG/L) ET DU SUVA (L.MG⁻¹. M⁻¹) POUR LE SITE DE NANCY À TROIS SAISONS DIFFÉRENTES



Les résultats dans le réseau ont été déterminés en considérant la valeur moyenne de tous les points du réseau.

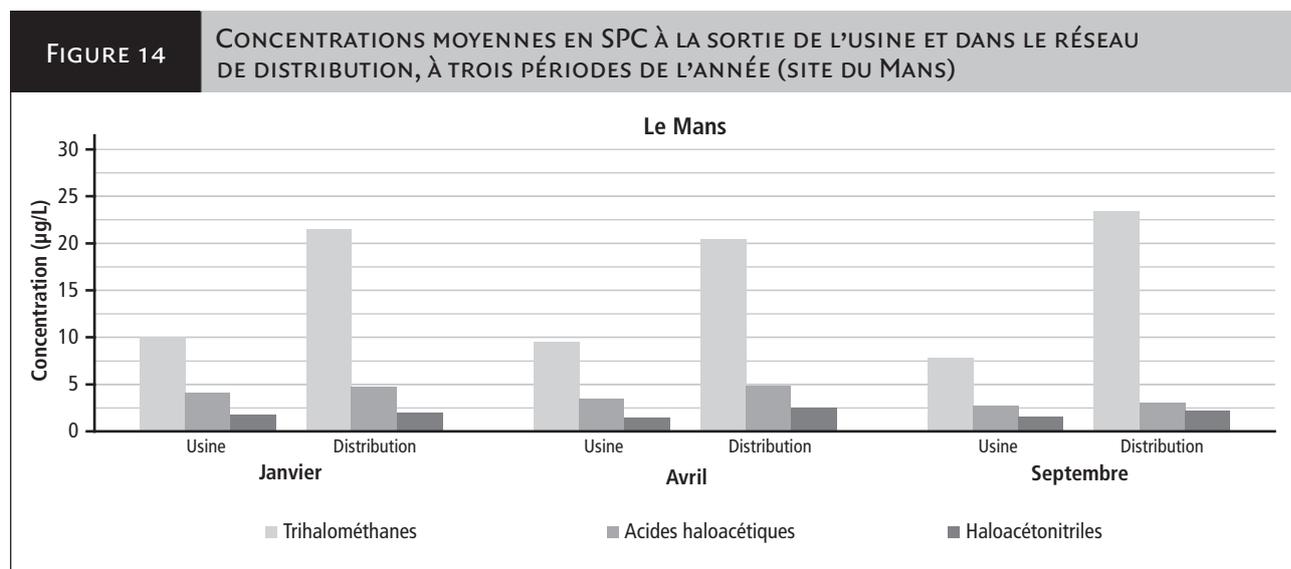
4.2.3 Filières sans préchloration

4.2.3.1 Variations spatiales et saisonnières des sous-produits de chloration

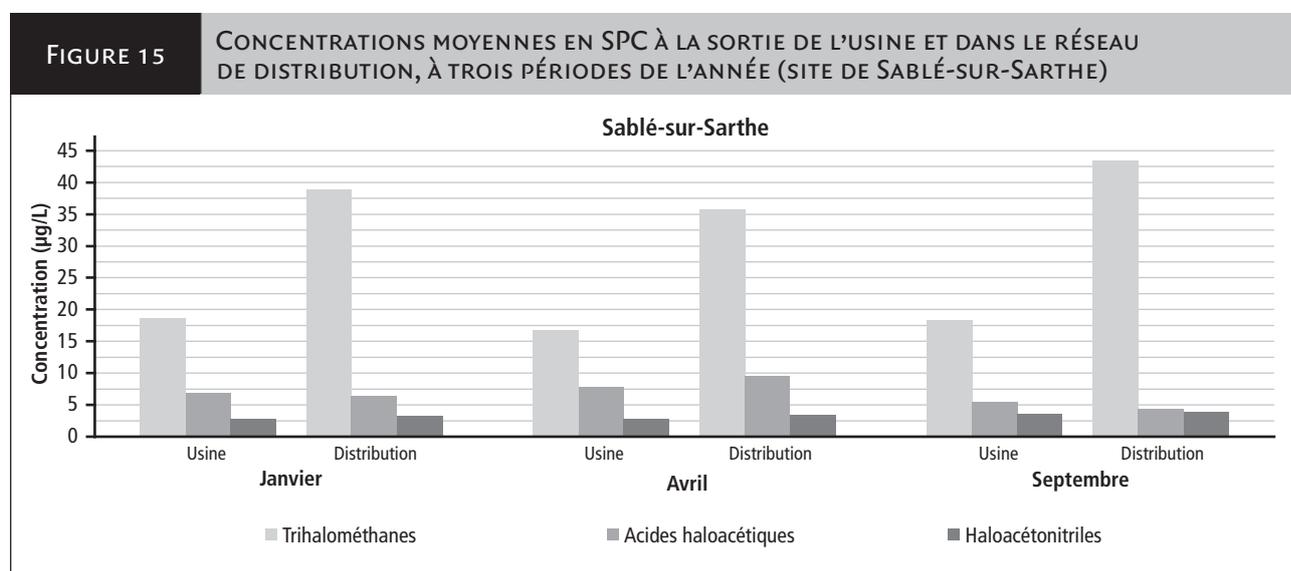
Les mesures réalisées révèlent une augmentation des concentrations en THM entre la sortie de l'usine et le réseau de distribution avec des facteurs multiplicatifs moyens allant de 1,4 pour Mervent à 3,3 pour Le Mans (tableau 12). À l'inverse, l'évolution des HAA est moins nette et les variations moyennes ne permettent pas de conclure à une augmentation ou une diminution des concentrations entre la sortie de l'usine et le réseau de distribution.

Quelles que soient les concentrations en THM à la sortie des usines de traitement, les concentrations augmentent dans le réseau de distribution et les valeurs plus élevées apparaissent lors des mesures de septembre (figures 14, 15 et 16). Le site de Mervent réalisant une chloration intermédiaire diffère des deux autres sites par une variabilité saisonnière plus marquée. Cette observation montre que la quantité de THM formée est d'autant plus sensible aux variations saisonnières que l'eau est chlorée à un niveau précoce de la filière de traitement (le cas extrême étant celui de Nancy détaillé dans le chapitre précédent).

TABLEAU 12	VARIATIONS MOYENNES ET EXTRÊMES (MINIMUM – MAXIMUM OBSERVÉS) DES CONCENTRATIONS EN THM ET HAA ENTRE LE POINT DE MISE EN DISTRIBUTION ET LES POINTS DU RÉSEAU DE DISTRIBUTION	
	Trihalométhanes	Acides haloacétiques
Le Mans	3,3 (1,1-5,7)	1,2 (0,5-2,3)
Sablé-sur-Sarthe	2,5 (1,1-4,6)	1,1 (0,4-3,4)
Mervent	1,4 (0,9-2,0)	0,5 (0,1-2,1)



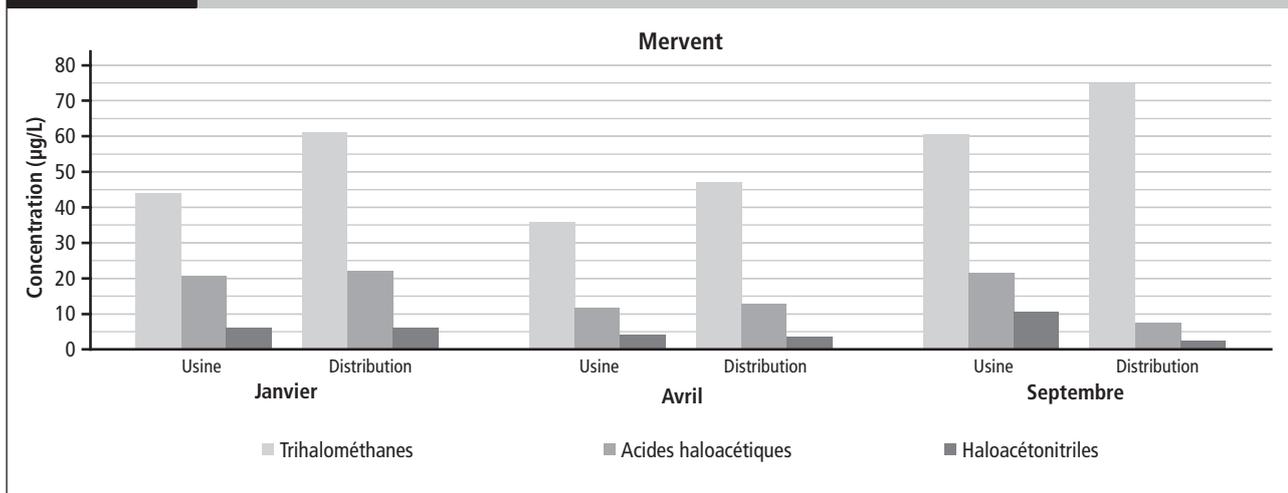
Les résultats dans le réseau ont été déterminés en considérant la valeur moyenne de tous les points du réseau.



Les résultats dans le réseau ont été déterminés en considérant la valeur moyenne de tous les points du réseau.

FIGURE 16

CONCENTRATIONS MOYENNES EN SPC À LA SORTIE DE L'USINE ET DANS LE RÉSEAU DE DISTRIBUTION, À TROIS PÉRIODES DE L'ANNÉE (SITE DU MERVENT)



Les résultats dans le réseau ont été déterminés en considérant la valeur moyenne de tous les points du réseau.

L'adaptation des conditions de traitement aux variations saisonnières de la source d'eau (utilisation de doses de chlore plus importantes à Mervent en septembre) se traduit par des niveaux de THM supérieurs en septembre. Dans ces conditions, l'effet de la dose de chlore injectée sur la formation des THM semble prévaloir sur l'effet du temps de contact chlore/eau dans l'usine (moins important en septembre à Mervent).

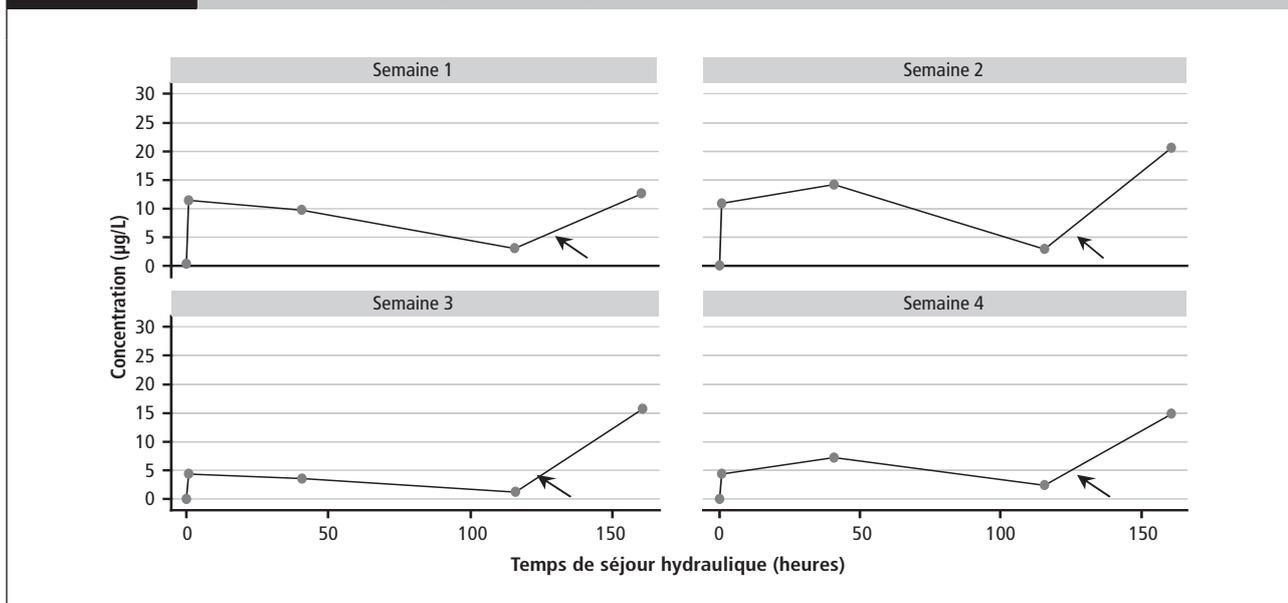
d'évolution n'est pas systématique et les variables mesurées dans cette étude semblent insuffisantes pour comprendre les mécanismes physico-chimiques à l'origine de ces variations. La prédiction de l'évolution des HAA dans le réseau de distribution nécessite de prendre en compte la biodégradabilité des HAA.

En regardant plus en détail l'évolution des HAA en fonction du temps de séjour hydraulique dans les réseaux, une augmentation apparaît dans les premières heures après la sortie de l'usine suivie par une diminution (figure 17). Ce phénomène a déjà été observé et expliqué par une biodégradabilité de certains HAA [68]. Néanmoins, ce type

Les mesures ont également mis en évidence un effet accélérateur des postes de rechloration sur les HAA (figure 17). L'effet cumulé de la biodégradabilité des HAA et des postes de rechloration explique l'évolution en forme de sinusoïde des HAA dans le réseau et donne une impression de stabilité dans le réseau sur la moyenne des concentrations.

FIGURE 17

ÉVOLUTION DES HAA EN FONCTION DU TEMPS DE SÉJOUR HYDRAULIQUE DANS UN RÉSEAU DE DISTRIBUTION AVEC UN POSTE DE RECHLORATION SIGNALÉ PAR LA FLÈCHE (SABLÉ-SUR-SARTHE, AVRIL 2006, SEMAINES 1 À 4)



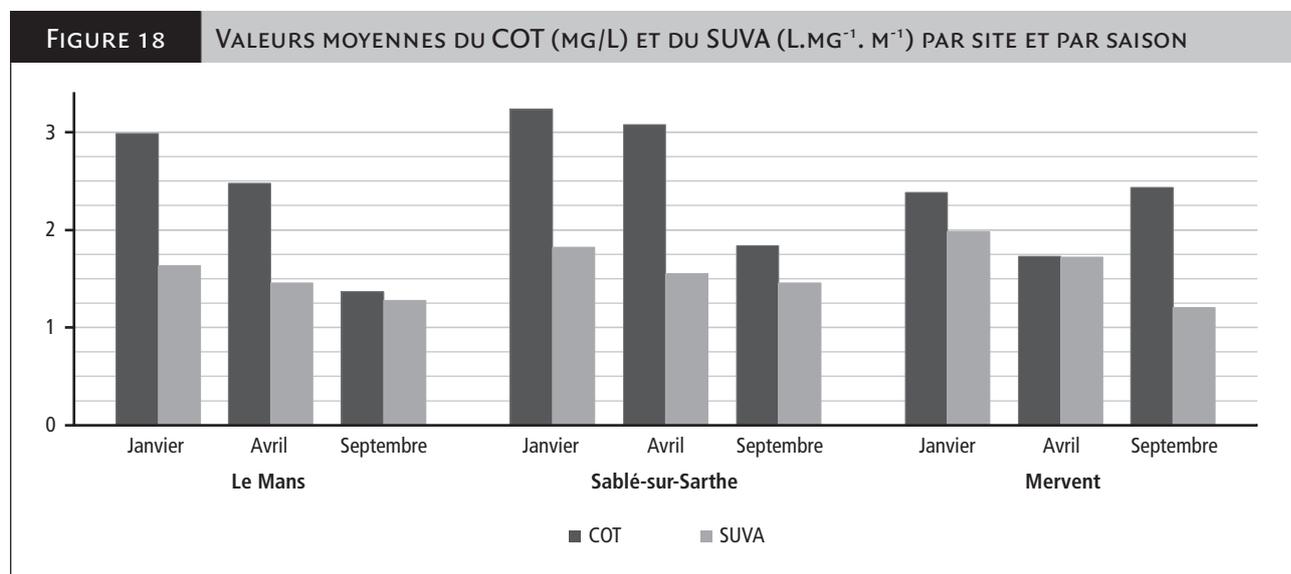
Des représentations détaillées des concentrations en SPC en fonction du temps de séjour hydraulique pour l'ensemble des sites figurent en annexes 9, 10 et 11.

4.2.3.2 Évolution de la matière organique

L'absorbance spécifique (SUVA) présente une tendance saisonnière décroissante de janvier à septembre (figure 18). Celle-ci s'observe également sur le carbone organique total (COT) mais de façon moins régulière. L'écart des valeurs de COT entre avril et septembre pour Le Mans et Sablé-sur-Sarthe n'entraîne pas un écart du même ordre sur le SUVA. La matière organique de l'eau traitée semble moins riche en composés réactifs vis-à-vis du chlore (diminution de l'absorbance

UV à 254 nm). Cette hypothèse pourrait expliquer les valeurs plus faibles en HAA pour le mois de septembre sur ces deux sites (figures 14 et 15).

En revanche, les concentrations en THM les plus élevées dans le réseau de distribution sont observées en septembre. Il en résulte que la réactivité de matière organique à la sortie de l'usine est inversement corrélée à l'évolution des THM dans les réseaux d'eau.



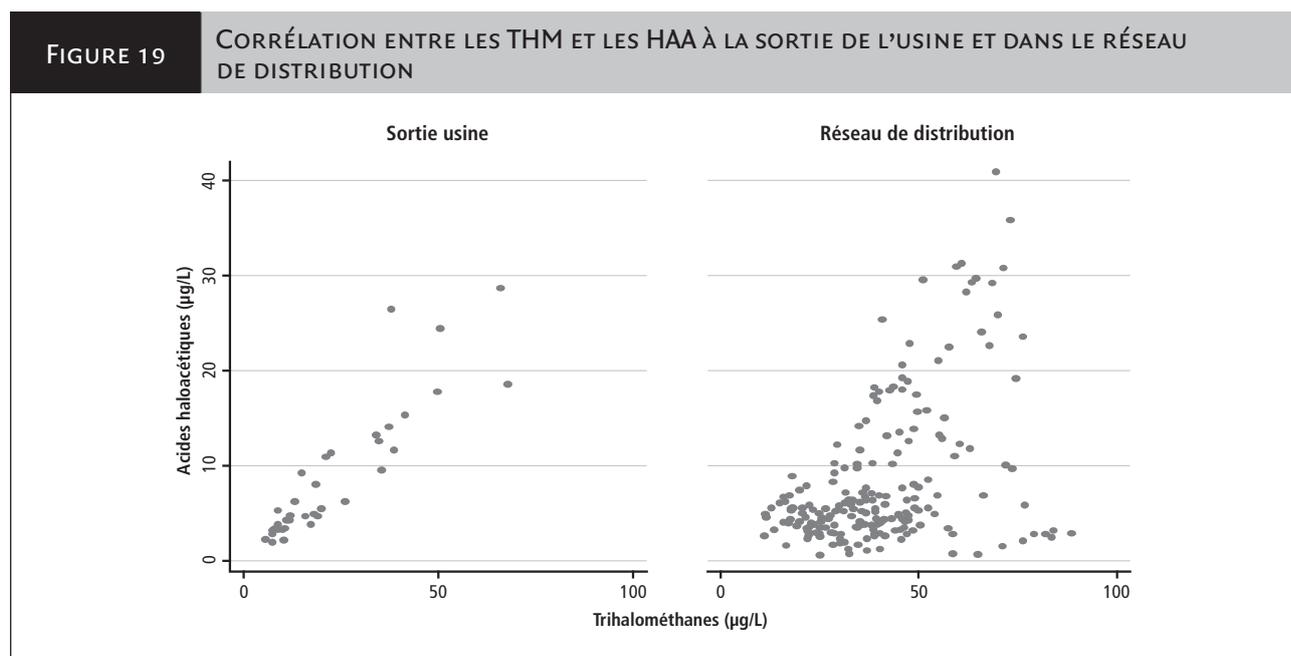
4.2.4 Études des corrélations

Des recherches de corrélations ont été effectuées dans le but :

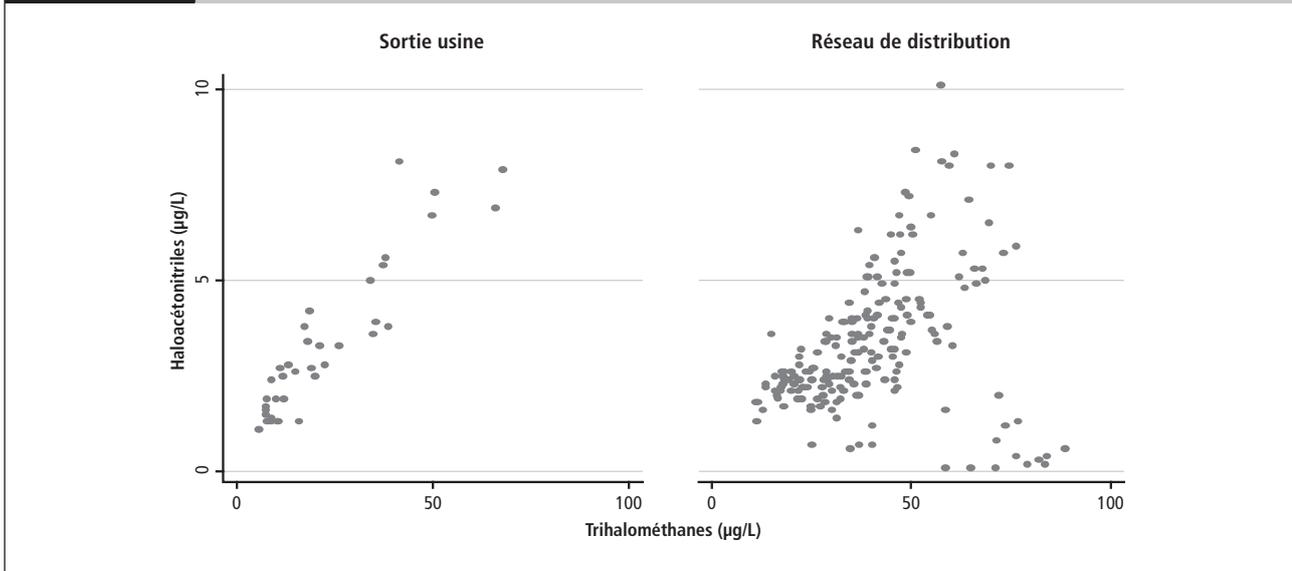
- de quantifier les relations entre les THM, les HAA et les HAN à la sortie des usines de traitement et dans le réseau de distribution (figures 19 à 21);

- d'estimer les capacités de chaque famille de SPC mesurées à prédire les concentrations au robinet du consommateur à partir des données sortie usine (figures 22 à 24).

