

**E**  
École

**N**  
nationale

**S**  
supérieure de

**C**  
chimie de

**R**  
Rennes

**UNIVERSITE  
BRETAGNE  
LOIRE**

**THÈSE / ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE  
CHIMIE DE RENNES**

*sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'ENSCR**

*Mention : Chimie*

**École doctorale 3M**

présentée par

**Lucie TSAMBA**

*Ingénieure Chimie ParisTech*

Préparée à l'Unité Mixte de Recherche (n° 6226)  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes

# Modélisation prédictive de la formation de sous-produits de chloration dans des ambiances confinées

## Applications aux piscines couvertes

**Thèse soutenue le 25 septembre 2018**  
devant le jury composé de :

**Jean-Luc BOUDENNE**

Professeur, CNRS, Aix-Marseille Université / *Rapporteur*

**Joseph DE LAAT**

Professeur, Université de Poitiers, ENSI Poitiers / *Rapporteur*

**Carole CATASTINI**

Chef de projets, ANSES / *Examineur*

**Fabien GÉRARDIN**

Ingénieur d'études, INRS / *Examineur*

**Pierre LE CLOIREC**

Professeur, ENSCR / *Directeur de thèse*

**Nicolas CIMETIÈRE**

Maître de conférences, ENSCR / *Encadrant de thèse*

**Olivier CORREC**

Ingénieur de Recherche, CSTB / *Encadrant de thèse*

**Dominique WOLBERT**

Professeur, ENSCR / *Encadrant de thèse*



*“Silly things do cease to be silly if they are done by sensible people in an impudent way”*

Jane Austen, *Emma*, 1815



## Remerciements

« *Bientôt j’ retire le treillis, bientôt j’ retourne à la vraie vie* »

Bigflo et Oli, *La vraie vie*

J’ai toujours porté une attention particulière aux remerciements donnés en début de thèse, parce qu’ils en disent souvent beaucoup sur le contexte dans lequel la recherche s’est déroulée. Le travail présenté ci-après, en particulier, s’inscrit dans un projet initié bien avant mon arrivée au laboratoire, et n’aurait jamais pu être réalisé sans l’intervention, le soutien, les prières et les offrandes divines de ceux qui ont croisé ma route ces 3 dernières années.

Je tiens tout d’abord à remercier mon directeur de thèse, Pierre Le Cloirec, d’avoir accepté d’encadrer ce travail et de m’avoir accordé liberté et confiance. Je remercie également mes encadrants : Nicolas Cimetière, Olivier Correc, Anthony Couzinet et Dominique Wolbert, qui m’ont accompagnée et qui ont toujours fait en sorte que je puisse avancer dans mes recherches. Je dois des remerciements particuliers à Philippe Humeau et son infatigable optimisme, qui a porté ce sujet et à qui l’existence de cette thèse doit beaucoup. Je souhaite également remercier Joseph De Laat et Jean-Luc Boudenne qui ont accepté d’examiner ce travail.

J’ai été accueillie pendant 2 ans au sein de l’équipe Chimie et Ingénierie des Procédés de l’ENSCR. Je remercie tous les personnels pour leur accueil et leur aide. En particulier Isabelle Soutrel et Apolline Lalande qui m’ont formée sur le GC-MS et qui m’ont beaucoup aidée à mettre en place mes manipulations, ainsi que Pierre Largillière qui m’a appris à faire des raccords de qualité décente sans trop se moquer de moi.

La dernière année de thèse s’est déroulée au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, à Nantes. Je remercie mes collègues d’Aquasim qui m’ont permis de travailler dans un cadre convivial et chaleureux : Gwénaëlle Haese, Aurélie Tricoire, Marc Augeai, Gaëlle Bulteau, Julie Bertho. Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements au duo Patrice Métaireau/Marc Bodelle, sans lesquels le bassin expérimental ne serait pas ce qu’il est aujourd’hui, et qui ont contribué à l’animation de mes déjeuners par leurs anecdotes et remarques toujours intéressantes et pertinentes.