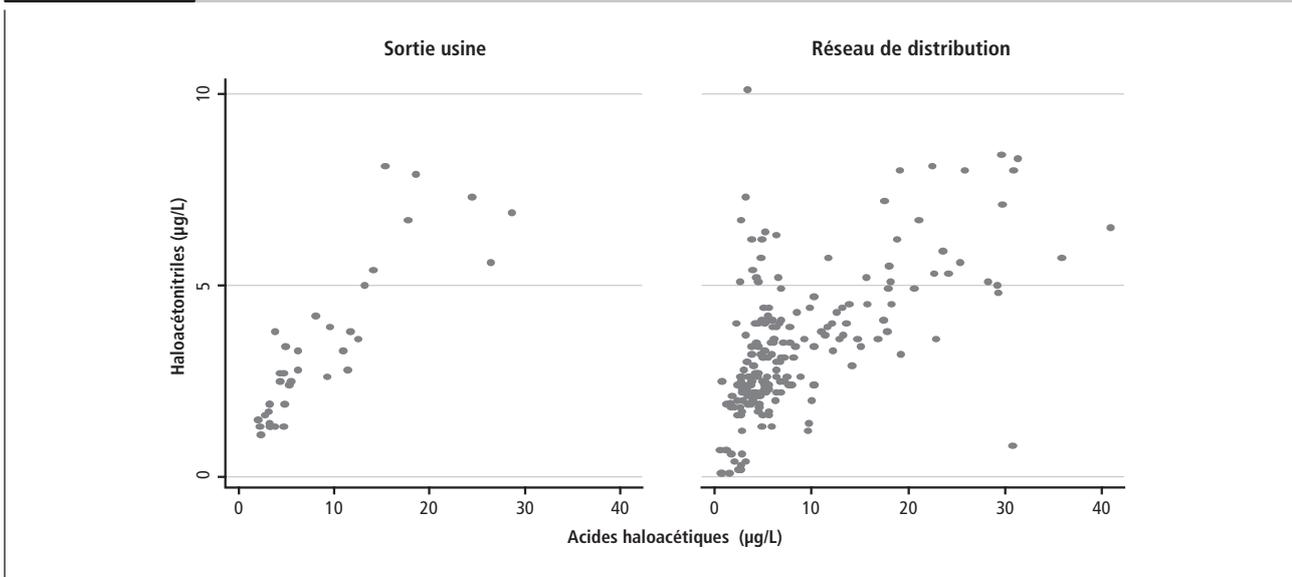
Les données de l'ensemble des saisons pour les trois sites sans préchloration ont été utilisées pour ces analyses de corrélation.



Données des trois sites, toutes saisons confondues.

FIGURE 20**CORRÉLATION ENTRE LES THM ET LES HAN À LA SORTIE DE L'USINE ET DANS LE RÉSEAU DE DISTRIBUTION**

Données des trois sites, toutes saisons confondues.

FIGURE 21**CORRÉLATION ENTRE LES HAA ET LES HAN À LA SORTIE DE L'USINE ET DANS LE RÉSEAU DE DISTRIBUTION**

Données des trois sites, toutes saisons confondues.

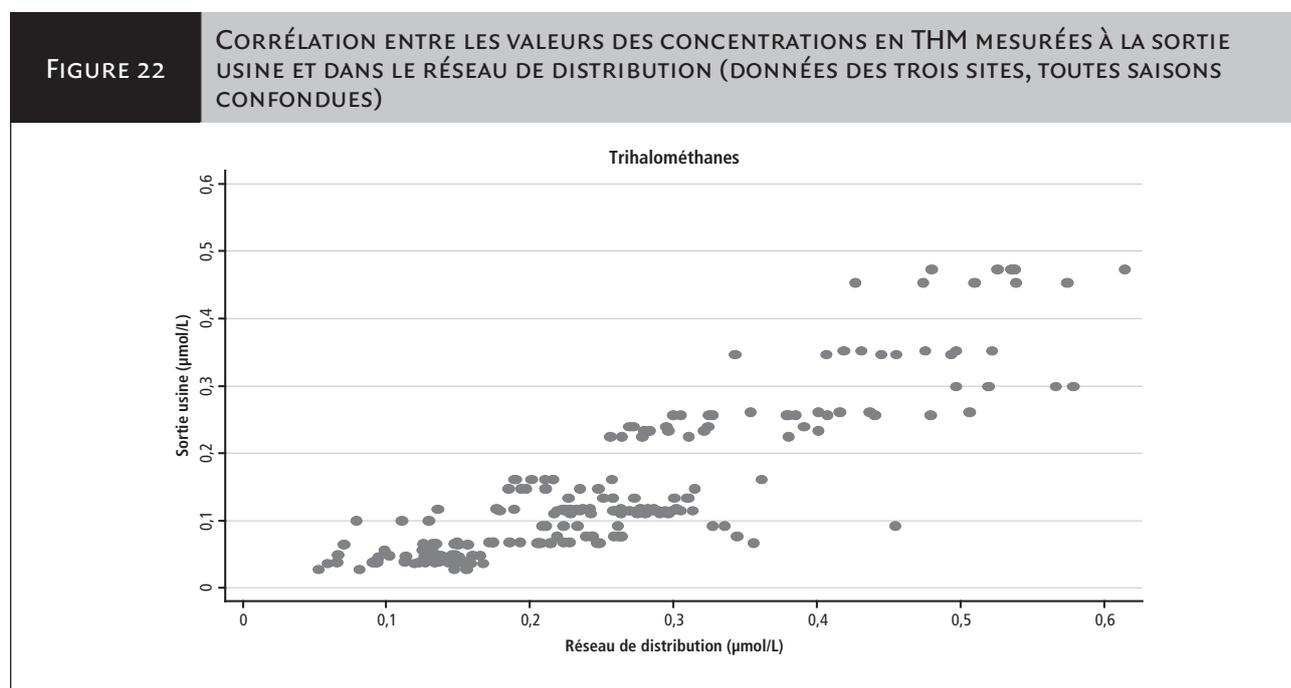
Les trois figures précédentes montrent que pour les sites sans préchloration, les THM, les HAA et les HAN sont bien corrélés entre eux à la sortie de l'usine (graphique de gauche sur les figures) et dans le réseau de distribution (graphique de droite sur les figures). Il apparaît néanmoins que les corrélations entre les familles de SPC est moins bonne au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'usine de traitement, et

que la corrélation entre les HAA et les HAN demeure supérieure dans les réseaux de distribution comparativement aux corrélations THM/HAA et THM/HAN (tableau 13). Ces observations sont cohérentes avec les études publiées qui mettaient en évidence une diminution des HAA dans les réseaux de distribution alors que les THM augmentent.

TABLEAU 13		RÉSULTATS DES TESTS DES RANGS DE SPEARMAN		
		Sortie usine	Réseau de distribution	Tous points
THM/HAA	N	38	207	245
	Coeff spearman	0,93	0,34	0,38
	p-value	<0,001	<0,001	<0,001
THM/HAN	N	38	207	245
	Coeff spearman	0,89	0,43	0,48
	p-value	<0,001	<0,001	<0,001
HAA/HAN	N	38	207	245
	Coeff spearman	0,88	0,6	0,66
	p-value	<0,001	<0,001	<0,001

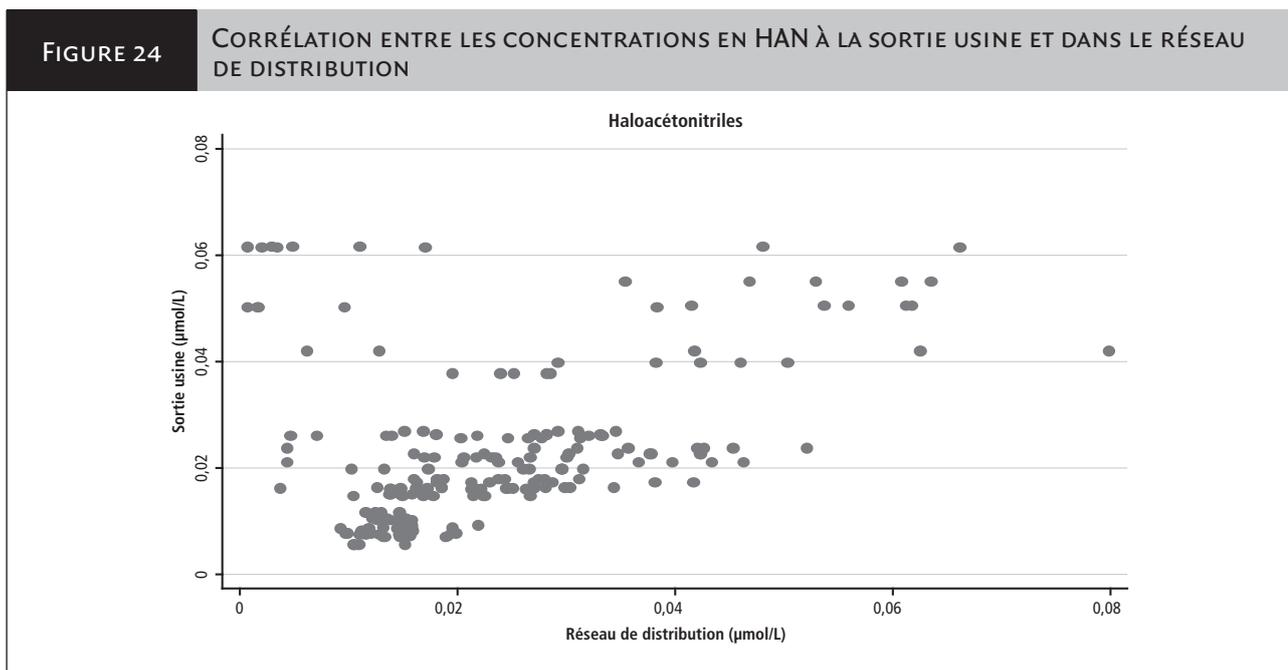
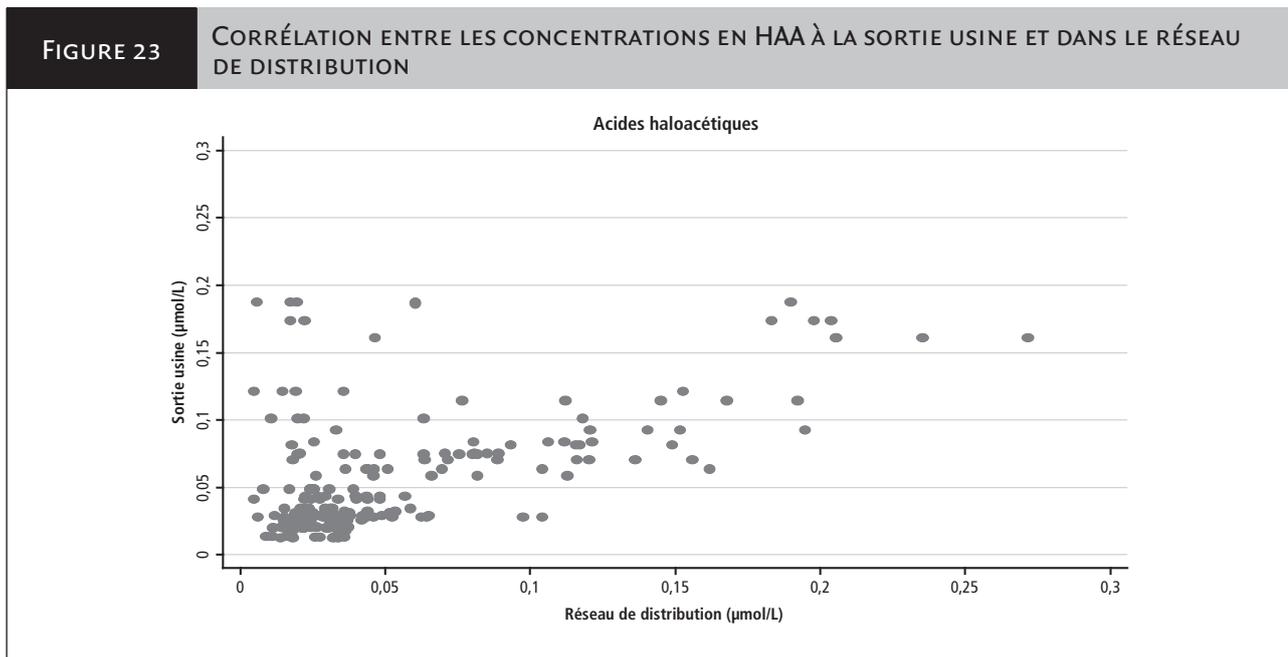
Pour chaque famille de SPC, les corrélations entre les concentrations sortie usine et dans le réseau de distribution mettent en évidence des différences entre les familles (figures 22 à 24). On remarque ainsi que les concentrations en THM sortie usine sont bien corrélées aux

concentrations en THM dans le réseau (coefficient de spearman = 0,84 ; $p < 0,001$). Ces observations confortent le choix d'utiliser la variable "THM sortie usine" dans le modèle prédictif de l'évolution des concentrations en THM dans le réseau.



Pour les HAA (figure 23) et les HAN (figure 24), la corrélation entre les concentrations à la sortie de l'usine et dans le réseau de distribution est moins bonne (coefficients de spearman respectifs : 0,45 et 0,42),

bien que significative ($p < 0,001$). La comparaison des niveaux de HAA et HAN à la sortie de l'usine et dans le réseau de distribution suggère une tendance à la diminution des concentrations.



4.3 MODÈLE PRÉDICTIF DES CONCENTRATIONS EN TRIHALOMÉTHANES DANS LE RÉSEAU DE DISTRIBUTION D'EAU

le chlore résiduel à la sortie de l'usine (Cl_2), la concentration en THM sortie usine (THM_0), l'avancement de la réaction à la sortie de l'usine (a). Les variables explicatives Br_0 , pH_0 et la saison n'étaient pas significatifs et ont été exclus du modèle final. Un modèle construit avec des séries appariées de concentrations en THM (N=165) a donné les résultats statistiques présentés dans le tableau 14.

4.3.1 Écriture du modèle

Sur les neuf variables explicatives testées dans le modèle, cinq étaient statistiquement significatives ($p < 0,05$) : le temps de séjour hydraulique depuis la sortie de l'usine (TSH), l'absorbance UV spécifique ($SUVA_0$),

OBSERVATIONS		PARAMÈTRES		R ²	F	P	
165		7		0,89	203,6	<0,001	
Variables explicatives	Coefficient	ET	t	P>t	IC 95%		
THM ₀	0,38	0,024	16,18	<0,001	0,34	0,43	
TSH	0,20	0,025	8,11	<0,001	0,15	0,25	
a	-0,09	0,027	-3,35	0,001	-0,14	-0,04	
Cl ₂	0,09	0,024	3,64	<0,001	0,04	0,14	
SUVA ₀	-0,50	0,086	-5,76	<0,001	-0,67	-0,33	
RCPi×SUVA ₀	0,26	0,062	4,23	<0,001	0,14	0,38	
Constante	-1,28	0,135	-9,48	<0,001	-1,54	-1,01	

L'ensemble des variables du modèle explique près de 90 % de la variance des concentrations en THM dans le réseau de distribution. Les variables "THM₀" (concentration en THM sortie usine) et "TSH" (temps de séjour hydraulique entre la sortie de l'usine et un point du réseau de distribution) expliquent à elles deux la majorité de la variance (63 %), avec une influence prédominante de "THM₀". La concentration en chlore libre sortie usine, "Cl₂", ainsi que le reste des variables, ont une faible contribution individuelle à la variance (de l'ordre de 1 %).

Avec: $[THM_i]$ = concentration en THM en un point du réseau (en $\mu\text{mol/L}$);

$[THM_0]$ = concentration en THM à la sortie de l'usine (en $\mu\text{mol/L}$);

$a = [(chlore\ résiduel\ sortie\ usine - chlore\ injecté)/temps\ de\ contact] \times température\ sortie\ usine$ (en $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{°C}$);

TSH = temps de séjour hydraulique entre la sortie de l'usine et le point du réseau (en heures);

Cl₂ = chlore résiduel à la sortie de l'usine (en mg/L);

SUVA₀ = absorbance UV 254nm/COT (en $\text{m}^{-1}.\text{mg}^{-1}.\text{L}$).

Le modèle établi se traduit par les équations mathématiques suivantes:

- pour un point du réseau sans poste de chloration amont

$$[THM_i] = 0,29 \times (THM_0)^{0,38} \times (a)^{-0,09} \times (TSH)^{0,20} \times (Cl_2)^{0,09} \times (SUVA_0)^{-0,50}$$

- pour un point du réseau à l'aval d'un poste de chloration

$$[THM_i] = 0,29 \times (THM_0)^{0,38} \times (a)^{-0,09} \times (TSH)^{0,20} \times (Cl_2)^{0,09} \times (SUVA_0)^{-0,24}$$

4.3.2 Études des résidus

Les résidus du modèle log-log ci-dessus ont une distribution normale centrée réduite (figures 25 et 26). Moins de 2 % des points apparaissent mal ajustés par le modèle (trois points dont la différence entre la valeur observée et prédite est supérieure à 0,5 sur la figure 27); ces points correspondent à des mesures éloignées de la tendance générale.

FIGURE 25

HISTOGRAMME DE FRÉQUENCE DES RÉSIDUS DU MODÈLE

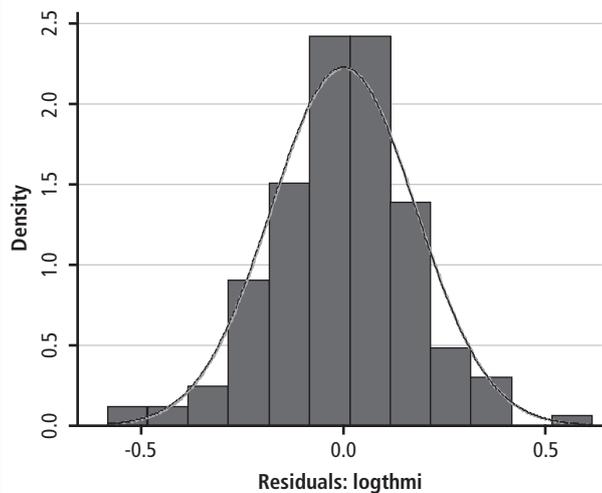


FIGURE 26

POSITIONNEMENT DES RÉSIDUS DU MODÈLE PAR RAPPORT À LA REPRÉSENTATION D'UNE LOI NORMALE CENTRÉE RÉDUITE

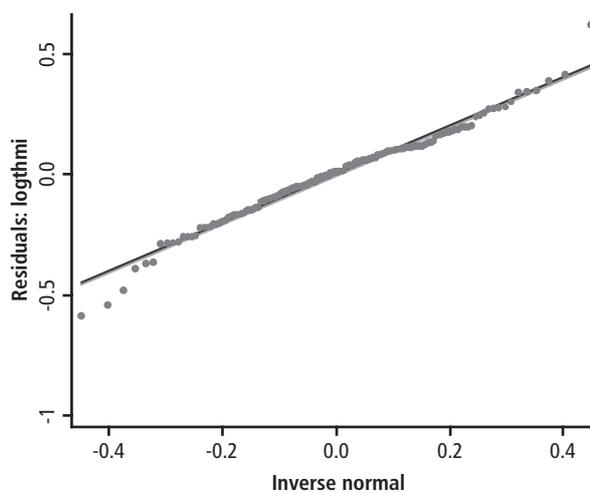
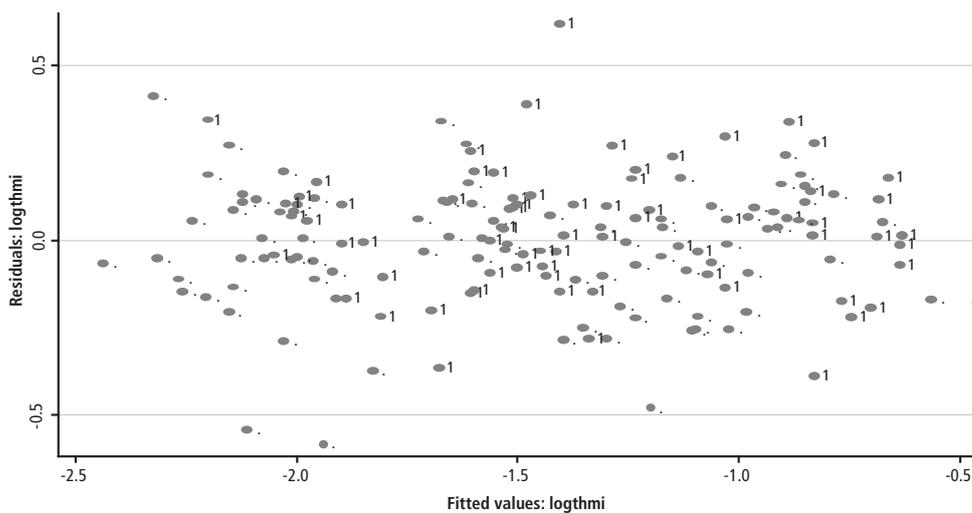


FIGURE 27

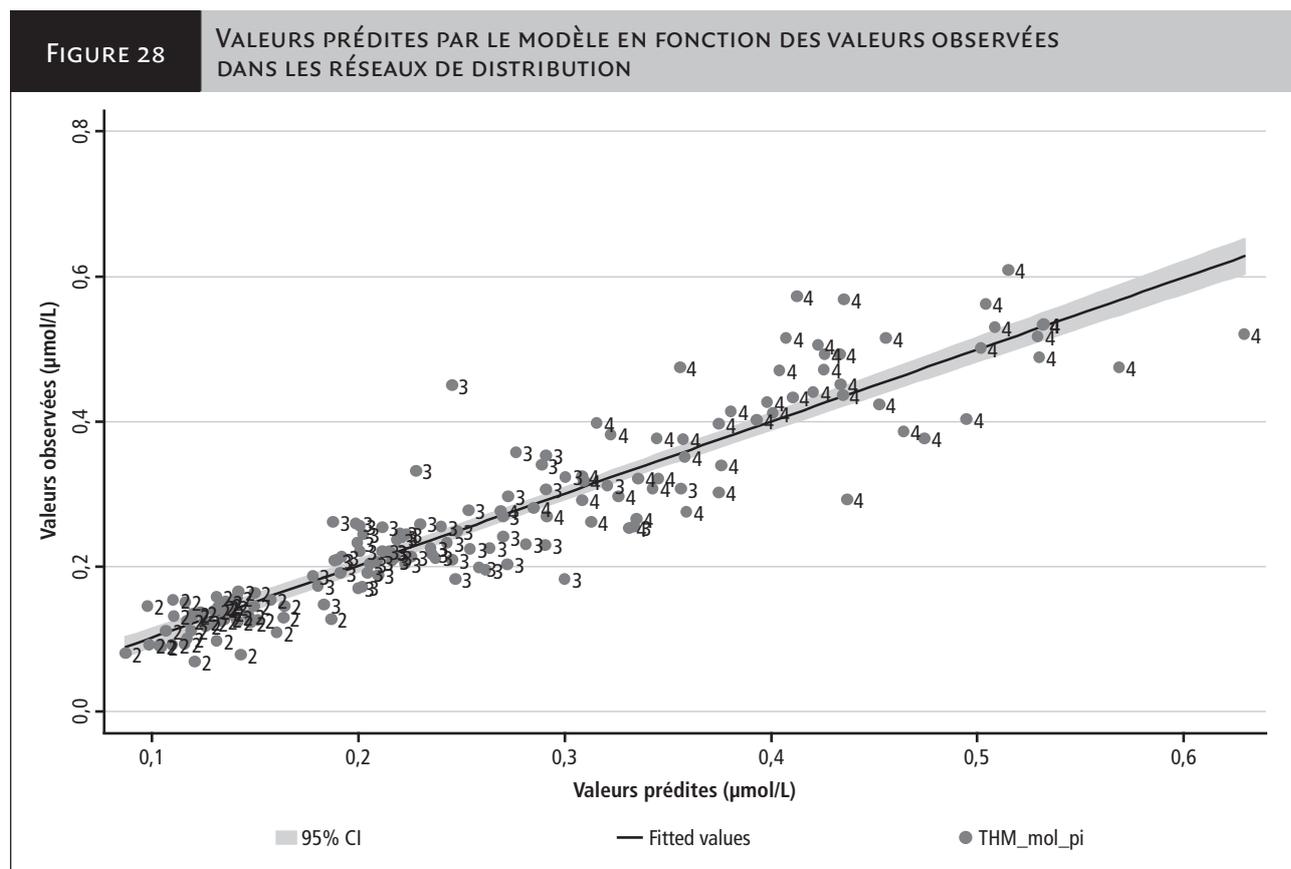
DISPERSION DES VALEURS DE RÉSIDUS EN FONCTION DES VALEURS EN THM PRÉDITES



Les points notés (1) correspondent aux points de prélèvement avec un poste de rechloration amont.

4.3.3 Représentation des valeurs mesurées et des valeurs prédites

La figure 28 présente les résultats de modélisation pour l'ensemble des trois sites d'étude.



Les indicateurs attachés aux points permettent d'identifier les sites correspondants (2 = Le Mans; 3 = Sablé-sur-Sarthe; 4 = Mervent).

Les figures 29 à 31 représentent les valeurs observées et les valeurs prédites par site, par point de prélèvement et par semaine.

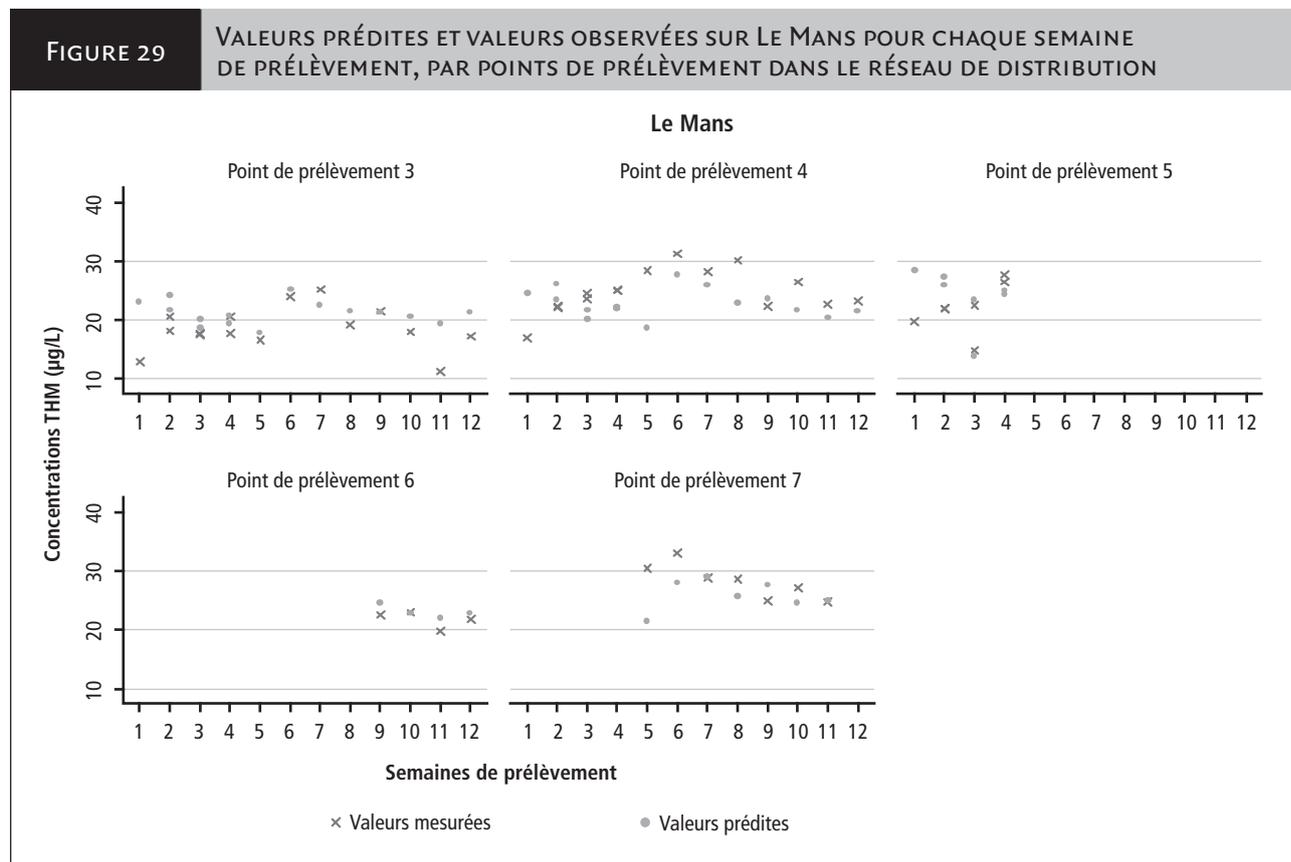


FIGURE 30

VALEURS PRÉDITES ET VALEURS OBSERVÉES SUR SABLÉ-SUR-SARTHE POUR CHAQUE SEMAINE DE PRÉLÈVEMENT, PAR POINTS DE PRÉLÈVEMENT DANS LE RÉSEAU DE DISTRIBUTION

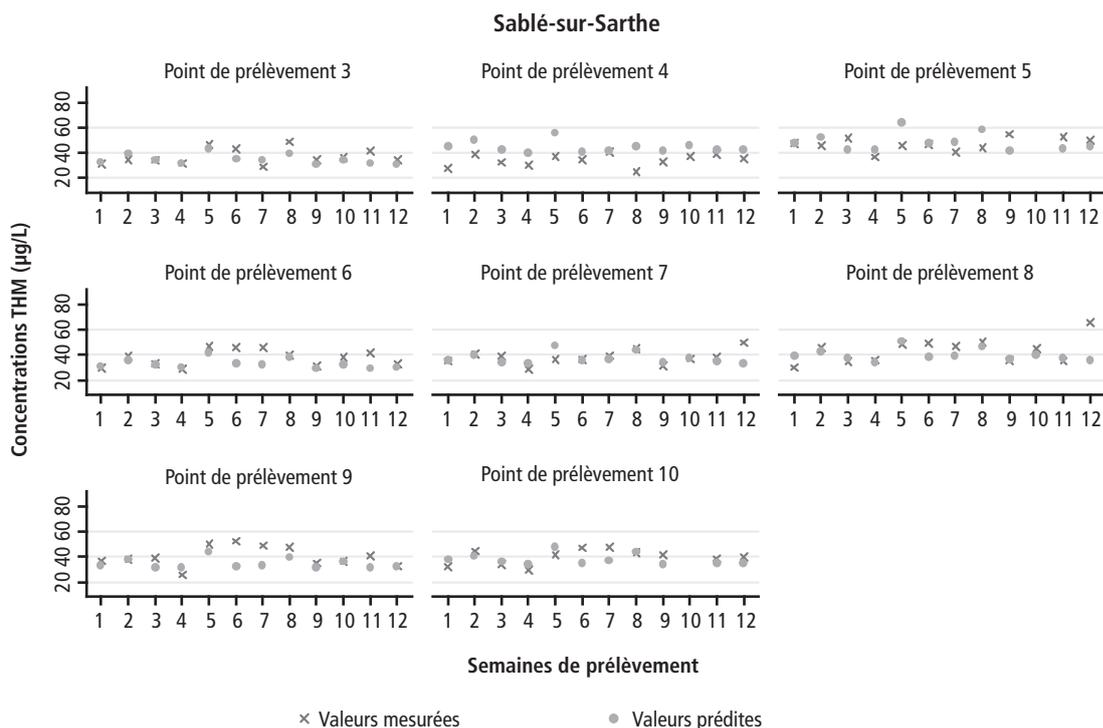
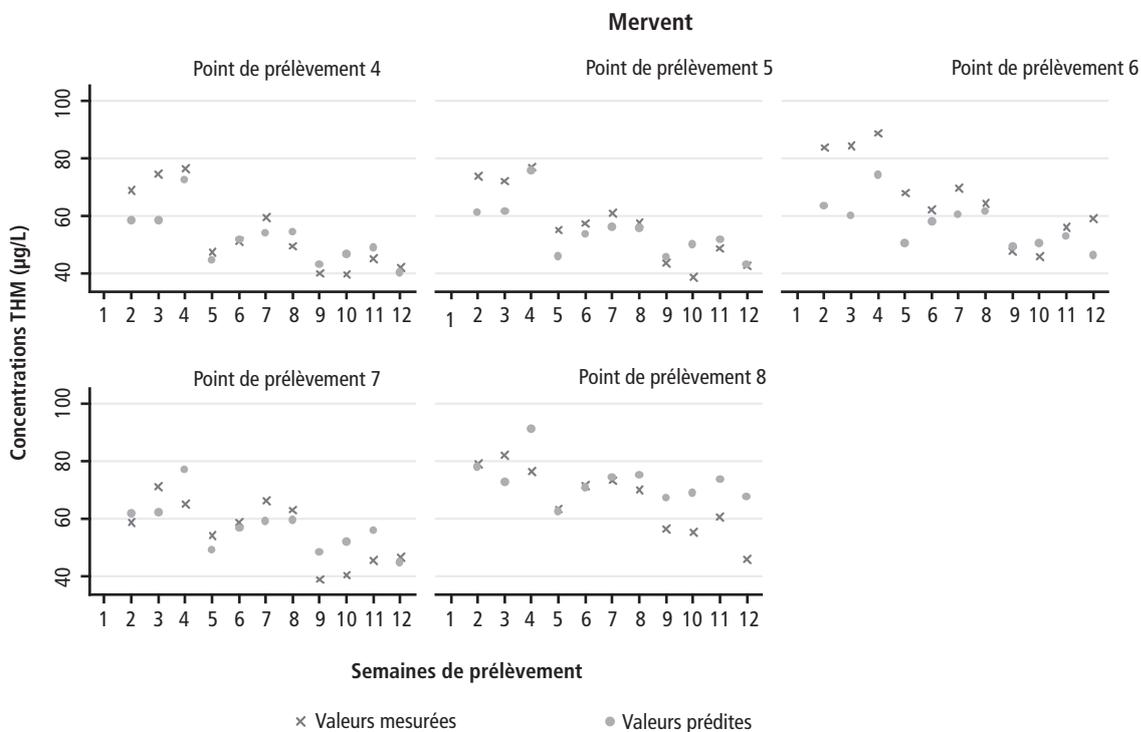


FIGURE 31

VALEURS PRÉDITES ET VALEURS OBSERVÉES SUR MERVENT POUR CHAQUE SEMAINE DE PRÉLÈVEMENT, PAR POINTS DE PRÉLÈVEMENT DANS LE RÉSEAU DE DISTRIBUTION



D'une manière générale, le modèle produit des séries plus lissées que les séries obtenues par la mesure. Les points du réseau soumis à d'importantes variations des concentrations en THM d'une semaine sur l'autre ne bénéficieront pas d'une prédiction très précise (cas des portions de réseau aux alentours des postes de chloration).

5. Discussion

La discussion porte successivement sur l'enjeu de santé publique, l'interprétation du modèle établi pour les THM, ses conditions d'application, et enfin les recommandations proposées pour la recherche et la gestion des risques liés aux SPC.

5.1 ENJEU DE SANTÉ PUBLIQUE : AMÉLIORER LA CONNAISSANCE ET LA SURVEILLANCE DE L'EXPOSITION AUX SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

Les effets cancérigènes associés à une exposition aux SPC ont été largement documentés dans les études épidémiologiques ; il s'agit essentiellement de cancer de la vessie chez l'homme et de cancer colorectal chez l'homme [5,8,9]. Néanmoins, la relation dose-effet et plus encore la relation causale entre les THM et les effets cancérigènes observés chez l'homme restent à ce jour non établies selon les critères de Hill couramment utilisés en épidémiologie [86] (tableau 15).

TABLEAU 15		ANALYSE DES CRITÈRES DE CAUSALITÉ DÉFINIS PAR HILL POUR L'ASSOCIATION THM – EFFETS CANCÉRIGÈNES AU TRAVERS LES ÉTUDES ÉPIDÉMIOLOGIQUES [4;8;9;87-91]	
Critère d'association selon B. Hill	Signification	Établi pour l'association THM/cancers	Commentaires
Force de l'association	Niveau de la mesure d'association (OR ou RR) : la borne inférieure de l'IC 95 % doit être > 1 pour conclure à une association positive	Oui	Associations positives essentiellement chez les hommes
Reproductibilité	Réplication de l'observation de l'association considérée entre facteur d'exposition et maladie dans plusieurs études	Partielle	Suivant le type de cancer : oui pour le cancer de la vessie, non pour les autres
Spécificité	L'effet observé est spécifique d'une exposition. Ils ne peuvent être causés par d'autres expositions	Non	Coexistence de nombreux composés toxiques parmi les SPC, dont les THM
Temporalité	Cohérence entre les délais d'apparition d'une maladie et la période d'exposition considérée	Oui	Difficulté de construire l'historique de l'exposition en l'absence de données quantitatives
Cohérence	Observation d'effets similaires dans des études toxicologiques ou de cancérogénicité	Partielle	Effet sanitaire identique (cancer), mais organes cibles différents chez les hommes et les animaux
Relation dose-effet	Présence d'une relation monotone entre le niveau d'exposition et le risque de développer la maladie. La réponse augmente avec la dose d'exposition	Non	La coexistence de nombreux SPC toxiques brouille la relation THM/cancer, incertitude de la mesure de l'exposition

OR : odds ratio ; RR : risque relatif ; IC : intervalle de confiance.

Les résultats des études concernant les effets des SPC sur la reproduction et le développement de l'enfant ont mis en évidence peu d'associations positives [10-12;92]. Compte tenu des incertitudes liées à la mesure de l'exposition, les résultats des études épidémiologiques qui ont mis en évidence un risque relatif significatif de cancer de la vessie chez l'homme pour des concentrations en THM dès 50 µg/L [9;93;94] ne peuvent remettre en cause la limite de qualité de 100 µg/L pour cette famille de composés.

Les différences observées entre les études s'expliquent en partie par les erreurs de classement liées à la mesure de l'exposition. Dans les premières études sur les cancers, l'exposition était estimée de façon sommaire (eau de surface vs eau souterraine, ou eau chlorée

vs eau non chlorée) [5,95]. L'avancée des connaissances a permis de quantifier plus précisément l'exposition dans les études récentes : prise en compte des concentrations en THM, voire de leur évolution dans les réseaux d'eau ; intégration des différentes voies d'absorption et sources d'exposition [9;96-99]. Parmi les facteurs intervenant dans les scénarios d'exposition, la connaissance partielle des concentrations en SPC dans les réseaux d'eau pour des périodes passées contribue fortement aux erreurs de mesure de l'exposition. Cette reconstitution nécessite en effet de prendre en compte l'histoire des systèmes d'adduction en eau potable, ainsi que des données d'exploitation pour estimer les niveaux de SPC. Ces estimations sont d'autant plus difficiles et erronées lorsqu'il faut remonter plusieurs dizaines d'années en arrière, comme dans le cas des études sur les cancers. De plus, quel que soit

l'effet sanitaire considéré, cancérigène ou reprotoxique, la mesure de l'exposition est rendue complexe par les nombreux composés présents (les THM ne sont pas les seuls SPC toxiques), leur évolution dans les réseaux d'eau, les voies d'exposition (orale, respiratoire, cutanée) et les sources d'exposition (l'eau du robinet, la fréquentation des piscines, l'inhalation d'air intérieur...). Les résultats de notre étude montrent la nécessité de prendre en compte l'évolution des THM dans les réseaux d'eau pour estimer plus précisément l'exposition de la population.

L'identification précoce des THM parmi les SPC (1974) en fait la famille la plus connue. L'abondance des données dans les réseaux d'eau pour cette famille de SPC et leur toxicité avérée a conduit les épidémiologistes à les utiliser comme traceur des SPC. Le manque de données environnementales pour d'autres SPC, en particulier les HAA, n'a pas encore permis d'étudier précisément le lien entre cette famille de SPC et les effets cancérigènes ; quelques études sur les effets

reprotoxiques sont en revanche disponibles. Par ailleurs, la toxicité de certains HAA a été prouvée chez les animaux, et les organismes de références les ont classés comme possiblement cancérigènes (IARC, US-EPA, tableau 1 p.6). Ce constat pose la question de la représentativité du traceur THM vis-à-vis d'autres familles de SPC, à l'exemple des HAA, dont la toxicité a été établie au même titre que pour les THM. Comme cela a déjà été observé dans d'autres pays, les résultats de notre étude mettent en évidence une bonne corrélation entre les THM et les HAA au niveau de l'usine (point de mise en distribution). Par la suite, l'évolution différente de ces deux familles dans les réseaux d'eau explique la diminution de la corrélation au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'usine et que l'on se rapproche du consommateur. Cette étude documente également l'évolution de plusieurs familles de SPC dans les réseaux d'eau potable en France. Nos données montrent enfin l'effet du point d'injection de chlore sur les niveaux et les variations spatio-temporelles des THM (tableau 16).

TABLEAU 16 EFFET DU POINT D'INJECTION DE CHLORE SUR LA FORMATION ET LES VARIATIONS DES THM

	Niveau THM (sortie usine)	Variations spatiales	Variations saisonnières
Préchloration ^a	Elevé	Faible	Importantes
Interchloration ^b	Moyen	Moyenne	Moyennes
Postchloration ^c	Faible	Forte	Faibles

^a Nancy avec une préchloration suivie d'un temps de contact important (10h); ^b Mervent; ^c Le Mans et Sablé-sur-Sarthe.

En conclusion, l'amélioration de la surveillance des risques sanitaires liés aux SPC dans les réseaux d'eau potable passe par un meilleur suivi de l'exposition de la population. L'introduction dans la réglementation de composés présents dans les réseaux d'eau et pour lesquels la toxicité est avérée (cas des HAA) viendrait compléter utilement la surveillance actuelle concernant les THM. Parallèlement, l'efficacité du système de surveillance environnementale pourrait être renforcée par la prise en compte de l'évolution des concentrations des SPC réglementés dans les réseaux de distribution. Ce dernier point est en phase avec le déploiement des *Water Safety Plans* promulgués par l'OMS et dans la droite ligne des évolutions réglementaires opérées aux États-Unis et au Canada. Le contrôle et la surveillance de la matière organique (COT), indicatrice des précurseurs de l'ensemble des SPC, contribue également à améliorer la maîtrise des risques liés aux SPC.

5.2 À PROPOS DU MODÈLE

5.2.1 Interprétation et incertitudes du modèle

Selon le modèle établi, les variations des concentrations en THM dans le réseau de distribution s'expliquent en majorité par la concentration en THM sortie usine et le temps de séjour hydraulique (environ 60% pour ces deux variables), l'absorbance UV spécifique et le chlore libre sortie usine viennent ensuite. Ces résultats sont en accord avec les études publiées et l'expertise.

La variation de la concentration en THM dans le réseau de distribution est inversement proportionnelle à la variable "a". Considérant que celle-ci représente l'état d'avancement de la réaction au point de mise en distribution, et que la formation des THM est très rapide dans l'usine de traitement et plus lente ensuite dans le réseau ; plus

la réaction de formation des THM est avancée à la sortie de l'usine, moins l'augmentation des THM dans le réseau de distribution sera importante. Le sens de la relation entre la variable "SUVA₀" et la variation des THM dans le réseau suit la même logique, avec "SUVA₀" qui caractérise la réactivité de la matière organique vis-à-vis du chlore au niveau de l'usine. La formation des THM sera plus rapide dans une eau riche en matière organique réactive (composés avec des cycles aromatiques) que dans une eau contenant de la matière organique peu réactive. Par conséquent, plus le SUVA₀ est élevé, plus la réaction de formation des THM est avancée à la sortie de l'usine et moins l'évolution sera importante dans le réseau de distribution.