Je remercie mes collègues et amis doctorants avec qui j’ai partagé râleries, plaintes et ragots : Ni, Arwa, Kamagaté, Margaux, Lionel, Wei et Nina à Rennes ; Vanessa, Jean-Romain et Alexandre à Nantes. Merci pour les heures passées à discuter qui n’ont jamais été perdues.

Merci à ceux qui partagent mon chemin depuis longtemps et qui doivent être nommés ici car ils m’ont souvent permis de prendre du recul et de revenir à la vraie vie. Merci à Clara, Lorraine, Hadrien et Dénia d’être là depuis plus de 10 ans maintenant. Merci à mes amis de promo Mélissa, Wendy, Agnès et Thomas pour leur bonne humeur ainsi que pour les soirées et voyages passés et futurs.

Merci à ma famille, mes parents, mon frère Théo et ma sœur Estelle qui devront afficher mon diplôme dans leur salon.

Enfin, merci à mon François d’être bien plus qu’un brillant ingénieur et chercheur.



## Sommaire

<b>Remerciements</b> .....	5
<b>Introduction générale</b> .....	11
<b>Liste des acronymes</b> .....	13
<b>Index des molécules</b> .....	14
<b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique</b> .....	17
1.1. Les piscines et la réglementation en France .....	18
1.1.1. Définition, classification et fonctionnement des piscines.....	18
1.1.2. Risques sanitaires liés à l'utilisation des piscines.....	23
1.2. Pollution apportée par les baigneurs – Cinétiques et mécanismes de chloration des précurseurs.....	25
1.2.1. Apports en polluants .....	25
1.2.2. Des polluants aux précurseurs – Formulation des Body Fluides Analogues (BFA) .....	26
1.2.3. Chloration des précurseurs – Cinétiques et mécanismes .....	28
1.2.4. Influence de l'eau de remplissage : précurseurs et potentiels de formation pour l'eau potable du réseau, spéciation des SPCs.....	36
1.3. Modélisation de la formation des SPCs – Couplage cinétique et hydraulique .....	41
1.3.1. Modèles cinétiques .....	41
1.3.2. Modélisation des écoulements dans les piscines.....	45
1.3.3. Couplages cinétique et hydraulique.....	47
1.4. Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) : une nouvelle méthode d'analyse des SPCs. 50	
1.4.1. Présentation du MIMS.....	50
1.4.2. Application à l'analyse des SPCs en piscine.....	54
1.5. Positionnement du sujet .....	56
<b>Chapitre 2 : Analyse des sous-produits de chloration dans l'eau et dans l'air : développement d'une méthode d'analyse par Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS)</b> .....	59
2.1. Introduction.....	59
2.2. Matériels et méthodes .....	59
2.2.1. Présentation du MIMS.....	59
2.2.2. Réactifs et préparation des solutions.....	62
2.2.3. Banc expérimental de génération d'un flux de trichloramine .....	62
2.3. Résultats et discussion .....	64
2.3.1. Évaluation et stabilité du banc de génération de trichloramine.....	64
2.3.2 Mesures des SPCs par spectrométrie de masse à introduction par membrane (MIMS).....	69
2.4. Conclusion .....	85

<b>Chapitre 3 : Chloration du BFA et modélisation des cinétiques de formation des sous-produits de chloration</b> .....	87
3.1. Introduction.....	87
3.2. Matériel et méthodes.....	87
3.2.1. Réalisation des cinétiques et prélèvements.....	87
3.2.2. Méthodes d'analyse .....	89
3.2.3. Modélisation cinétique.....	90
3.3. Résultats et discussion .....	93
3.3.1. Consommation de chlore .....	93
3.3.2. Formation du chloroforme (TCM) .....	96
3.3.3. Formation du dichloroacétonitrile (DCAN) .....	100
3.3.4. Influence de l'eau du réseau .....	103
3.4. Conclusion .....	109
<b>Chapitre 4 : Le bassin expérimental, conception, construction et validation des modèles</b> .....	111
4.1. Introduction.....	111
4.2. Matériels et méthodes .....	111
4.2.1. Présentation du bassin expérimental.....	111
4.2.2. Méthodes de prélèvement et d'analyse .....	113
4.3. Campagnes d'essais.....	116
4.3.1. Campagnes 1 et 2 : Première évaluation du bassin expérimental, validation du BFA et évaluation de la reproductibilité des campagnes .....	116
4.3.2. Campagne 3 : Évaluation de l'impact du nombre de baigneurs sur la formation des SPCs .....	121
4.4. Modélisation hydraulique du bassin .....	124
4.4.1. Réalisation des traçages .....	124
4.4.2. Modélisation.....	125
4.4.3. Modèle simplifié.....	127
4.5. Transfert eau-air des sous-produits volatils.....	128
4.6. Validations des modèles.....	133
4.6.1. Modèle de réacteur simplifié .....	133
4.6.2. Modèle de réacteur complexe .....	135
4.7. Conclusion .....	137
<b>Conclusion générale</b> .....	138
<b>Liste des figures</b> .....	140
<b>Liste des tableaux</b> .....	146