L'interaction entre la rechloration et l'absorbance UV spécifique, "RCPi×SUVA₀", est significative et modifie la valeur du coefficient associé à la variable "SUVA₀". Le signe de cette variable d'interaction, contraire à la variable "SUVA₀", met en évidence un effet positif de la rechloration sur les variations des concentrations en THM. Cette observation corrobore les résultats d'études expérimentales publiées [69]. Néanmoins, la non prise en compte de cette interaction dans le modèle modifie peu la variance expliquée globale (R²=0,87 sans interaction vs 0,89 avec interaction). Le choix de conserver la variable d'interaction dans le modèle va à l'encontre du principe de parcimonie, au profit de la réalité des phénomènes physico-chimiques observés sur le terrain et en laboratoire. Une des raisons pour expliquer la faible différence entre le modèle avec interaction et le modèle sans interaction tient à la caractérisation approximative de la rechloration, "RCPi". En effet, la prise en compte des postes de rechloration d'une façon qualitative, codage 0/1 de la variable "RCPi", permet de caractériser l'effet accélérateur des rechloration sur la cinétique de formation des THM sans pouvoir le quantifier précisément. La connaissance des doses de chlore injectées au niveau des postes de rechloration et leur intégration dans le modèle auraient sans doute permis d'aboutir à une meilleure valeur explicative du modèle. Malheureusement, ces

données sont rarement disponibles, bien qu'indispensables pour progresser dans la connaissance de l'impact de la rechloration sur les variations des THM et des SPC plus généralement.

La qualité de certaines données ainsi que l'absence de certains paramètres peuvent être à l'origine d'incertitudes (tableau 17). Au niveau de l'usine, la dose de chlore injectée est souvent asservie à la dose de chlore libre mesurée à la sortie de l'usine. Lorsque l'hypochlorite de sodium est utilisée (cas du Mans et de Sablé-sur-Sarthe avec un titre de 150 g/L), le titre de la solution mère diminue en fonction du temps de stockage et de la température. La mesure du titre n'étant pas systématique en exploitation, l'incertitude sur l'estimation des doses de chlore injectées est d'autant plus importante que le temps de conservation est long et la température élevée⁹. Au niveau du réseau de distribution, le temps de séjour hydraulique reste une donnée approximative en dépit des progrès réalisés dans le domaine de la modélisation. En effet, les modèles hydrauliques

nécessitent une mise à jour systématique lorsque des travaux sur le réseau ont pu influencer le sens ou la vitesse de circulation de l'eau. Par ailleurs, l'architecture d'un réseau (maillée, ramifiée) peut entraîner une grande variabilité des temps de séjour pour un même point. La variation de la demande en eau au cours de la journée entraîne des variations à l'échelle de l'heure. Les extrémités distales des réseaux soumises à de faibles tirages ont également des temps de séjour très variables et peu prévisibles par la modélisation. Pour l'ensemble de ces situations, la valeur prédictive du modèle d'évolution des THM peut être compromise.

Enfin, la partition d'un réseau de distribution en plusieurs secteurs de temps de séjours homogènes permettrait d'améliorer l'estimation de l'exposition aux THM. Techniquement, ce travail appartient à l'exploitant qui dispose des informations et de l'expertise nécessaires à ce découpage géographique.

TABLEAU 17		ANALYSE D'INCERTITUDE		
Nature de l'incertitude	Origine de l'incertitude	Variable du modèle impactée	Niveau d'incertitude	Améliorations possibles
Dose et type de chlore injecté (gazeux ou Javel)	Dégradation du titre de la solution d'hypochlorite de sodium en fonction du temps de stockage et de la température	La dose de chlore injectée dans l'usine est utilisée dans la variable "a"	Variable suivant le temps de stockage et la saison	- Considérer la dose de chlore mesurée et non calculée à partir du titre de la solution mère - Suivi du titre de la solution d'hypochlorite de sodium par l'exploitant
Composition de la matière organique	Coexistence de nombreux composés dans la MO qui ont des cinétiques de réaction variables avec le chlore pour former les THM. Les indicateurs de MO utilisés ne permettent pas de distinguer les différentes fractions de MO	Absorbance UV spécifique (SUVA)	Variable selon la source d'eau (variations saisonnières) et la filière de traitement (premier point d'injection du chlore dans la filière)	Analyse détaillée des différentes fractions de MO
Effet du passage dans les réservoirs sur les niveaux de THM	Dégazage dans les réservoirs (surtout pour chloroforme)	Non pris en compte dans le modèle	Variable suivant le type d'alimentation des réservoirs (en particulier si surverse) et la distribution des THM (augmente avec la quantité de chloroforme)	Étude spécifique nécessaire
Effet des postes de rechloration	Effet dépendant de la dose de chlore injectée et de la réactivité de l'eau (présence de MO réactive)	Variable rechloration "RCPi" qualitative	Variable suivant la réactivité de la MO	Connaissance des doses de chlore injectées au niveau des postes de rechloration
Temps de séjour hydraulique	Variations possibles pour un même point selon l'heure de la journée ou la saison	TSH (estimation selon modèle hydraulique ou expertise exploitant)	Variable suivant le point considéré	Modèle hydraulique à jour et éviter les zones à forte variation
Effet des canalisations	Apport de MO par les canalisations, consommation du chlore par les canalisations en fonction du matériau (fonte)	Non pris en compte dans le modèle	Inconnu	Étude spécifique nécessaire

MO : matière organique ; COT : carbone organique total ; TSH : temps de séjour hydraulique.

⁹ Pour repère, le titre de la solution mère peut diminuer de 50 % en 10 jours pendant l'été, alors qu'il n'est pas rare d'observer des temps de stockage de 1,5 mois.

5.2.2 Applications du modèle

Sous réserve d'une validation sur de nouveaux sites, le modèle établi pourrait être appliqué dans les conditions suivantes :

- filières de traitement sans préchloration ;
- le réseau d'eau est alimenté par une seule usine (continuité hydraulique) ;
- concentration en THM à la sortie de l'usine entre 10 et 80 µg/L ;
- concentration en COT à la sortie de l'usine entre 1,5 et 3,2 mg/L ;
- absorbance UV spécifique à 254 nm (SUVA) à la sortie de l'usine entre 1,18 et 1,81 ;
- temps de séjour hydraulique entre 4 et 210 heures ;
- existence ou non de postes de chloration (deux variantes du modèle).

A *contrario*, nous avons identifiés au moins deux situations dans lesquelles le modèle ne peut être appliqué : portions de réseau à proximité des postes de chloration et portions de réseau avec des inversements réguliers du sens de circulation de l'eau.

Une fois le modèle validé, l'application à partir des données de la base Sise-Eaux nécessitera l'intégration des variables utilisées dans le modèle et non disponibles actuellement dans la base. Hormis l'absorbance UV à 254 nm qui est un paramètre de qualité d'eau, les variables manquantes sont essentiellement liées aux conditions d'exploitation : dose de chlore injectée et temps de contact chlore-eau dans l'usine, temps de séjour hydraulique, position des postes de chloration et doses de chlore ajoutées (tableau 18). Parmi ces variables, certaines sont connues et directement disponibles auprès de l'exploitant : dose de chlore injectée et temps de contact dans l'usine, position des postes de chloration. La partition du réseau d'eau en plusieurs zones de temps de séjour homogènes est en revanche confrontée à plusieurs réalités en fonction de l'existence ou de l'absence d'un modèle hydraulique. Dans le premier cas, des données précises sont facilement accessibles, sous réserve d'une mise à jour régulière du modèle, et leur fourniture nécessite l'expertise de l'exploitant ; dans le deuxième cas, seule une estimation approximative à dire d'exploitant est possible. Dans ce dernier cas, une partition des réseaux d'eau en trois zones de temps de séjour homogènes (faible, moyen, élevé) constitue en soit une amélioration notable pour estimer les concentrations en THM aux robinets des consommateurs.

TABLEAU 18

DISPONIBILITÉ DES VARIABLES D'EXPLOITATION DU MODÈLE D'ÉVOLUTION DES THM POUR PERMETTRE SON APPLICATION À PARTIR DE LA BASE SISE-EAUX

	Variables explicatives du modèle	Disponible dans Sise-Eaux	Information directement disponible chez l'exploitant
TSH	Temps de séjour hydraulique entre un point du réseau et le point de mise en distribution (point de référence pour le modèle)	Non	Non (sauf modèle hydraulique à jour)
RCPi	Présence d'une chloration en amont du point considéré : RCPi = 1 si chloration ; RCPi = 0 sinon	Non	Oui
Cl ₂ ₀	Chlore libre résiduel sortie usine	Oui	-
THM ₀	Concentration en THM sortie usine	Oui	-
SUVA ₀	(ABS UV ₀ /COT ₀)	Non (manque Abs UV)	Oui
a	$[(Cl_{2_0} - Cl_{2inj})/TC] \times \theta$	Non	Oui

Cl_{2inj} : dose de chlore injectée ; TC : temps de contact chlore/eau dans l'usine de traitement ; θ : température de l'eau.

5.3 RECOMMANDATIONS

5.3.1 En terme de recherche

› Santé publique

L'estimation de l'exposition aux SPC constitue la source majeure des erreurs possibles dans les études épidémiologiques. Cette estimation nécessite la construction de scénarios d'exposition complexes qui font intervenir les concentrations environnementales, les voies d'absorption et les variables humaines d'exposition. Les besoins concernant les différentes voies d'absorption et les variables humaines d'exposition ont été évoqués dans des travaux précédents [25]. Les résultats présentés ici montrent l'intérêt de prendre en compte le niveau de connaissance des concentrations en THM dans les réseaux au moment de choisir les populations d'étude. Par exemple, le cas des grandes villes alimentées par de l'eau de surface est particulièrement intéressant pour étudier le lien entre les SPC et les cancers. En effet, cette catégorie de site renferme des situations de fortes expositions en raison d'une pratique courante de la préchloration par le passé. D'autre part, de nombreuses données sont disponibles car la fréquence de prélèvements imposée

par la réglementation est proportionnelle à la population desservie. Enfin, les concentrations en SPC sont relativement homogènes dans l'ensemble du réseau de distribution comme cela a été montré pour Nancy en raison de la préchloration (cf. tableau 16).

Dans les études sur l'association entre l'exposition aux SPC et les effets sur la reproduction et le développement, la taille de la fenêtre d'exposition à prendre en compte, c'est-à-dire quelques jours à quelques mois pendant la grossesse, nécessite une précision accrue de la mesure de l'exposition à l'échelle de la semaine. Pour ce type d'étude, l'estimation de l'exposition sera plus sensible aux variations spatiales et saisonnières des concentrations en THM. Les grandes villes qui pratiquent encore la préchloration et disposent d'un nombre de données suffisantes pour apprécier les variations saisonnières des concentrations en THM constituent des sites d'étude privilégiés. En dehors de ces situations, de plus en plus rares en France, d'autres approches qui tiennent compte des variations spatiales et saisonnières sont envisageables. Concernant les variations saisonnières, notre étude a montré que les filières de traitement poussées étaient peu concernées par les variations saisonnières des concentrations en THM.

Pour prendre en compte les variations spatiales, l'épidémiologiste devra disposer d'un modèle d'évolution spatiale valide et d'un jeu de données adapté à collecter auprès de l'exploitant. Ces données n'étant pas toujours directement disponibles (cf. paragraphe 5.2.2), un rapprochement avec l'exploitant au moment du choix des sites d'étude est recommandé.

Enfin, les études de cohorte prospectives avec réalisation de mesures régulières des concentrations en SPC chez les participants restent l'approche la plus précise, mais aussi la plus coûteuse, pour étudier l'effet de l'exposition aux SPC sur la reproduction et le développement.

TABLEAU 19 SOLUTIONS POSSIBLES POUR DIMINUER LES ERREURS LIÉES À L'ESTIMATION DE L'EXPOSITION AUX THM DANS LES ÉTUDES ÉPIDÉMIOLOGIQUES		
Type d'effet étudié	Critères de choix pour diminuer les biais de classement liés à la connaissance des concentrations en THM	Champs d'intérêt en santé publique
Cancers	<ul style="list-style-type: none"> - Grands réseaux d'eau (> 200 000 habitants) - Peu de variations spatiales - Point d'entrée unique de l'eau traitée dans le réseau de distribution 	<ul style="list-style-type: none"> - Impact sanitaire de l'exposition passée - Comparaison des seuils d'apparition du risque aux limites de qualité actuelles pour l'eau de boisson
Reproduction développement	<ul style="list-style-type: none"> - Grands réseaux d'eau (> 200 000 habitants) ou peu de variations saisonnières - Peu de variations spatiales ou données disponibles pour prendre en compte la variation spatiale - Point d'entrée unique de l'eau traitée dans le réseau de distribution 	Impact sanitaire de l'exposition actuelle

Enfin, la réalisation d'études est également conditionnée par la présence de données sanitaires (registres de cancers, registres des malformations congénitales).

► *Traitement de l'eau*

Du point de vue de l'exploitation de l'eau, les connaissances sur la formation et l'évolution des SPC peuvent être améliorées par une recherche approfondie des indicateurs de matière organique naturelle. Les mesures disponibles en routine pour quantifier et caractériser la matière organique (COT, absorbance UV à 254 nm) montrent leurs limites en terme de spécificité vis-à-vis des SPC. Par ailleurs, l'effet des réservoirs et l'effet des postes de rechloration devraient aussi être mieux caractérisés en vue d'améliorer la modélisation des concentrations en SPC dans les réseaux de distribution.

Enfin, l'étude des déterminants de la dégradation des HAA dans les réseaux de distribution d'eau, notamment l'effet des canalisations, constitue un domaine encore peu exploré mais observé à plusieurs reprises dans les laboratoires ou sur le terrain.

5.3.2 En terme de gestion

Les travaux internationaux et l'étude que nous venons de réaliser rappellent que le moyen le plus efficace pour lutter contre la présence de SPC dans les réseaux d'eau potable est l'élimination de la matière organique avant le premier point de chlore. Cette stratégie présente l'avantage de favoriser la maîtrise et l'efficacité de la désinfection en aval, et de réduire le risque des SPC. En revanche, sa mise en application peut être coûteuse et longue dans certaines situations qui nécessiteront des modifications importantes de la filière de traitement.

Des améliorations sont possibles en ce qui concerne la surveillance des SPC dans les réseaux d'eau, notamment en favorisant l'introduction d'une limite de qualité pour les HAA et en encourageant la prise en compte des variations spatiales et saisonnières des SPC dans le plan d'échantillonnage.

6. Conclusion

Les campagnes de mesure effectuées dans quatre systèmes d'adduction d'eau potable français entre avril 2006 et avril 2007 ont permis d'identifier plusieurs familles de sous-produits de chloration (THM, HAA, HAN, TCP), de quantifier leurs niveaux à la sortie des usines de traitement (de 9,2 à 74,5 µg/L pour les THM ; 3,4 à 17,5 µg/L pour les HAA ; 1,0 à 5,8 µg/L pour les HAN ; 0,2 à 1,7 pour le TCP) et leurs évolutions dans le réseau de distribution d'eau à différentes saisons (facteurs d'évolution de 0,9 à 5,7 pour les THM et 0,1 à 3,4 pour les HAA). Les paramètres connus comme influençant la formation et l'évolution des sous-produits de chloration ont également été mesurés. Sur la base de ces données récoltées sur le terrain, un modèle prédictif de l'évolution des THM dans le réseau d'eau a été construit (N=165 ; $R^2=0,89$). L'utilisation de ce modèle requiert :

- des informations sur la qualité de l'eau mise en distribution (THM à la sortie de l'usine, chlore libre, absorbance UV à 254 nm, COT) ;
- des données sur l'exploitation (dose de chlore injectée et temps de contact dans l'usine) et sur les caractéristiques du réseau de distribution d'eau (temps de séjour hydraulique, postes de rechloration).

Une étape de validation du modèle sur des nouveaux sites est nécessaire avant d'envisager une application plus générale de cet outil. À terme, l'utilisation du modèle sera possible à partir de la base Sise-Eaux si l'ensemble des paramètres utiles au modèle y figure.

Au niveau de la santé publique, l'état des connaissances et la complexité de l'association supposée entre les SPC et les effets de santé rendent peu réaliste la production d'indicateurs sanitaires liés aux SPC à l'échelle nationale ; il est en revanche possible d'améliorer la surveillance de l'exposition des français et de la comparer aux résultats des études épidémiologiques passées et à venir. Les recommandations proposées dans ce rapport peuvent être mises en œuvre sans nuire à la qualité microbiologique de l'eau potable. En revanche, le faible coût lié à l'utilisation du chlore peut être remis en question dans certaines situations à cause des SPC.

Références bibliographiques

- [1] Bellar TA, Lichtenberg JJ, Kroner RC. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *J Am Water Work Assoc* 1974;66:703.
- [2] Rook JJ. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat Exam* 1974;23:234.
- [3] Krasner SW, Weinberg HS, Richardson SD, Pastor SJ, Chinn R, Scilimenti MJ *et al.* Occurrence of a new generation of disinfection by-products. *Environ Sci Technol* 2006 Dec 1;40(23):7175-85.
- [4] Cantor KP, Hoover R, Mason TJ, McCabe LJ. Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. *J Natl Cancer Inst* 1978 Oct;61(4):979-85.
- [5] Morris RD, Audet AM, Angelillo IF, Chalmers TC, Mosteller F. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis. *Am J Public Health* 1992 Jul;82(7):955-63.
- [6] Nieuwenhuijsen MJ, Toledano MB, Eaton NE, Fawell J, Elliott P. Chlorination disinfection by-products in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occup Environ Med* 2000 Feb;57(2):73-85.
- [7] Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, Schoeny R, Demarini DM. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat Res* 2007 Nov;636(1-3):178-242.
- [8] Villanueva CM, Cantor KP, Cordier S, Jaakkola JJ, King WD, Lynch CF *et al.* Disinfection by-products and bladder cancer: a pooled analysis. *Epidemiology* 2004 May;15(3):357-67.
- [9] Villanueva CM, Cantor KP, Grimalt JO, Malats N, Silverman D, Tardon A *et al.* Bladder Cancer and Exposure to Water Disinfection By-Products through Ingestion, Bathing, Showering, and Swimming in Pools. *Am J Epidemiol* 2007.
- [10] Bove F, Shim Y, Zeitz P. Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: a review. *Environ Health Perspect* 2002 Feb;110 Suppl 1:61-74:61-74.
- [11] Hwang BF, Jaakkola JJ. Water chlorination and birth defects: a systematic review and meta-analysis. *Arch Environ Health* 2003 Feb;58(2):83-91.
- [12] Lewis C, Suffet IH, Ritz B. Estimated effects of disinfection by-products on birth weight in a population served by a single water utility. *Am J Epidemiol* 2006 Jan 1;163(1):38-47.
- [13] Degrémont. Memento technique de l'eau—Tomes 1 et 2. 10^e ed. Rueil-Malmaison : 2005.
- [14] Weisel CP, Kim H, Haltmeier P, Klotz JB. Exposure estimates to disinfection by-products of chlorinated drinking water. *Environ Health Perspect* 1999 Feb;107(2):103-10.
- [15] Hoyer O. Measures to reduce or avoid THM formation during water treatment and distribution. *Water Supply* 1998;16(3-4):143.
- [16] Sadiq R, Rodriguez MJ. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Sci Total Environ* 2004 Apr 5;321(1-3):21-46.
- [17] Rodriguez MJ, Serodes JB. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Water Res* 2001 Apr;35(6):1572-86.
- [18] Rapinat M, Welté B. Dossier : Les sous-produits de la désinfection. *Technique Sciences Méthodes* 2001;6:36-79.
- [19] Golfinopoulos SK, Arhonditsis GB. Multiple regression models: a methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics. *Chemosphere* 2002 Jun;47(9):1007-18.
- [20] Li X, Zhao HB. Development of a model for predicting trihalomethanes propagation in water distribution systems. *Chemosphere* 2006 Feb;62(6):1028-32.

- [21] Lou JC, Chiang PC. A study of Trihalomethanes Formation in a Water Dinking System. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 1994;11(2):333-43.
- [22] Rodriguez MJ, Serodes JB. Facteurs associés aux variations spatio-temporelles des sous-produits de la chloration dans l'eau potable. Colloque "l'eau et la santé"; 70^e congrès de l'ACFAS, 2002.
- [23] Vandentorren S, Dor F, Bonvallot N. Evaluation des risques sanitaires des sous-produits de chloration de l'eau potable : partie 1. Caractérisation des dangers : effets sanitaires et valeurs toxicologiques de référence. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire, 2004.
- [24] Mouly D, Gayon V, Kairo C, Beaudreau P. Évaluation des risques sanitaires des sous-produits de la chloration de l'eau potable. Partie 2—Estimation de l'exposition, caractérisation du risque et faisabilité d'une surveillance épidémiologique des pathologies liées à la surchloration dans la population générale. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire, 2007.
- [25] Jabbour V, Mouly D, Beaudreau P, Dor F. Estimation de l'exposition de la population française au chloroforme présent dans les réseaux d'eau potable. *Environnement, risques et santé* 2007;6(4):289-300.
- [26] McGuire MJ, McLain JL, Obolensky A. Information Collection Rule Data Analysis. Denver, CO: AWWA Foundation and AWWA, 2002.
- [27] Peters RJB, De Leer EWB, De Galan L. Dihaloacetonitriles in Dutch drinking water. *Water Res* 1990;24(6):797-800.
- [28] Peters RJB. The analysis of halogenated acetic acids in Dutch drinking water. *Water Res* 1991;25(4):473-7.
- [29] Krasner SW, McGuire WH, Jacangelo JG, Patania NL, Reagan KM, Aieta ME. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *Journal of the American Water Works Association* 1989;81(8):41-53.
- [30] Koch B, Krasner SW, Scimmenti MJ, Schimpff WK. Predicting the formation of DBPs by simulated distribution system. *J Am Water Work Assoc* 1991;83(10):62-70.
- [31] Nieminski EC, Chaudhuri S, Lamoreaux T. The occurrence of DBPs in Utah drinking waters. *Journal of the American Water Works Association* 1993;85(9):98-105.
- [32] Fayad NM. seasonal variations of THMs in Saudi Arabian drinking water. *J Am Water Work Assoc* 1993;85:46-50.
- [33] Williams DT, LeBel GL, Benoit FM. Etude nationale sur les sous-produits de désinfection chlorés dans l'eau potable au Canada. 1995.
- [34] Chen WJ, Weisel CP. Halogenated DBP concentrations in a distribution system. *J Am Water Work Assoc* 1998 Apr;90(4):151-63.
- [35] Nissinen TK, Miettinen IT, Martikainen PJ, Vartiainen T. Disinfection by-products in Finnish drinking waters. *Chemosphere* 2002 Jul;48(1):9-20.
- [36] Rodriguez MJ, Serodes JB, Levallois P. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system. *Water Res* 2004 Dec;38(20):4367-82.
- [37] Malliarou E, Collins C, Graham N, Nieuwenhuijsen MJ. Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom. *Water Res* 2005 Jul;39(12):2722-30.
- [38] Geriesh MH, Blake KD, El-Rayes AE. Problems of drinking water treatment along Ismailia Canal Province, Egypt. *Journal of Zhejiang University Science B* 2008;9(3):232-42.
- [39] Onstad GD, Weinberg HS, Krasner SW. Occurrence of Halogenated Furanones in U.S. Drinking Waters. *Envir Sci Techno* 2008;42:3341-8.
- [40] Lantagne DS, Blount B, Cardinali FL, Quick R. Disinfection by-product formation and mitigation strategies in point-of-use chlorination of turbid and non-turbid waters in western Kenya. *J Water Health* 2008;06(1):67-82.
- [41] Reckhow DA, Singer PC. Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation. In: Jolley RL, Bull RJ, Davis WP ed. *Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects*. Chelsea (MI): Lewis Publishers, 1985. p.1229-57.
- [42] Hua G, Reckhow DA. Characterization of disinfection by-product precursors based on hydrophobicity and molecular size. *Environ Sci Technol* 2007 May 1;41(9):3309-15.

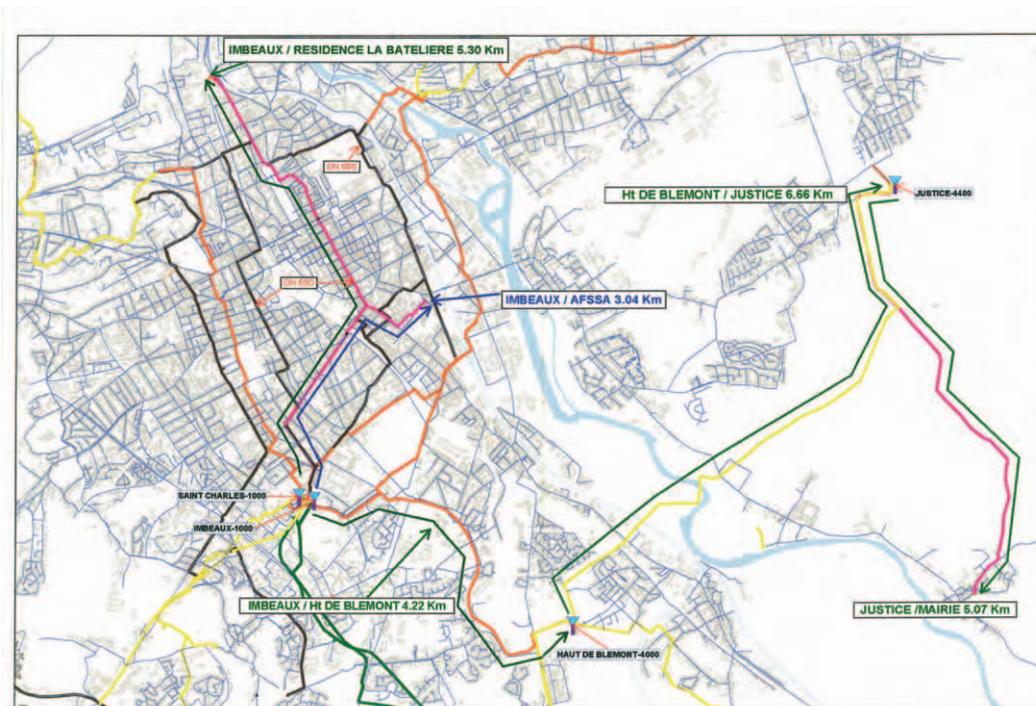
- [43] Glaze WH, Weinberg HS. Identification and Occurrence of Ozonation By-products in Drinking Water. Denver, CO: AWWA Research Foundation, 1993.
- [44] Werdehoff KS, Singer PC. Chlorine dioxide effects on THMPF, TOXFP, and the formation of inorganic by-products. JAWWA 1987;79:107-13.
- [45] Gates DJ. The Chlorine Dioxide Handbook; Water Disinfection Series. Denver, CO: American Water Works Association, 1998.
- [46] Amy GL, Chadik PA, Chowdhury ZK. Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. JAWWA 1987; 89-96.
- [47] Urano K, Wada H, Takemasa T. Empirical rate equation for thialomethane formation with chlorination of humic substances in water. Wat Res 1983;17(12):1797-802.
- [48] Montiel AJ. Les halométhanes dans l'eau – Formation et élimination. Paris : 1980.
- [49] Oliver B, Lawrence J. Haloform in Drinking Water: A Study of Precursors and Precursor Removal. J Am Water Works Assoc 1979;71:161-3.
- [50] Doré M. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Paris : Lavoisier, 1989.
- [51] Gallard H, von GU. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. Water Res 2002 Jan;36(1):65-74.
- [52] Dragunov SS, Strelkova Yel, Zhelokhovtseva NN. Investigation of the chemical nature of humic acids /hydrolysis of humic acids and express methods for determining the functional groups. 1965. Report No.: NASA-TT-F-9383.
- [53] Christman RF, Ghassimi M. The nature of organic color in water. Univ Wash, Coll Eng, Dep Civ Eng, 1966.
- [54] Reckhow DA, Singer P, Malcolm RL. Chlorination of humic material: by-products formation and chemical interpretations. Environmental science of technology 1990;24(11):1655-64.
- [55] Liang L, Singer PC. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. Envir Sci Techno 2003;37(13):2920-8.
- [56] Rodriguez MJ, Serodes JB, Morin M. Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modeling approach. Journal of water supply research and technology-aqua 2000;49(2):57-73.
- [57] US-EPA. Initial Distribution System Evaluation Guidance Manual for the Final Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products Rule. Washington, DC, 2006. Report No: EPA 815-B-06-002.
- [58] Singer P, Reckhow DA. Chemical oxidation. In: R.D.letterman. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 ed New-York: 1999.
- [59] Singer PC. Control of disinfection by-products in drinking water. Journal of Environmental Engineering 1994;120(4):727-44.
- [60] Amy GL, Siddiqui M, Ozekin K, Zhu HW, Wang C. Empirically Based Models for Predicting Chlorination and Ozonation By-Products: Trihalomethanes, Haloacetics Acids, Chloral Hydrate, and Bromate. Boulder, CO, USA: University of Colorado, 1998. Report No: EPA-815-R-98-005.
- [61] Smith VL, Cech I, Brown JH, Bogdan GF. Temporal variations in trihalomethane content of drinking water. Environ Sci Technol 1980;14(2):190-6.
- [62] Williams DT, Benoit F, Lebel G. Trends in levels of disinfection by-products. Environmetrics 1998;9:555-63.
- [63] Uyak V, Ozdemir K, Toroz I. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. Sci Total Environ 2008;390:417-24.
- [64] El-Shahat MF, Abdel-Halim SH, Hassan GA. Factors influencing the formation of trihalomethanes in drinking water treatment plants. Bull Environ Contam Toxicol 2001;67:549-53.
- [65] Koudjonou B, Lebel GL, Dabeka L. Formation of halogenated acetaldehydes, and occurrence in Canadian drinking water. Chemosphere 2008;72:875-81.

- [66] Clark RM, Rossman LA, Sivasegan M, Schenck K. Modeling chlorine decay and the formation of DBPs in drinking water. 2001. Report N°: EPA-600-R-01-110.
- [67] Montgomery Watson. Mathematical modeling of the formation of THMs and HAAs in chlorinated natural waters. Denver, Colorado, 1993.
- [68] Bayless W, Andrews RC. Biodegradation of six haloacetic acids in drinking water. *J Water Health* 2008;6(1):15-22.
- [69] Lee J, Lee D, Sohn J. An experimental study for chlorine residual and trihalomethane formation with rechlorination. *Water Sci Technol* 2007;55(1-2):307-13.
- [70] WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, volume 1: Recommendations. 2nd ed Geneva: 1993.
- [71] US-EPA. National Interim Primary drinking Water Regulations; control of trihalomethanes in drinking water. Federal register 1979;44(231).
- [72] US-EPA. National Primary Drinking Water Regulations; Disinfectants and Disinfection By-products; Final Rule. Federal register 1998;1-88.
- [73] US-EPA. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products Rule. Federal register 2006;71(2):387-493.
- [74] Santé Canada. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. 6 ed Ottawa: 1996.
- [75] Santé Canada. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – Les trihalométhanes. 2006.
- [76] American Public Health Association. Standards Methods for examination of water and wastewater. 20 ed. Washington, DC, USA: 1998.
- [77] Rodriguez MJ, Serodes J. Laboratory-scale chlorination to estimate the levels of halogenated DBPs in full-scale distribution systems. *Environ Monit Assess* 2005 Nov;110(1-3):323-40.
- [78] Uyak V, Ozdemir K, Toroz I. Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs. *Sci Total Environ* 2007 Jun 1;378(3):269-80.
- [79] Amy G, Sohn J. Scientific Basis for Modeling Trihalomethanes (THMs) in the Paris-Area Distribution Systems Operated by Compagnie Generale des Eaux. Boulder, 1999. Report No: CO 80309.
- [80] Chaib E, Moschandreas D. Modeling spatial variation of brominated trihalomethane in a water distribution system of Ontario, Canada. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2006;41(11):2447-64.
- [81] Norme XP T90-210. Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence. 1999. Ref Type: Unpublished Work.
- [82] Golfopoulos SK, Nikolaou AD, Lekkas TD. The occurrence of disinfection by-products in the drinking water of Athens, Greece. *Environ Sci Pollut Res Int* 2003;10(6):368-72.
- [83] Norme XP T90-220. Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques. 2003. Ref Type: Unpublished Work
- [84] Norme NF EN 1484. lignes directrice pour le dosage du carbone organique total (TOC) et du carbone organique dissous (COD). 1997. Ref Type: Unpublished Work
- [85] Koudjonou B, Lebel GL, Dabeka L. Comparison of Methods for the Determination of THMs and others DBPs in drinking Water. 2005.
- [86] HILL AB. The Environment and Disease: Association or Causation? *Proceedings of the Royal Society of Medicine* 1965;58:295-300.
- [87] Cantor KP. Water chlorination, mutagenicity, and cancer epidemiology. *Am J Public Health* 1994 Aug;84(8):1211-3.
- [88] Cantor KP. Epidemiological evidence of carcinogenicity of chlorinated organics in drinking water. *Environ Health Perspect* 1982 Dec;46:187-95.
- [89] Mills CJ, Bull RJ, Cantor KP, Reif J, Hrudey SE, Huston P. Workshop report. Health risks of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group. *Chronic Dis Can* 1998;19(3):91-102.

- [90] Villanueva CM, Cantor KP, Grimalt JO, Castano-Vinyals G, Malats N, Silverman D *et al.* Assessment of lifetime exposure to trihalomethanes through different routes. *Occup Environ Med* 2006 Apr;63(4):273-7.
- [91] Morris RD. Drinking water and cancer. [Review] [47 refs]. *Environmental Health Perspectives* 1995 Nov;103:Suppl-31.
- [92] Maclehose RF, Savitz DA, Herring AH, Hartmann KE, Singer PC, Weinberg HS. Drinking water disinfection by-products and time to pregnancy. *Epidemiology* 2008 May;19(3):451-8.
- [93] King WD, Marrett LD. Case-control study of bladder cancer and chlorination by-products in treated water (Ontario, Canada). *Cancer Causes Control* 1996 Nov;7(6):596-604.
- [94] Cantor KP, Lynch CF, Hildesheim ME, Dosemeci M, Lubin J, Alavanja M *et al.* Drinking water source and chlorination by-products. I. Risk of bladder cancer. *Epidemiology* 1998;9(1):21-8.
- [95] Cantor KP, Hoover R, Hartge P, Mason TJ, Silverman DT, Altman R *et al.* Bladder cancer, drinking water source, and tap water consumption: a case-control study. *J Natl Cancer Inst* 1987 Dec;79(6):1269-79.
- [96] Backer LC, Coss AM, Wolkin AF, Flanders WD, Reif JS. Evaluation of associations between lifetime exposure to drinking water disinfection by-products and bladder cancer in dogs. *J Am Vet Med Assoc* 2008 Jun 1;232(11):1663-8.
- [97] Bove GE Jr, Rogerson PA, Vena JE. Case control study of the geographic variability of exposure to disinfectant by-products and risk for rectal cancer. *Int J Health Geogr* 2007;6:18.
- [98] Nuckols JR, Ashley DL, Lyu C, Gordon SM, Hinckley AF, Singer P. Influence of tap water quality and household water use activities on indoor air and internal dose levels of trihalomethanes. *Environ Health Perspect* 2005 Jul;113(7):863-70.
- [99] Weinberg HS, Pereira VR, Singer PC, Savitz DA. Considerations for improving the accuracy of exposure to disinfection by-products by ingestion in epidemiologic studies. *Sci Total Environ* 2006 Jan 15;354(1):35-42.

Annexe 1 – Nancy

RÉSEAU DE DISTRIBUTION ET POSITION DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT SUR LE RÉSEAU DE NANCY



CARACTÉRISTIQUES DES POINTS DE PRÉLÈVEMENTS DE NANCY

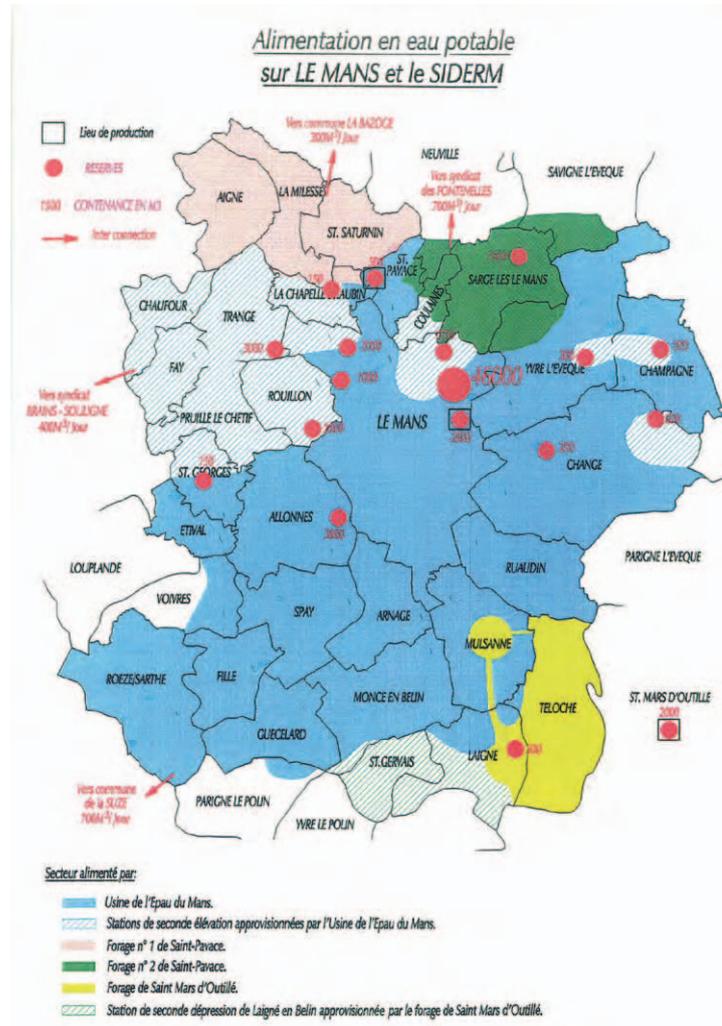
Point Plv	Point amont	Lieu	TSH Pi – Pamont	TSH Pi – Psortie usine	Robinet	Nature eau	Rechloration	Réservoirs amont
P1	-	Prise d'eau de Messein	-	-	Robinet EB (à gauche porte entrée)	EB avant préchloration	-	-
P2	P1	Entrée TTP El	6-10h	-	Robinet EB salle chimie	EB + préchloration + 11 Km cana	-	-
P3 (sortie usine)	P2	Sortie TTP (réservoir 3500)	2h	0	Robinet ET1 salle chimie	ET sortie TTP	Non	-
P4	P3	LERH	4h	4h	Salle chimie miné (CM2)	Secteur 2303	Non	Saint-Charles
P5 ^a	P4	Résidence U. La Batelière Maxéville	-	-	Sous-sol	Secteur 2303	Non	Saint-Charles
P6	P5	Sortie R. Justice	12h	12h	Robinet sortie réservoir	Secteur 4401	Oui (2)	Saint-Charles Les Hauts de Blémont Justice
P7	P6	Art-sur-Meurthe	3h	15h	Robinet cabinet médical	Secteur 4401	Oui (2)	Saint-Charles Les Hauts de Blémont Justice

El: Edouard Imbeaux; EB: eau brute; ET: eau traitée; TTP: traitement; TSH: temps de séjour hydraulique.

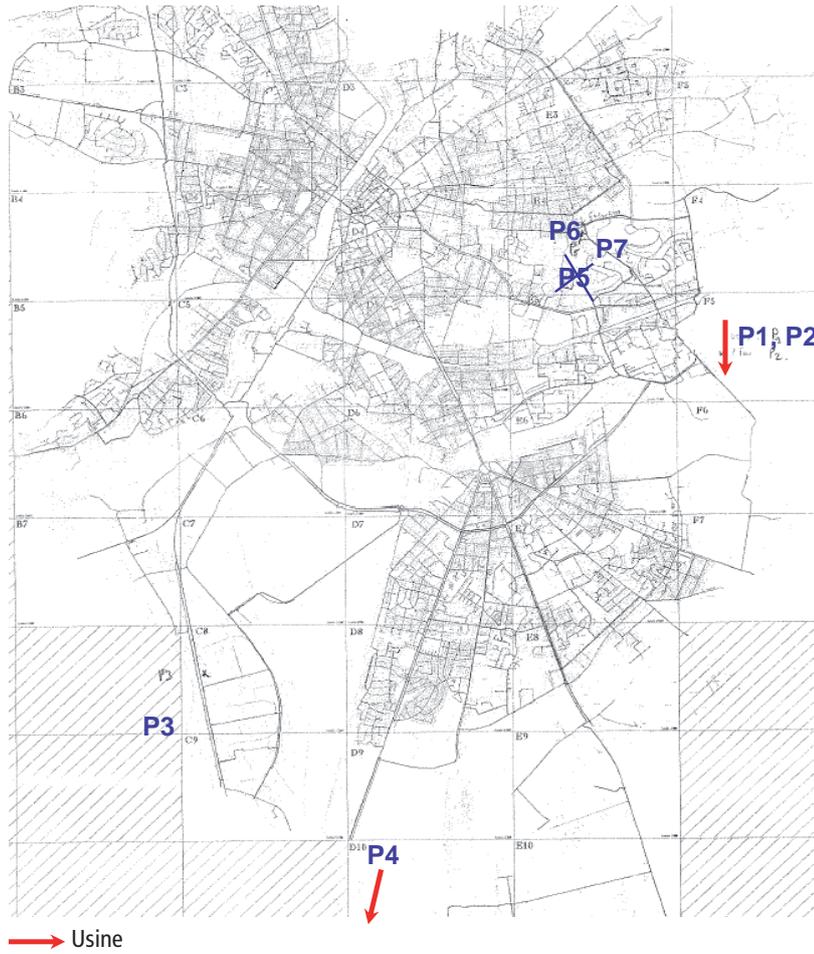
^a Point abandonné après l'étude pilote.