<b>Références.....</b>	<b>148</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>157</b>



## Introduction générale

En 2017, environ 12 millions de personnes pratiquaient la natation en loisir, ce qui fait de ce sport le deuxième plus pratiqué en France après la marche à pieds. Les piscines publiques, et en particulier municipales, accueillent les scolaires, mais également les clubs, et proposent des activités de plus en plus variées (aquagym, toboggans...).

Pour assurer la qualité microbiologique de l'eau des bassins, le désinfectant majoritairement utilisé est le chlore, sous forme gazeuse ou d'eau de Javel. Sa réaction avec les matières organiques présentes dans l'eau provoque la formation de sous-produits de chloration (SPCs). Ces derniers ont été étudiés initialement dans le cadre de la production et du transport d'eau potable. Cependant, la nature et la concentration en matières organiques étant plus élevée dans les eaux de piscines à cause des apports des baigneurs, les SPCs sont généralement retrouvés en plus grande quantité dans ce milieu.

Plus de 600 SPCs différents ont à ce jour été identifiés. Ces molécules ont des toxicités différentes, et, pour la majorité d'entre elles, les données toxicologiques sont encore rares. Cependant, certaines molécules ont fait l'objet d'une attention particulière. Les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques (HAA), par exemple, ont été très largement étudiés, dans l'eau potable et dans l'eau de piscine, car ils représentent la part majoritaire des SPCs. Si leur toxicité est avérée, elle semble être moindre que celle des SPCs azotés. Ces derniers sont donc de plus en plus étudiés, à la fois dans les réseaux d'eau potable et dans les piscines. De plus, les chloramines, minérales et organiques, sont surveillées car elles sont sources de désagréments (odeurs, irritations) pour les baigneurs et les consommateurs de l'eau du réseau.

Les paramètres influençant la formation des SPCs dans les piscines ont été identifiés mais restent encore relativement peu étudiés, et très peu de modèles de prédiction de leur occurrence dans les piscines sont disponibles à ce jour. Les apports organiques liés aux baigneurs ont été partiellement quantifiés. Cependant beaucoup de molécules, notamment liées à la consommation de produits pharmaceutiques ou à l'utilisation de produits de soin restent à identifier. Si l'importance de l'observation des règles d'hygiène par les baigneurs pour la qualité de l'eau du bassin est avérée, peu de données sont disponibles concernant l'influence des conditions opératoires (pH, température de l'eau et de l'air, vitesse de recirculation de l'eau, volume de purge etc...) sur la qualité de l'eau du bassin. En effet, il peut s'avérer compliqué de mettre en place des campagnes de prélèvement de grande ampleur dans les piscines, en raison de la présence de public. Par ailleurs, certains paramètres importants comme la fréquentation ne peuvent pas être contrôlés. Dans ces conditions, une étude rigoureuse nécessite un grand nombre de prélèvements et un traitement statistique important.

L'analyse elle-même des SPCs n'est pas toujours facile. La plupart des molécules nécessitent l'emploi de techniques d'analyse sophistiquées et la réalisation de prélèvements qui peuvent être longs et fastidieux. Depuis, une méthode d'analyse par Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) a fait son apparition dans les années 2000. Si l'instrumentation est relativement complexe, cette méthode présente l'avantage de permettre d'obtenir des données en temps réel dans l'eau et dans l'air. Ces données sont particulièrement intéressantes pour réaliser l'ajustement de modèles pour les espèces volatiles, incluant des constantes de transfert eau-air. La plupart des méthodes d'analyse conventionnelles n'ont pas une fréquence d'acquisition suffisante pour suivre les variations de concentrations dans l'eau et l'air.