Annexe 2 – Le Mans

ZONE DE DISTRIBUTION DE L'EAU POTABLE DE L'USINE DE L'ÉPAU AU MANS

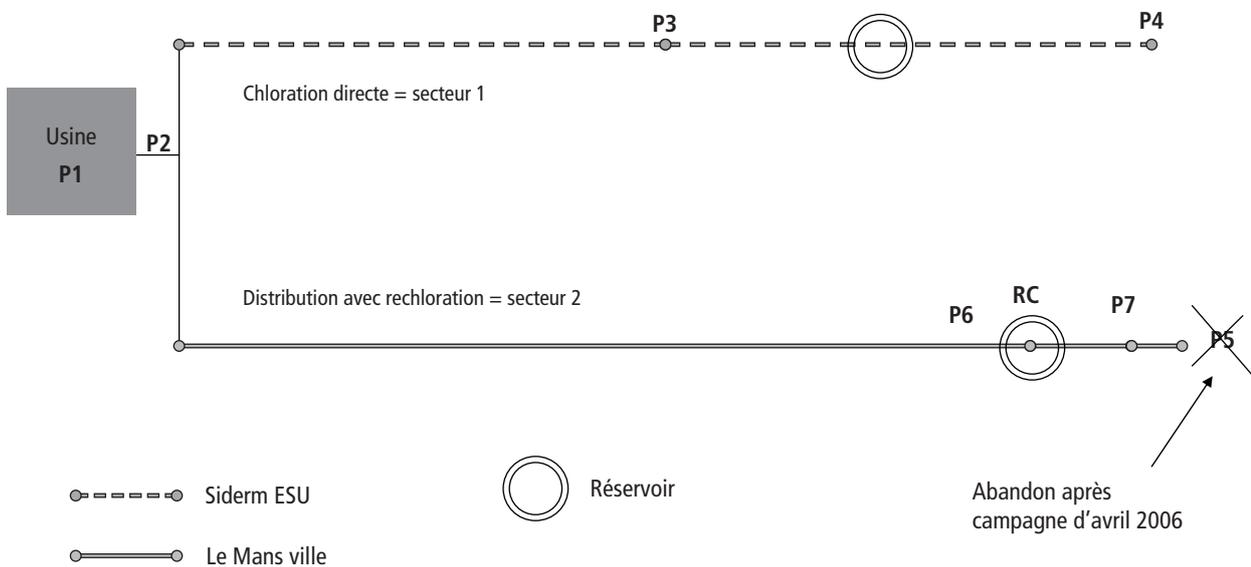


POSITION DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT SUR LE RÉSEAU DU MANS ET DU SIDERM



REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT DU RÉSEAU DU MANS

- RC Poste rechloration
- — ● TSH court (2 heures)
- - - - ● TSH intermédiaire (7h30)
- ——— ● TSH long (24 heures)



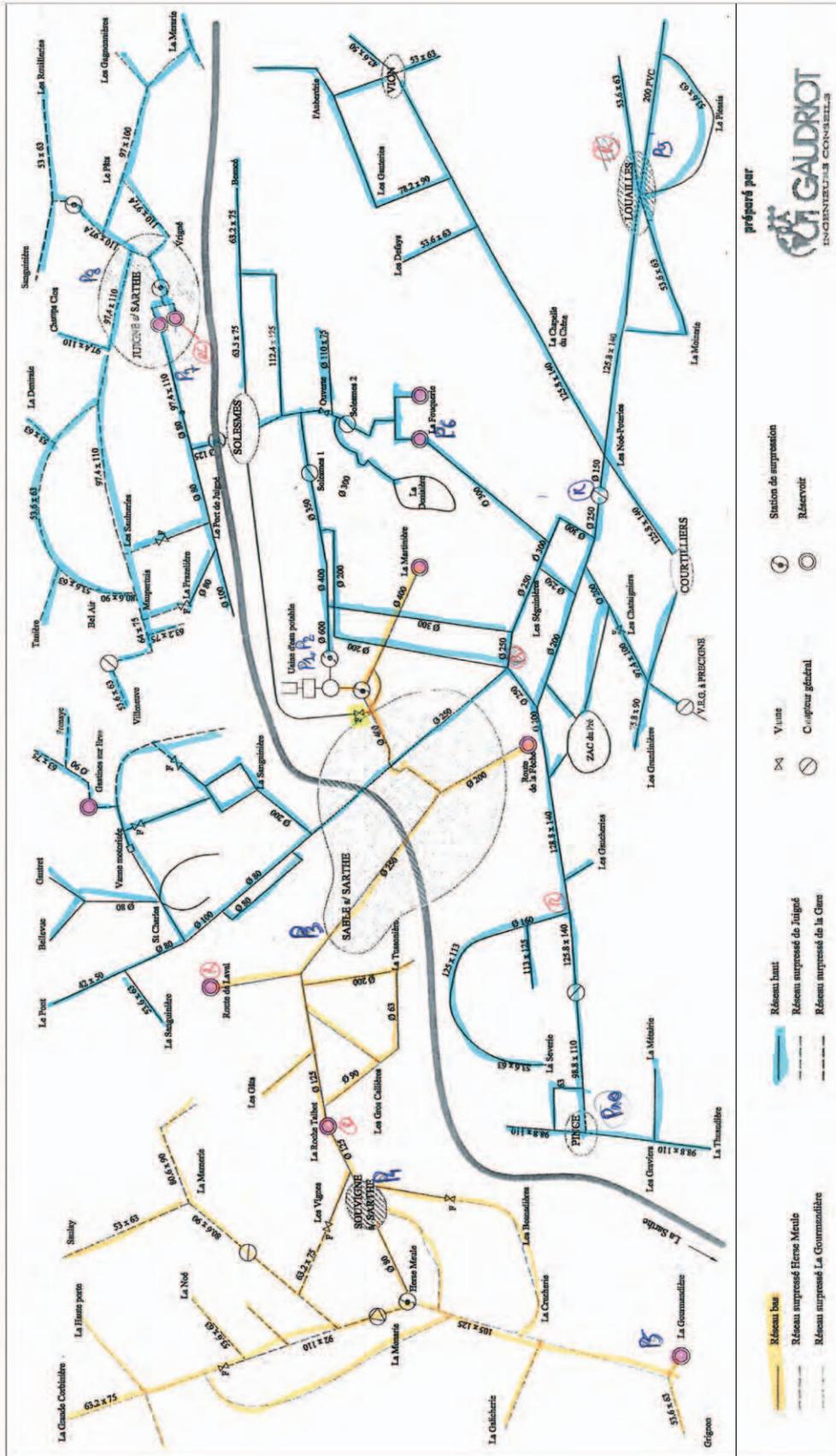
CARACTÉRISTIQUES DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT DU RÉSEAU DU MANS

Point plv	Point	Lieu	TSH Pi – Pamont amont	TSH Pi – Psortie usine	Robinet	Nature eau	RC	R amont
P1	-	Sortie CAG	-	-	Filtre 3 ou 4	EB	-	-
P2 (sortie usine)	P1	Sortie TTP (avant le réservoir de 45 000 m ³)	1h30	0	Conduite refoulement pompe	ET sortie TTP	Non	-
P3	P2	Zone indust sud	11h	11h	Cuisine centrale	ET distribuée	Non	Non
P4	P3	Guécelard	8h30	19h30	Mairie	ET distribuée	Non	Gazonfier
P5 ^a	P2	Clinique SC	27h	27h	Entrée clinique	ET rechlorée	Oui	500 m ³
P6	P1	R. Gazonfier	24h	24h	Entrée réservoir	ET distribuée	Non	
P7	P6	R. Gazonfier	2h	26h	Sortie réservoir	ET rechlorée	Oui	Gazonfier

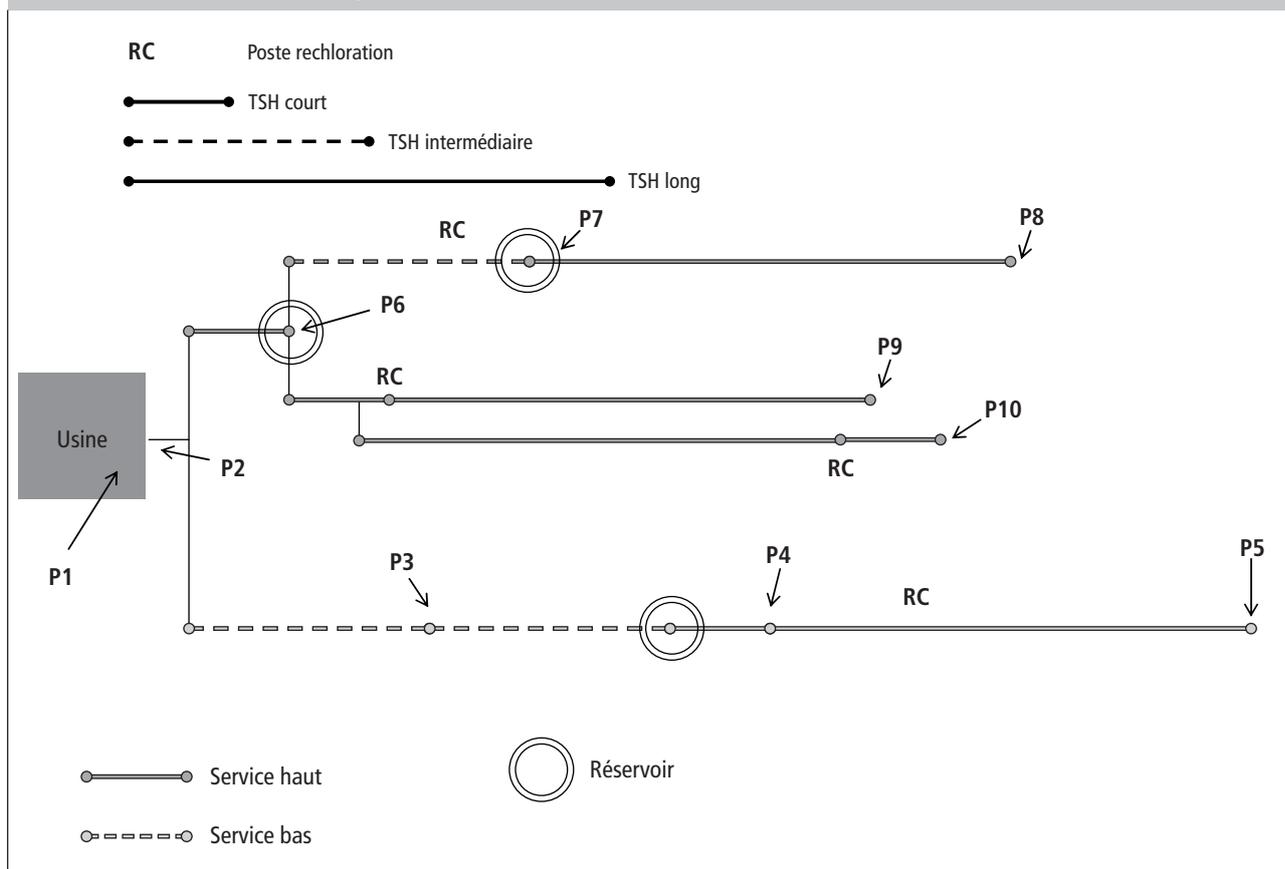
R : réservoir ; EB : eau brute ; ET : eau traitée ; TTP : traitement ; RC : rechloration ; TSH : temps de séjour hydraulique.

^a Point abandonné après le premier mois de campagne et remplacé par P6 et P7.

SYNOPTIQUE DU RESEAU DU SYNDICAT INTERCOMMUNAL POUR L'ALIMENTATION EN EAU POTABLE DE "LA MARTINIÈRE"



REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT SUR LE RÉSEAU DE SABLÉ-SUR-SARTHE



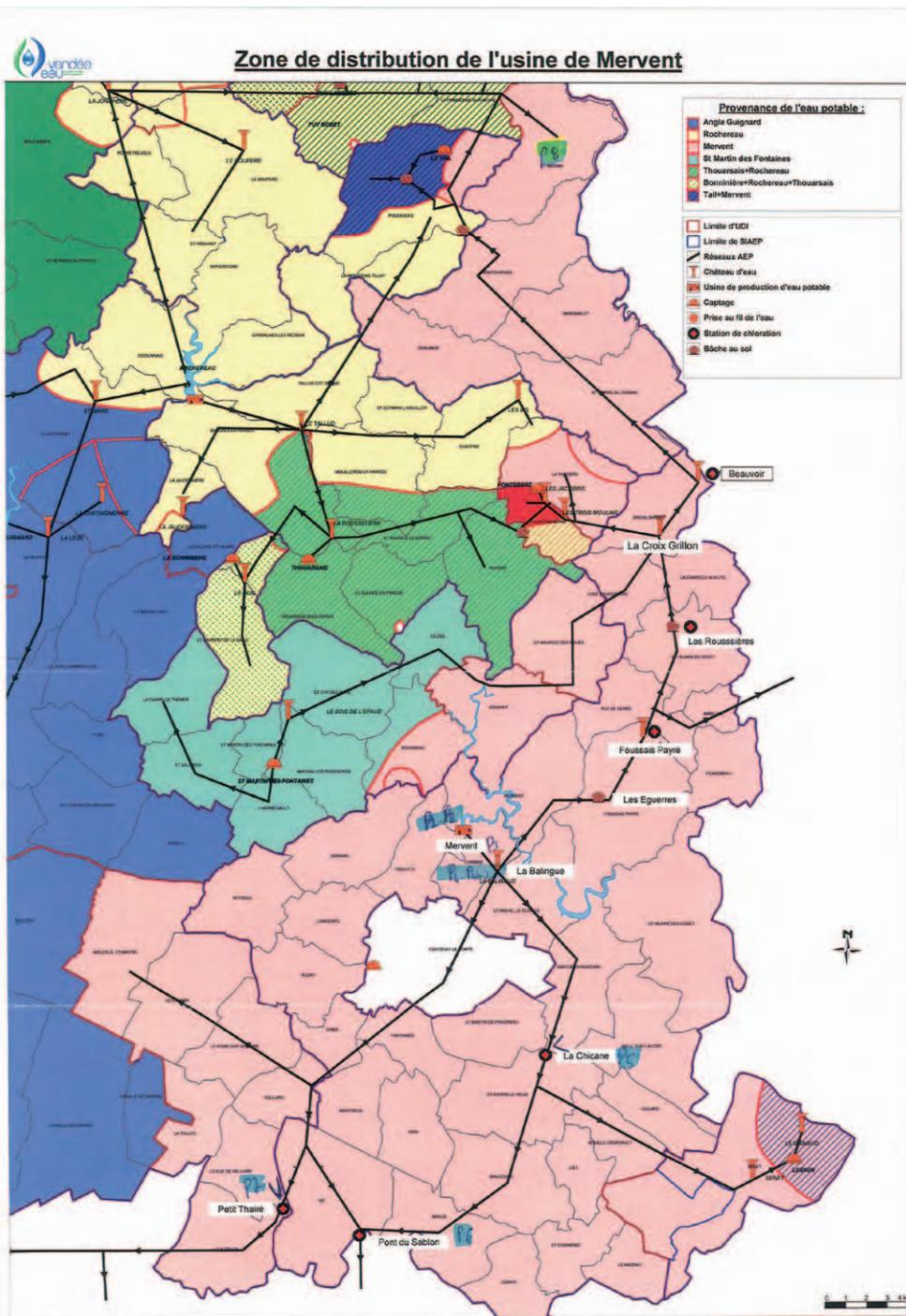
CARACTÉRISTIQUES DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT DE SABLÉ-SUR-SARTHE

Point plv	Point	Lieu	TSH Pi – Pamont amont	TSH Pi – Psortie usine (JP)	Robinet	Nature de l'eau	RC	Réservoir amont
P1	-	Sortie CAG	-	-	Mélange filtre	EB	-	-
P2 (sortie usine)	P1	Point de mise en distribution	45 min	0	Laboratoire canalisation refoulement	ET sortie usine	-	-
P3	P2	Sablé-sur-Sarthe, piscine municipale	40h	40h (24)	Toilettes face vestiaire	ET distribuée SB	-	-
P4	P3	Souvignier-sur-Sarthe	75h	115h (58)	Cantine scolaire	ET distribuée SB	Non	La Roche-Talbot
P5	P2	Réservoir de La Gourmandière	45h	160h (90)	Sortie réservoir	ET distribuée, rechlорée SB	Oui	La Gourmandière
P6	P1	Réservoir de La Fouquerie	30h	30h (18)	Sortie réservoir	ET distribuée SH	Non	La Fouquerie
P7	P6	Réservoir Juigne	10h	40h (23)	Sortie réservoir	ET distribuée rechlорée SH	Oui	Juigne
P8	P7	Lieu-dit "Les roussets"	18h	58h (29)	Agriculteur	ET distribuée rechlорée SH	Oui	Juigne
P9	P6	Louailles	26h	26h (16)	Cantine scolaire	ET distribuée rechlорée SH	Oui	La Fouquerie
P10	P6	Pince	42h	42h (25)	Point de contrôle Ddass, bord de route	ET distribuée rechlорée SH	Oui	La Fouquerie

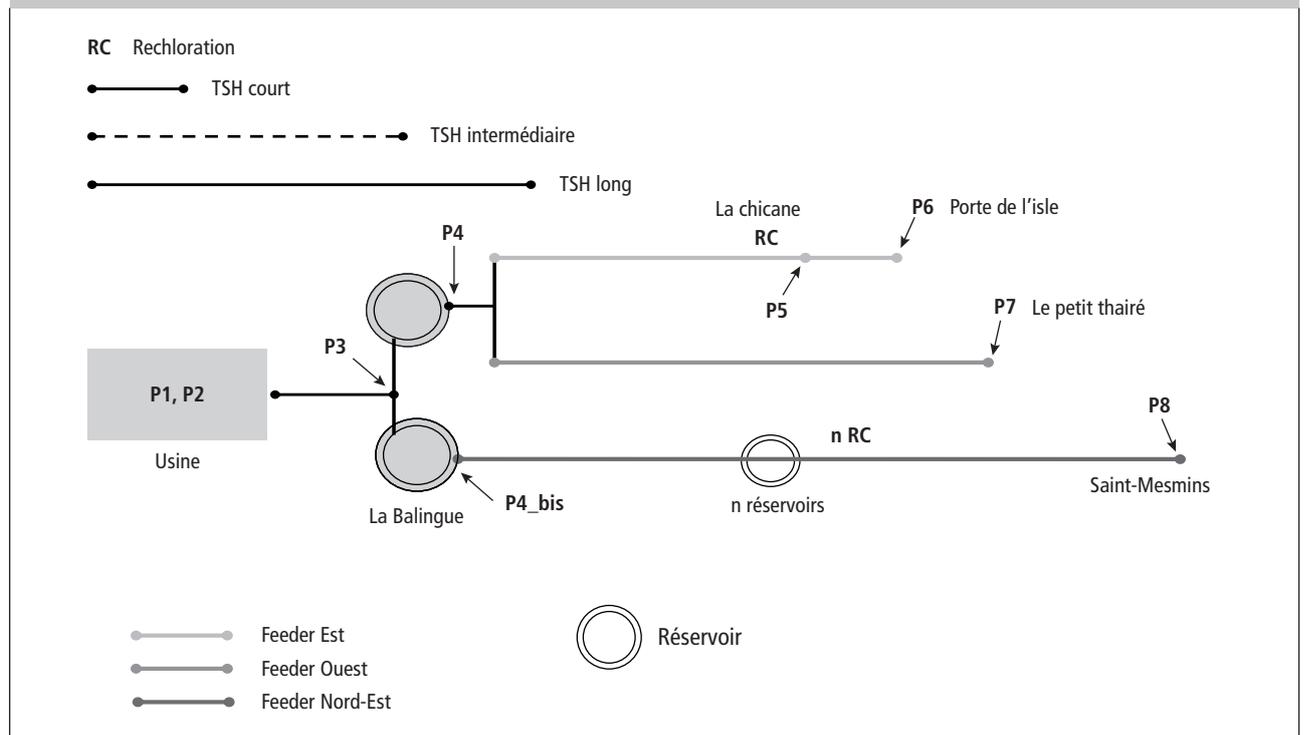
EB : eau brute ; ET : eau traitée ; RC : rechloration ; SB : service bas ; SH : service haut ; TSH : temps de séjour hydraulique ; JP : jour de pointe.

Annexe 4 – Mervent

POSITION DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT SUR LA ZONE DE DISTRIBUTION DE MERVENT



REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT SUR LE RÉSEAU DE MERVENT



CARACTÉRISTIQUES DES POINTS DE PRÉLÈVEMENT DE MERVENT

Points	Point amont	Lieu	TSH Pi – Pamont	TSH Pi – Psortie usine	Robinet	Nature eau	RC	Réservoirs amont
P1	-	Sortie décanteur	-	-	Eau décantée 1	EB	-	-
P2	P1	Sortie bêche eau filtrée	1h30	-	Eau filtrée 1	Eau filtrée	-	-
P3 (sortie usine)	P2	R Balingue	1h30	0	Entrée Balingue	ET sortie usine	-	-
P4	P3	R Balingue	60h	60h	Sortie Balingue	ET mise en distribution	-	La balingue
P5	P4	La Chicane (rechloration)	15h	75h	Local avant rechlo	ET distribuée	Non	La balingue
P6	P5	La porte de l'Isle	2h	77h	Usine farine animale	ET rechlorée	Oui	La balingue
P7	P4	Le Petit Thairé (rechlo)	45h	105h	Local avant rechlo	ET distribuée	Non	La balingue
P8	P4	Saint-Mesmins	150h	210h	Toilettes publiques	ET rechlorée	Oui	Plusieurs réservoirs

EB: eau brute; ET: eau traitée; RC: rechloration; TSH: temps de séjour hydraulique.

Annexe 5 – Planning des campagnes d'échantillonnage

	Nov. 2005	Avril 2006	Sept. 2006	Janv. 2007	Avril 2007
Étude de faisabilité	Nancy				
1 ^{re} campagne de prélèvements		Nancy Le Mans Sablé-sur-Sarthe			
2 ^e campagne de prélèvements			Nancy Le Mans Sablé-sur-Sarthe Mervent		
3 ^e campagne de prélèvements				Nancy Le Mans Sablé-sur-Sarthe Mervent	
4 ^e campagne de prélèvements					Mervent

Annexe 6 – Conditions analytiques du dosage des trihalométhanes (THM)

Colonne: Varian 624CB 105m*0.53mmID, 3µm

Injection: transfert total

Température ligne de transfert: 150°C

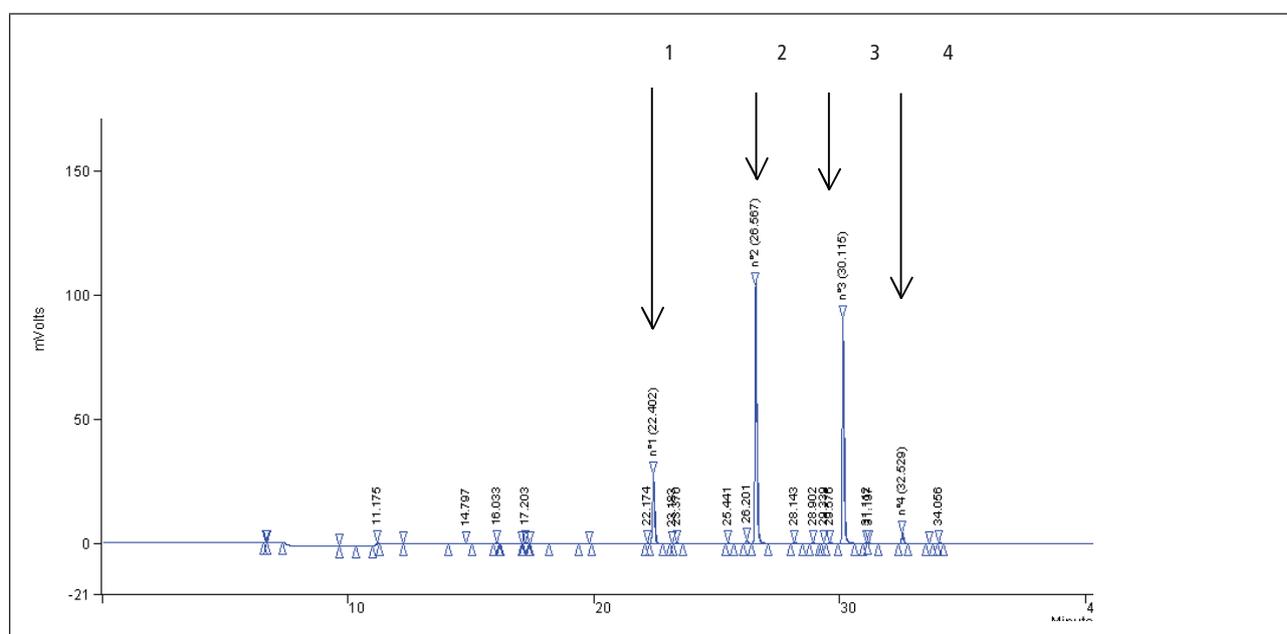
Gaz vecteur: hélium (pression constante=13psi)

ECD température: 300°C

Programmation four:

(3,5°/min) (15°/min) (60°/min)

35 °C → 70 °C → 135 °C → 230 °C (tenu 15 min)



Liste des composés:

- n° 1 ($t_r=22.40\text{min}$): chloroforme
- n° 2 ($t_r=26.56\text{min}$): bromodichlorométhane
- n° 3 ($t_r=30.11\text{min}$): chlorodibromométhane
- n° 4 ($t_r=32.52\text{min}$): bromoforme

Annexe 7 – Mode opératoire des haloacétonitriles, halo cétones et des acides haloacétiques

À la prise d'essai de 30 mL pour chaque échantillon, on commence par ajouter deux étalons internes traceurs qui subiront la globalité du processus d'extraction et de dérivation (cf. HAA) et qui permettront de vérifier le bon déroulement du processus analytique dans sa globalité. Le premier étalon interne est un traceur utilisé pour le dosage des HAN et haloacétones à proprement parler, l'autre traceur étant utilisé ultérieurement pour le suivi du dosage des HAA.

Les dopages sur matrices réelles sont également réalisés à cette étape. On dope simultanément avec toutes familles analysées, c'est à dire aussi bien les HAN, haloacétones que les HAA.

Avant de passer à la phase d'extraction, on procède à la saturation la phase aqueuse au moyen de 6 grammes de sulfate de sodium anhydre et de 3 grammes de sulfate de cuivre pentahydraté par vial d'échantillon, la coloration bleue des ions cuivre aidant également à matérialiser la séparation de phases au moment de l'extraction.

• Extraction des HAN et haloacétones

Puis on commence l'extraction sélective des HAN et haloacétones. Cette extraction a lieu à pH voisin de 7 et se fait au moyen de 2 mL de méthyl-terbutyl-Ether (MTBE). On récupère ensuite une fraction du MTBE surnageant (135 µL) que l'on transvase dans un vial brun avec insert. On y ajoute un étalon interne d'injection avant analyse en GC-ECD. Le restant du MTBE surnageant est quant à lui récupéré soigneusement puis éliminé. L'échantillon est alors prêt pour le protocole de préparation des HAA.

• Extraction des HAA

On commence par acidifier les échantillons au moyen d'acide sulfurique concentré (à 96 %) pour permettre la protonation des haloacétates en acides haloacétiques, lesquels peuvent alors être facilement extraits. Ensuite, comme pour les HAN, l'extraction a lieu avec 2 mL de MTBE.

Après l'étape d'extraction, on récupère une fraction de 900 µL du MTBE surnageant que l'on place dans un tube en verre de 20 mL muni d'un bouchon à vis. On aura pris soin au préalable de remplir ce tube avec 2 mL d'une solution d'acide sulfurique à 10 % dans le méthanol qui permettra la dérivation des HAA en leurs formes méthyl-esters.

La dérivation s'opère en plaçant les tubes au bain marie à 50 °C pendant une heure.

Du fait de la volatilité du MTBE, une bonne étanchéité des bouchons est importante lors de cette étape pour limiter l'évaporation du MTBE, afin d'avoir non seulement une préparation d'échantillon qui soit homogène sans échantillons trop concentrés et hors gamme, mais également pour avoir un volume de MTBE suffisant pour que la reprise du surnageant pour les extraits soit suffisamment aisée, sans risque de prélèvement de phase aqueuse.

Quoiqu'il en soit, la concentration des extraits résultant de l'évaporation du MTBE durant l'étape de dérivation est doublement contrôlée, d'une part avec la mesure du volume final d'extrait dans le MTBE et, d'autre part, grâce au suivi des étalons internes traceurs.

Après dérivation, les tubes sont placés au réfrigérateur pendant 10 minutes au moins pour permettre le refroidissement et limiter les erreurs de mesures de volumes finaux liées à une évaporation du MTBE.

Puis, dans chaque tube, on ajoute 5 mL d'une solution aqueuse à 100 g/L en sulfate de sodium et 50 g/L en sulfate de cuivre pentahydraté.

On homogénéise au vortex quelques instants puis l'échantillon est prêt pour sa reprise.

Pour la reprise des extraits après dérivation, on prélève dans chacun des tubes 135 µL du MTBE surnageant que l'on transvase dans un vial brun avec insert et auquel sera rajouté ultérieurement l'étalon interne avant analyse par GC-ECD.

Le reste du MTBE surnageant est récupéré et mesuré précisément à l'aide d'une micro-seringue. Le volume final servira lors du calcul des résultats finaux.

Il est recommandé d'opérer de façon relativement rapide lors de la phase de reprise des extraits et mesure des volumes finaux pour limiter l'évaporation du MTBE. Le travail en binôme permet de réduire au minimum cette erreur.

Annexe 8 – Conditions analytiques du dosage des acides haloacétiques, des haloacétonitriles et des halocétone

• HAA

Colonne : Rtx-Cl Pesticides 30 m*0,32 mm ID, 0,50 µm

Injection : 1 µl splitless

Température d'injecteur : 175 °C

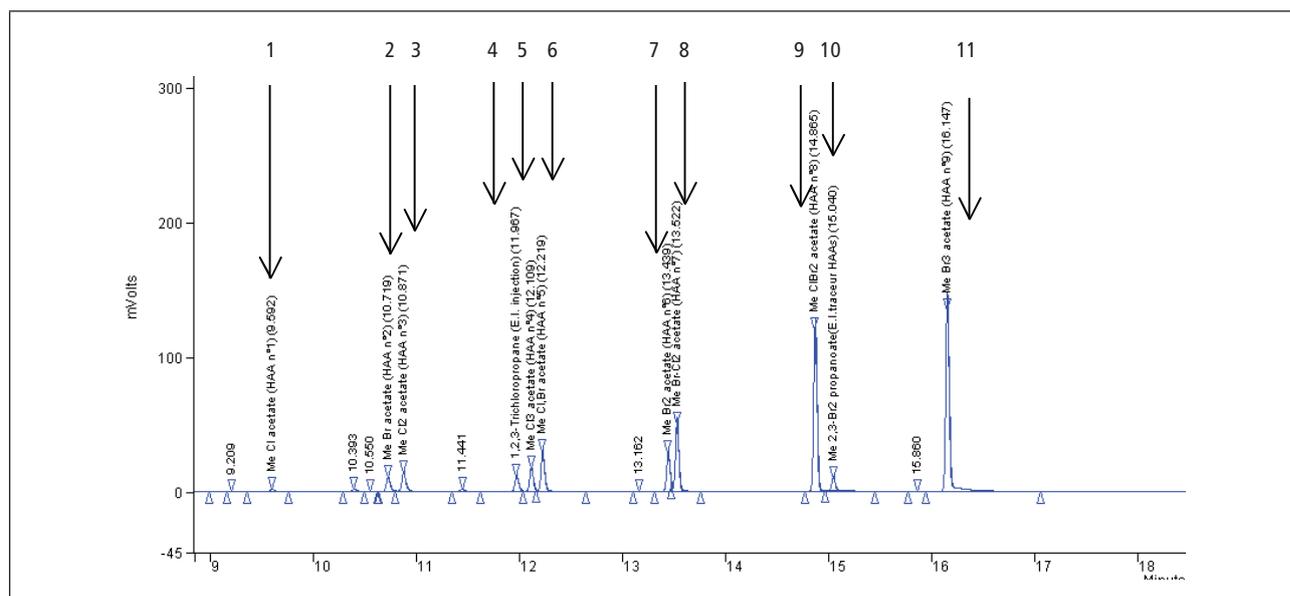
Gaz vecteur : hélium (débit constant 1 ml/min)

ECD température : 300 °C

Programmation four :

(10 °C/min)

40 °C (tenu 4 min) → 200 °C



Liste des composés : (formes méthyl-ester des acides après méthylation)

- n° 1 (t_R=9,59min) : méthyl chloro-acétate
- n° 2 (t_R=10,72min) : méthyl bromo-acétate
- n° 3 (t_R=10,87min) : méthyl dichloro-acétate
- n° 4 (t_R=11,96min) : 1,2,3-trichloro-propane (E.I injection)
- n° 5 (t_R=12,11min) : méthyl trichloro-acétate
- n° 6 (t_R=12,22min) : méthyl chlorobromo-acétate
- n° 7 (t_R=13,44min) : méthyl dibromo-acétate
- n° 8 (t_R=13,52min) : méthyl bromodichloroacétate
- n° 9 (t_R=14,86min) : méthyl chlorodibromoacétate
- n° 10 (t_R=15,04min) : méthyl 2,3-dibromopropionate (E.I traceur des HAAs)
- n° 11 (t_R=16,14min) : méthyl tribromo-acétate

• HAN, haloacétone

Colonne : Rtx-Cl Pesticides 30 m*0,32 mm ID, 0,50 µm

Injection : 1 µl splitless

Température d'injecteur : 175 °C

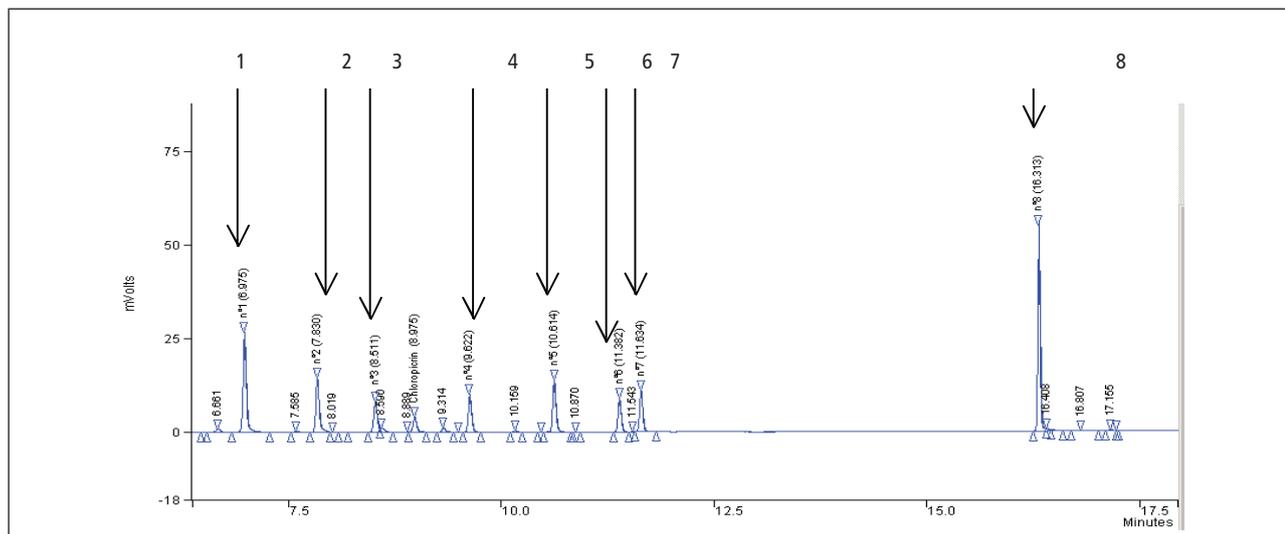
Gaz vecteur : hélium (débit constant 1 ml/min)

ECD température : 300 °C

Programmation four :

(10 °C/min)

40 °C (tenu 4 min) → 200 °C

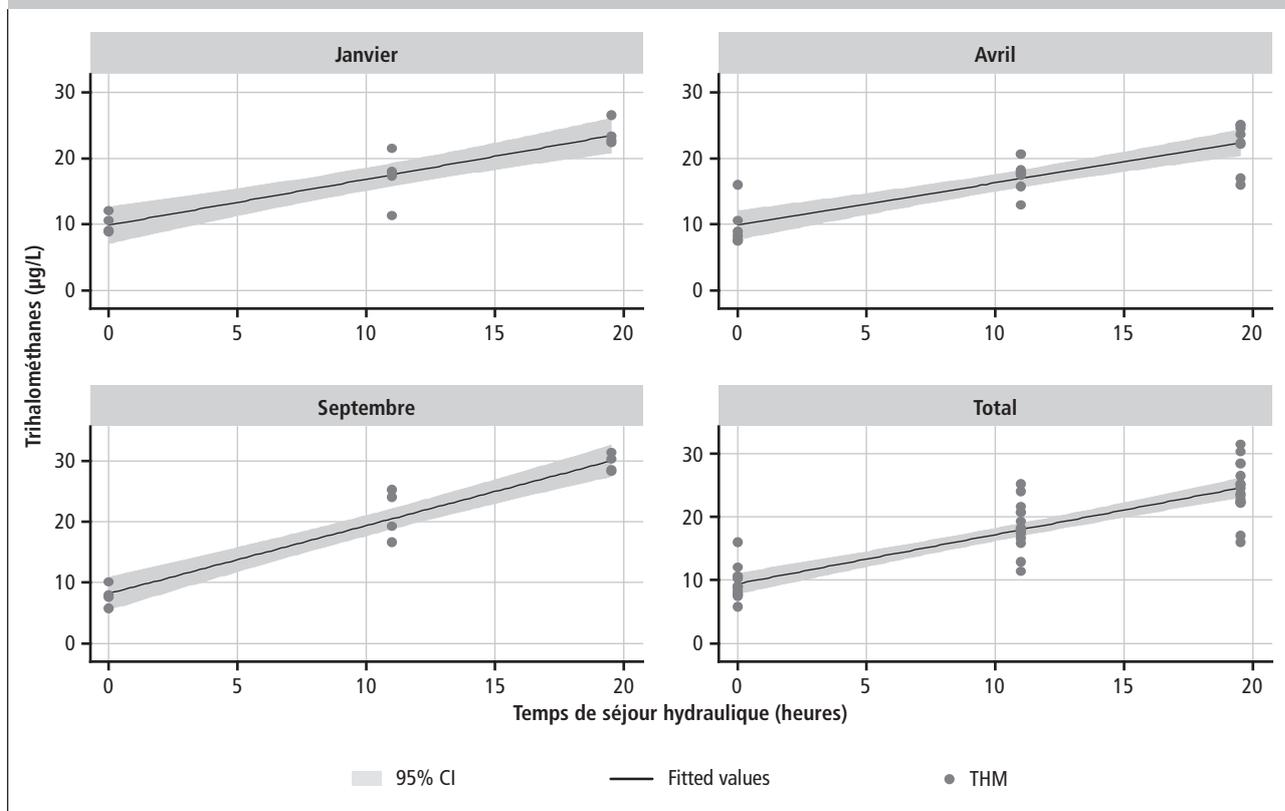


Liste des composés :

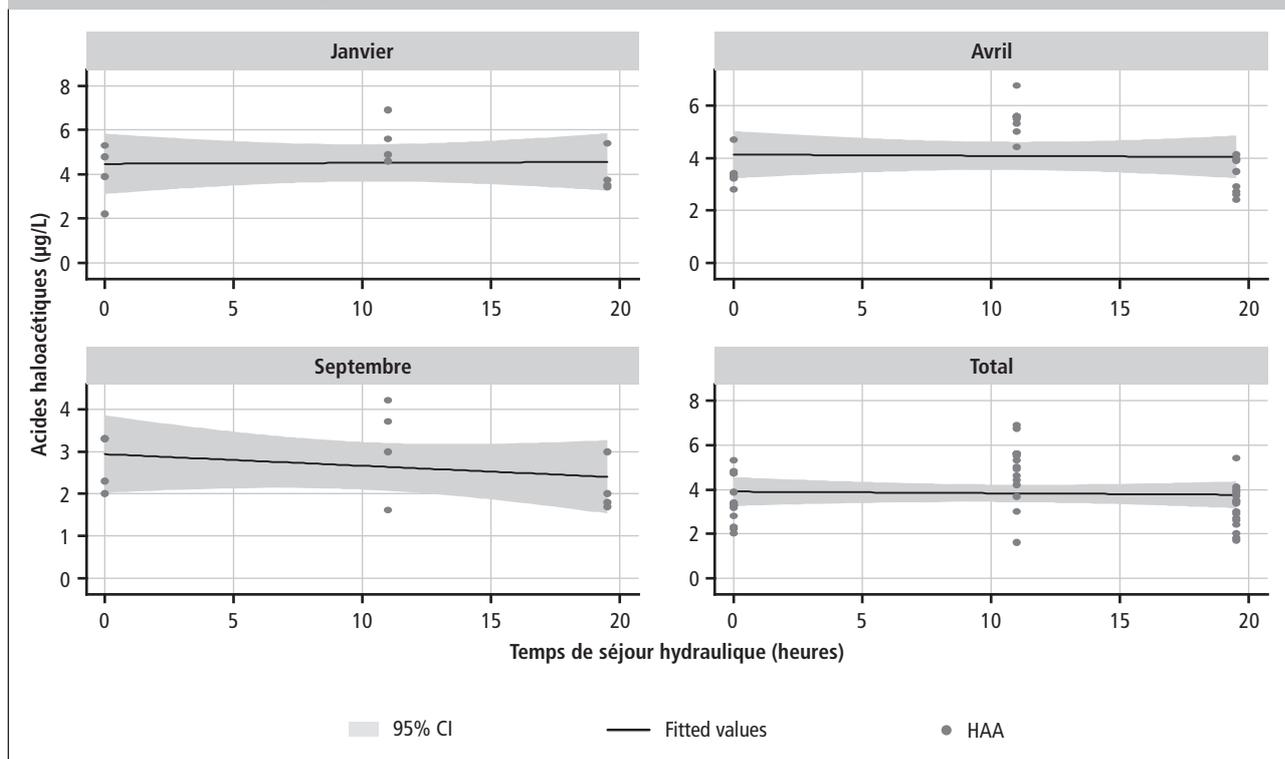
- n° 1 ($t_r=6,97\text{min}$) : trichloroacétonitrile (TCAN)
- n° 2 ($t_r=7,83\text{min}$) : dichloroacétonitrile (DCAN)
- n° 3 ($t_r=8,51\text{min}$) : 1,1-dichloro-2-propanone
- n° 4 ($t_r=9,62\text{min}$) : bromochloroacétonitrile (BCAN)
- n° 5 ($t_r=10,61\text{min}$) : 1,1,1-trichloro-2-propanone
- n° 6 ($t_r=11,38\text{min}$) : dibromoacétonitrile (DBAN)
- n° 7 ($t_r=11,63\text{min}$) : 1,2,3-trichloropropane (E.I. d'injection)
- n° 8 ($t_r=16,31\text{min}$) : décafluorobiphényle (E.I. traceur HAN – haloacétones)

Annexe 9 – Évolution des sous-produits de chloration (trihalométhanes, acides haloacétiques, haloacétonitriles) en fonction du temps de séjour hydraulique : Le Mans