L'exposition des baigneurs et des personnels de surveillance et d'entretien à certains des SPCs se fait en partie par inhalation, du fait de la volatilité des molécules. Leur transfert de l'eau, où elles sont

formées, vers l'air, dépend lui aussi de paramètres hydrauliques liés à la température et à l'agitation de la surface du bassin. Cet aspect est rarement mis en relation avec les cinétiques de formation des SPCs dans l'eau.

A l'échelle du laboratoire en revanche, la chloration des matières organiques présentes dans l'eau a fait l'objet de nombreuses études. Les mécanismes et les cinétiques de chloration des précurseurs de SPCs sont de mieux en mieux documentés. Cependant ces données restent peu utilisées pour l'élaboration de modèles visant à simuler ou prédire la formation des SPCs dans les eaux de piscines. En effet, les modèles de prédiction développés pour les SPCs dans l'eau potable ou l'eau de piscine sont, dans une large part, empiriques.

Cette étude a pour objectif de développer un modèle de prédiction des SPCs dans l'eau et l'air des piscines couvertes. Le développement se base à la fois sur une étude en réacteurs fermés à l'échelle du laboratoire de la cinétique de formation des SPCs ciblés, mais également sur la mise au point d'un bassin expérimental permettant la réalisation de campagnes de prélèvement pour la calibration et la validation du modèle mis en place. Ce bassin est à l'échelle 1/10<sup>ème</sup> par rapport à une piscine standard. Les modèles développés pourront donc s'appliquer à échelle réelle. Une méthode innovante d'analyse des SPCs en temps réel par MIMS a également été étudiée. Sa mise en place permettrait d'acquérir facilement de nombreuses données expérimentales et de renforcer la calibration et la validation des modèles.

En particulier, ce travail s'attache à apporter des éléments de réponse aux questionnements suivants :

- Quels modèles ou solutions existent actuellement pour prévoir l'occurrence des SPCs dans l'eau et l'air des piscines couvertes ?
- Le MIMS est-il une solution analytique pertinente pour l'analyse des SPCs ? Dans quelle mesure et sous quelles conditions opératoires peut-il être employé pour suivre les variations de SPCs dans l'eau et l'air des piscines ?
- Quels sont les principaux contributeurs à la consommation de chlore et à la formation des SPCs ? Quelles sont les cinétiques de formation des SPCs et quels paramètres de qualité d'eau influencent significativement les concentrations en SPCs ?
- Comment modéliser de façon adéquate et rapide le comportement hydraulique des bassins ?
- Quels sont les effets de la présence des baigneurs sur le transfert eau-air des molécules volatiles ?

Dans un premier temps, ce mémoire décrit l'état des connaissances et des réglementations actuelles pour les piscines couvertes françaises. Les modèles existants sont décrits. L'analyse des performances du MIMS pour la quantification des SPCs est développée dans le second chapitre. L'étude des cinétiques de formation à l'échelle laboratoire est ensuite présentée. Enfin, la modélisation hydraulique et le couplage sont réalisés et les résultats des modèles sont évalués.

## Liste des acronymes

AFNOR : Agence Française de normalisation

AFSSET : Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (devenue ANSES en 2010)

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

BFA : Body Fluid Analogue. Reconstitution chimique de la composition des fluides corporels

CFD : Computational Fluid Dynamic = dynamique des fluides numérique

Cl/N : Rapport molaire chlore/azote

Cl/P : Rapport molaire chlore/précurseur de SPC

CSTR : Continuous Stirred-Tank Reactor = Réacteur continu parfaitement agité

CTA : Centrale de Traitement d'Air

DBPFP : Disinfection By-Products Formation Potential = Potentiel de formation de sous-produits de désinfection