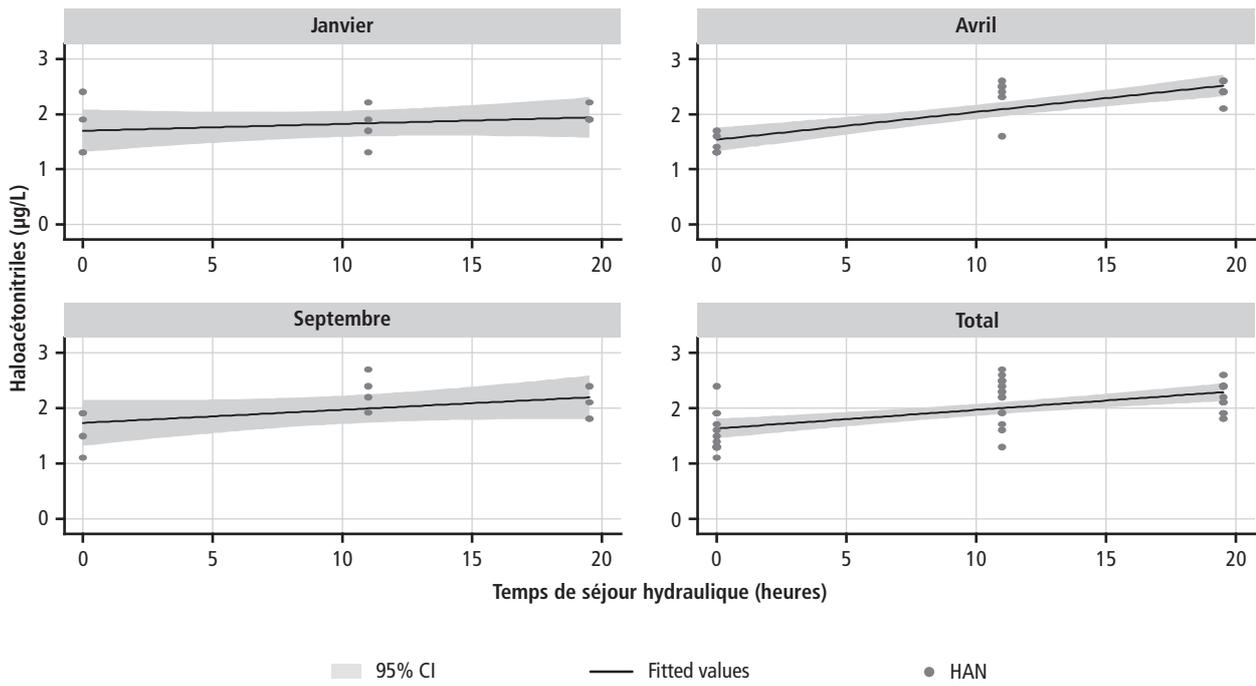
1/ LES TRIHALOMÉTHANES



2/ LES ACIDES HALOACÉTIQUES

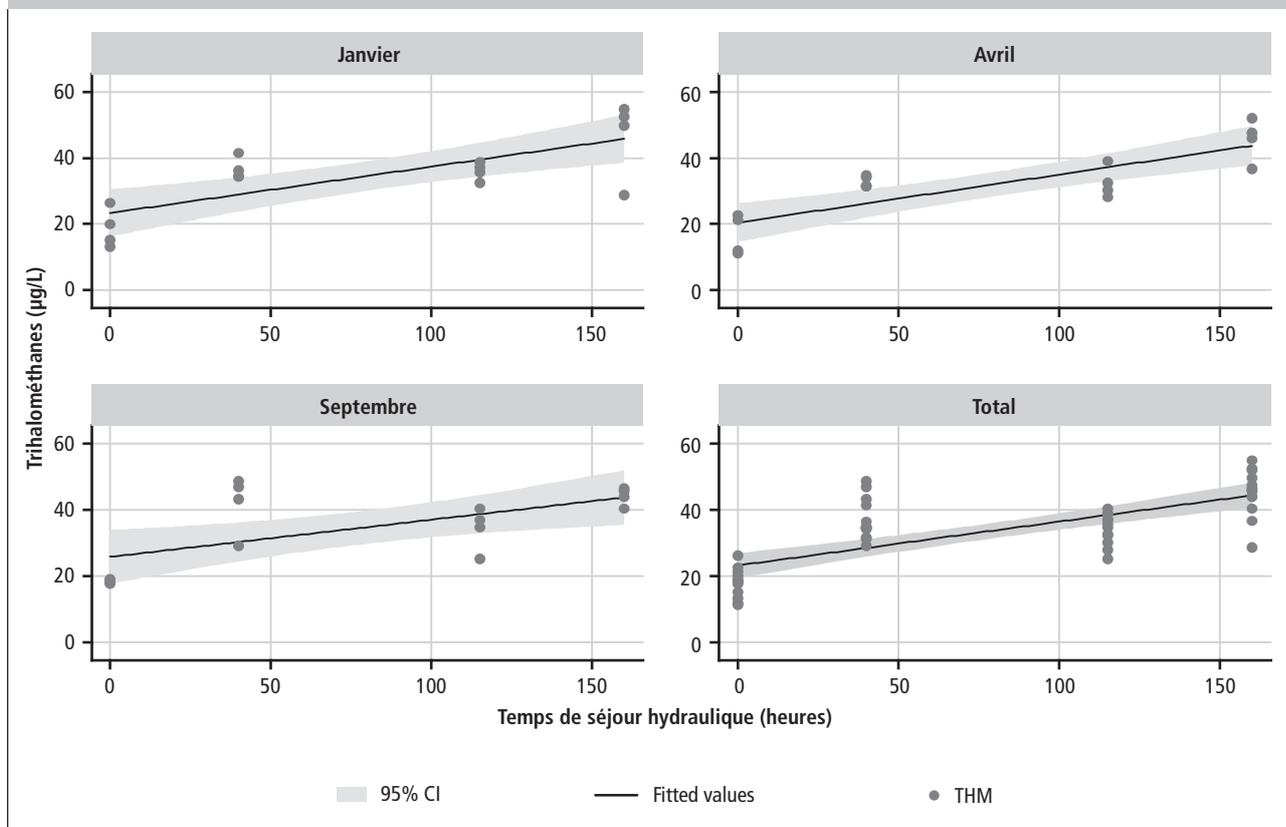


3/ LES HALOACÉTONITRILES

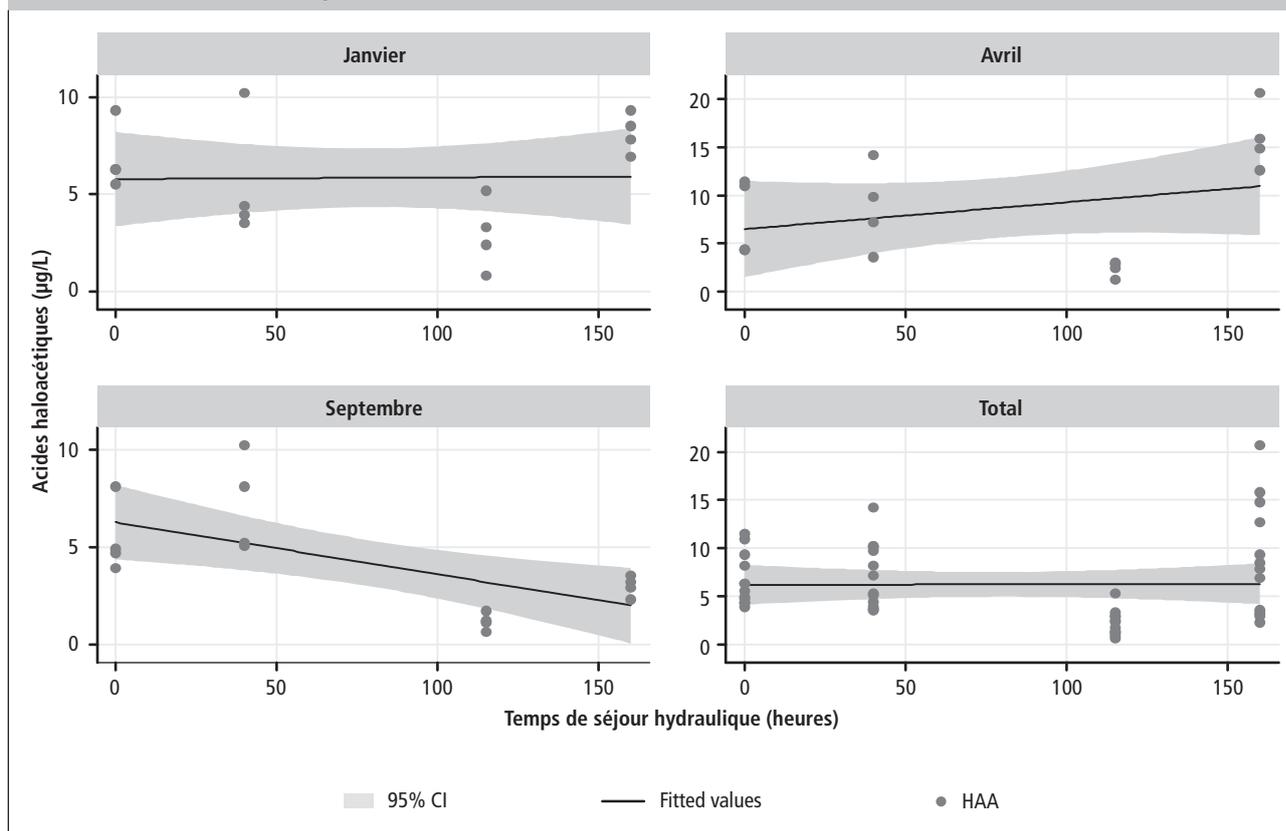


Annexe 10 – Évolution des sous-produits de chloration (trihalométhanes, acides haloacétiques, haloacétonitriles) en fonction du temps de séjour hydraulique : Sablé-sur-Sarthe

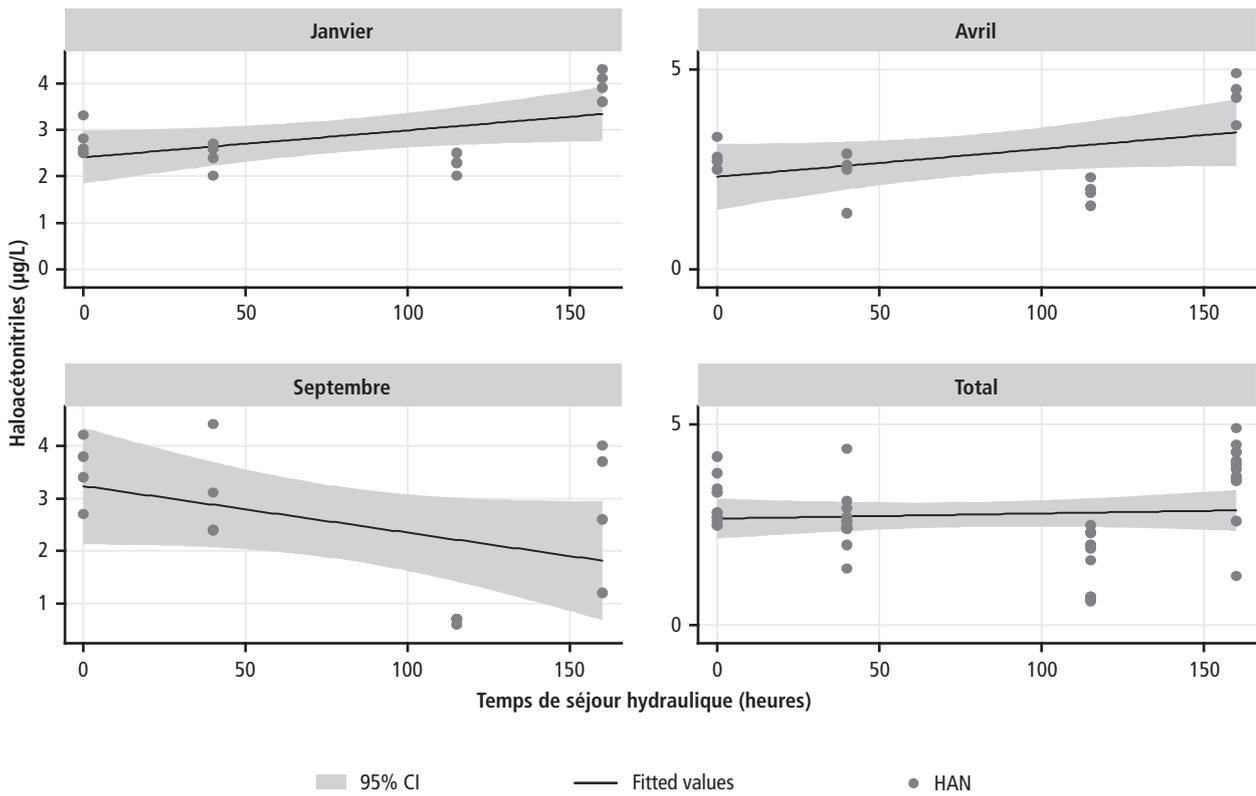
1/ LES TRIHALOMÉTHANES



2/ LES ACIDES HALOACÉTIQUES

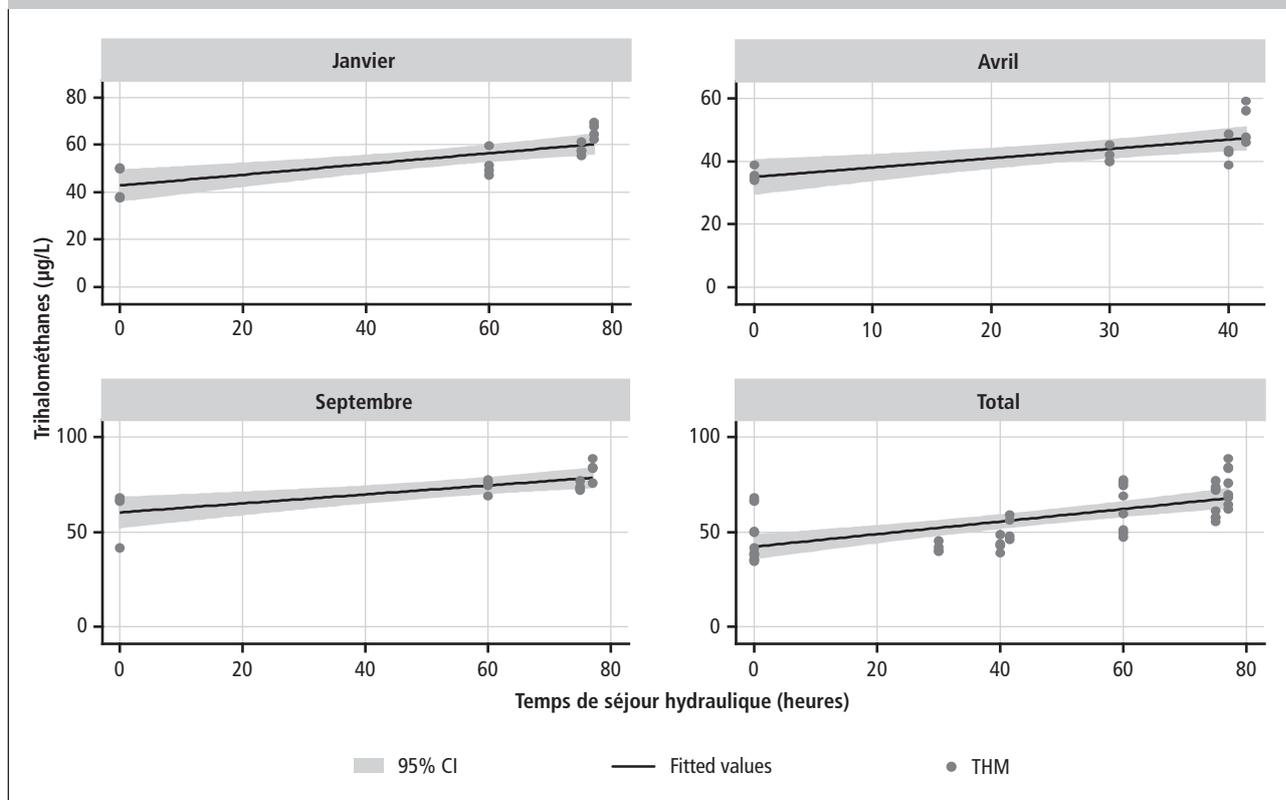


3/ LES HALOACÉTONITRILES

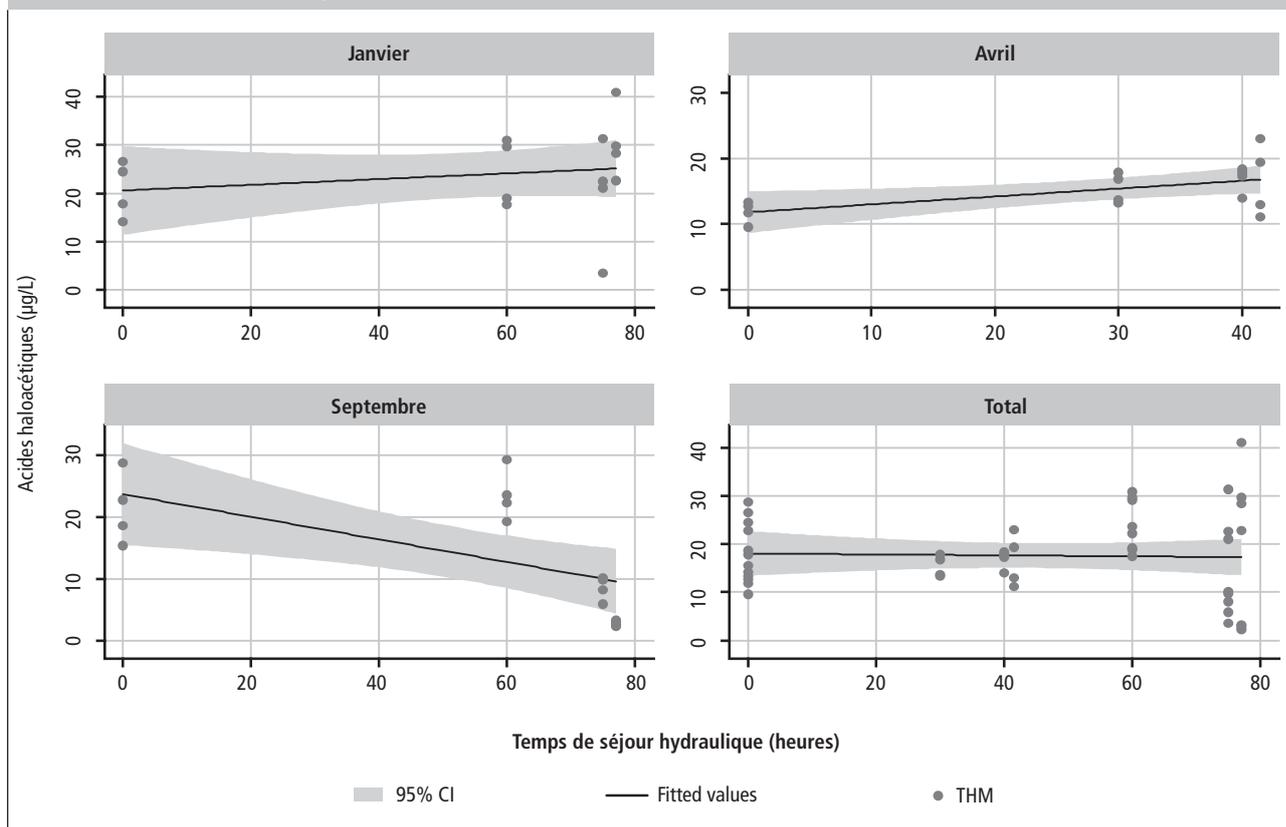


Annexe 11 – Évolution des sous-produits de chloration (trihalométhanes, acides haloacétiques, haloacétonitriles) en fonction du temps de séjour hydraulique : Mervent

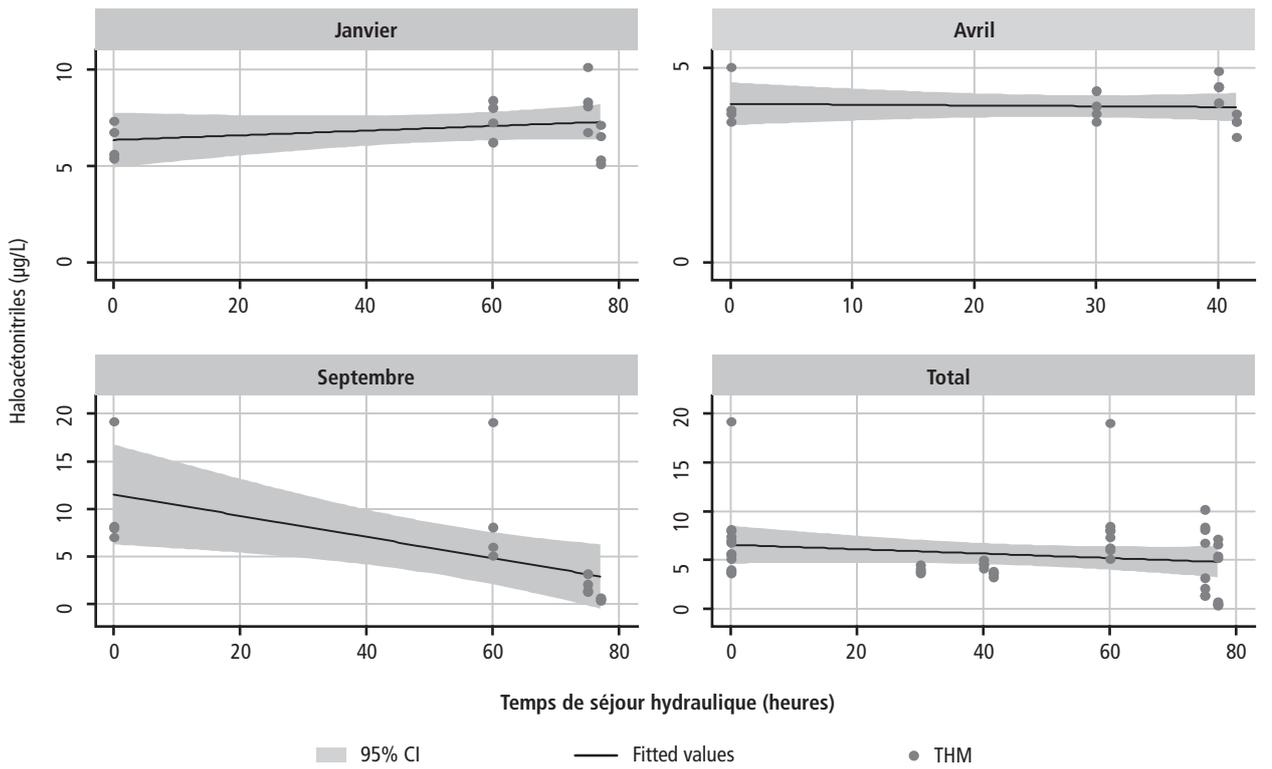
1/ LES TRIHALOMÉTHANES



2/ LES ACIDES HALOACÉTIQUES



3/ LES HALOACÉTONITRILES



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

Des études épidémiologiques ont montré une association entre les sous-produits de chloration présents dans l'eau potable et certains cancers chez l'homme. Le manque de cohérence entre les études empêche cependant d'établir une courbe dose-effet. Les incertitudes relatives à la mesure de l'exposition, rendue difficile par le nombre de voies d'exposition impliquées et les variations des concentrations dans les réseaux d'eau, en sont en partie responsables.

L'étude présentée dans ce rapport décrit l'évolution de trois familles de sous-produits de chloration (les trihalométhanes, les acides haloacétiques et les haloacétonitriles), observée dans quatre réseaux d'eau français en 2006 et 2007. Concernant les trihalométhanes, dont les concentrations doublent en moyenne entre l'usine et le robinet, un modèle prévoyant les concentrations dans le réseau d'eau a été élaboré. Les cinq variables d'entrée sont la concentration en trihalométhanes et le chlore libre résiduel à la sortie de l'usine ; deux variables indiquant la réactivité de la matière organique (absorbance UV spécifique ou SUVA, et la consommation de chlore libre dans l'usine de traitement avant distribution) ; le temps de séjour hydraulique dans le réseau d'eau.

La réglementation française impose une valeur limite sur les trihalométhanes dans l'eau potable et la majorité des contrôles sont effectués en sortie d'usine. Appliqué à ces mesures, le modèle développé permettrait de mieux surveiller l'exposition des français.

Disinfection by-products in French drinking water

Sampling campaigns in four drinking water systems and predicting model for the evolution of trihalomethanes

Epidemiological studies have underlined an association between disinfection by-products in drinking water and some cancers in humans. However, we can not conclude for a dose-response relationship because of a lack of consistency between studies. Uncertainties related to exposure assessment, which is difficult by the number of routes of exposure involved and changes in concentrations in drinking water network, are partly responsible.

The study presented in this report describes the evolution of three categories of disinfection by-products (trihalomethanes, haloacetic acids and haloacetonitriles), observed in four French drinking water systems in 2006 and 2007.

For trihalomethanes, whose concentrations are doubling between treatment plant and tap water of consumers, a model for predicting concentrations in the drinking water system was developed. The five variables are the concentration of trihalomethanes and free residual chlorine out of treatment plant; two variables indicating the reactivity of organic matter (specific UV absorbance or SUVA, and consumption of free chlorine in the treatment plant before distribution); the hydraulic residence time in the drinking water network.

The French legislation imposes a limit value for trihalomethanes in drinking water and the majority of measures are sampled out from treatment plants. Applied to these measures, the model developed could improved exposure surveillance of the French.

Citation suggérée :

Mouly D, Joulin E, Rosin C, Beaudreau P, Zeghnoun A et al. 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 (Fra) : Institut de veille sanitaire, novembre 2008, 73 p. Disponible sur : www.invs.sante.fr

INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE

12 rue du Val d'Osne

94 415 Saint-Maurice Cedex France

Tél. : 33 (0)1 41 79 67 00

Fax : 33 (0)1 41 79 67 67

www.invs.sante.fr

ISSN : 1958-9719

ISBN : 979-2-11-098478-4

ISBN-NET : 978-2-11-098465-4

Tirage : 370 exemplaires

Impression : France-Repro-

Maisons-Alfort

Réalisé par Diadeis-Paris

Dépôt légal : février 2009