DOC : Dissolved Organic Carbon = Carbone organique dissous

DPD-FAS : Diéthylphénylènediamine – Ferrous ammonium sulfate = méthode colorimétrique de dosage du chlore libre et total

EPA : Environmental Protection Agency = Agence gouvernementale américaine de protection de l'environnement

FP : Formation potential = potentiel de formation

HAA : Haloacetic acid = acide haloacétique

HAN : Haloacétonitrile

LOD : Limit of Detection = limite de détection

LOQ : Limit of Quantification = Limite de quantification

MIMS : Membrane Inlet Mass Spectrometer = Spectromètre de masse à introduction par membrane

MON : Matières Organiques Naturelles

NPOC : Not Purgeable Organic Carbon = Carbone organique non purgeable

PPCPs : Pharmaceuticals and Personal Care Products = Produits pharmaceutiques et d'hygiène

SPC : Sous-produit de chloration

SPD : Sous-produit de désinfection

SUVA : Specific UV absorbance = absorbance spécifique des UV

THM : Trihalométhanes

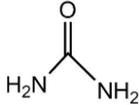
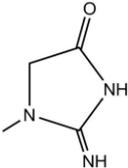
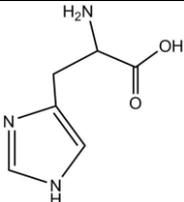
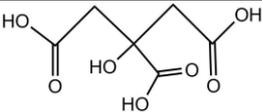
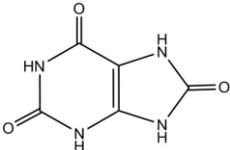
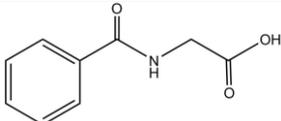
TN : Total Nitrogen = Azote total

TOC : Total Organic Carbon = Carbone Organique Total

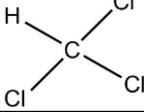
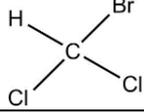
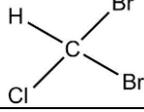
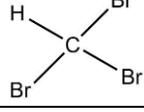
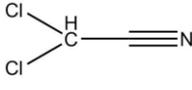
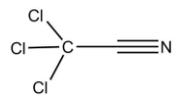
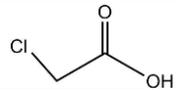
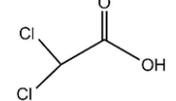
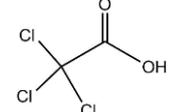
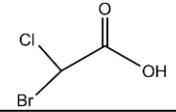
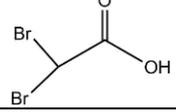
TTHM : Total THM = THM totaux = somme des concentrations molaires des THM

## Index des molécules

### Précurseurs

Molécule	Formule brute	Formule développée	N° CAS
Ammoniac	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	7664-41-7
Urée	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$		57-13-6
Créatinine	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$		60-27-5
L-Histidine	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$		71-00-1
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		77-92-9
Acide urique	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$		69-93-2
Acide hippurique	$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$		495-69-2

## Sous-produits de chloration

Famille	Acronyme	Molécule	Formule développée	N° CAS
Trihalométhanes	TCM	Chloroforme		67-66-3
	BDCM	Bromodichlorométhane		75-27-4
	DBCMB	Dibromochlorométhane		124-48-1
	TBM	Bromoforme		75-25-2
Haloacétonitriles	DCAN	Dichloroacétonitrile		3018-12-0
	TCAN	Trichloroacétonitrile		545-06-2
Acides haloacétiques	MCAA	Acide monochloroacétique		79-11-8
	DCAA	Acide dichloroacétique		79-43-6
	TCAA	Acide trichloroacétique		76-03-9
	BCAA	Acide bromochloroacétique		5589-96-8
	DBAA	Acide dibromoacétique		631-64-1



# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

### Sommaire

1.1. ___ Les piscines et la réglementation en France .....	18
1.1.1. ___ Définition, classification et fonctionnement des piscines .....	18
1.1.2. ___ Risques sanitaires liés à l'utilisation des piscines .....	23
1.2. ___ Pollution apportée par les baigneurs – Cinétiques et mécanismes de chloration des précurseurs .....	25
1.2.1. ___ Apports en polluants .....	25
1.2.2. ___ Des polluants aux précurseurs – Formulation des Body Fluides Analogues (BFA) .....	26
1.2.3. ___ Chloration des précurseurs – Cinétiques et mécanismes .....	28
1.2.4. ___ Influence de l'eau de remplissage : précurseurs et potentiels de formation pour l'eau potable du réseau, spéciation des SPCs .....	36
1.3. ___ Modélisation de la formation des SPCs – Couplage cinétique et hydraulique .....	41
1.3.1. ___ Modèles cinétiques .....	41
1.3.2. ___ Modélisation des écoulements dans les piscines .....	45
1.3.3. ___ Couplages cinétique et hydraulique .....	47
1.4. ___ Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) : une nouvelle méthode d'analyse des SPCs .....	50
1.4.1. ___ Présentation du MIMS .....	50
1.4.2. ___ Application à l'analyse des SPCs en piscine .....	54
1.5. ___ Positionnement du sujet de la présente étude .....	56

## 1.1. Les piscines et la réglementation en France

### 1.1.1. Définition, classification et fonctionnement des piscines

#### 1.1.1.1. Définition, classification des piscines dans le cadre législatif actuel

La définition d'une piscine proposée par la commission P91L de l'AFNOR relative à la terminologie piscine est la suivante : « une piscine est un bassin artificiel, étanche, dans lequel se pratiquent des activités aquatiques et dont l'eau est filtrée, désinfectée et désinfectante, renouvelée et recyclée, ainsi que tous les équipements strictement nécessaires à son fonctionnement ». En 2017, la France comptait un total de 1,9 millions de piscines, majoritairement privées (Fédération des Professionnels de la Piscine et du Spa), ce qui place le marché français au deuxième rang mondial derrière les États-Unis. En France, du point de vue de la réglementation, il faut distinguer les piscines privées (réservées exclusivement à l'usage de la famille), les piscines privées à usage collectif (hôtels, gîtes, centres d'accueil, etc.) et les piscines ouvertes au public et d'accès payant (piscines municipales principalement) (Fiches pratiques - Les Piscines 2013). Si les piscines privées ne sont soumises qu'à une réglementation concernant la prévention des noyades, les deux autres catégories relèvent du code de la santé publique et du code du travail qui fixent les obligations liées à l'hygiène et à la sécurité des établissements. L'arrêté du 7 avril 1981, revu en 2002, est encore aujourd'hui le texte français de référence en termes d'obligations sanitaires pour les piscines publiques.

Concernant la qualité de l'eau et de l'air, les établissements sont soumis à une obligation de résultats vis-à-vis de paramètres tels que la transparence de l'eau, le pH, l'absence de germes pathogènes etc (Tableau 1). Les ministères concernés promulguent après avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) les arrêtés sur les procédés de traitement permettant de satisfaire à ces obligations.

**Tableau 1 :** Valeurs des paramètres de fonctionnement et de qualité d'eau des piscines fixées par la réglementation

Catégorie	Paramètre	Valeur	Référence
Qualité d'eau	Teneur en Cl libre actif (sans acide isocyanurique)	Entre 0,4 et 1,4 mg.L <sup>-1</sup>	Arrêté du 7 avril 1981
	Teneur en Cl total (sans acide isocyanurique)	< teneur en chlore libre + 0,6 mg.L <sup>-1</sup>	Arrêté du 7 avril 1981
	pH (avec ou sans acide isocyanurique)	Entre 6,9 et 8,2	Article D 1332-2 du code de la santé publique
	Chlore disponible (avec traitement acide isocyanurique)	>2 mg.L <sup>-1</sup> (méthode DPD)	Arrêté du 7 avril 1981
	Teneur en Cl <sub>2</sub> total (avec acide isocyanurique)	< teneur en chlore disponible + 0,6 mg.L <sup>-1</sup>	Arrêté du 7 avril 1981
	Teneur en acide isocyanurique	<75 mg.L <sup>-1</sup>	Arrêté du 7 avril 1981
	Concentration maximale des trihalométhanes dans l'eau des piscines utilisant des procédés mettant en œuvre des lampes à rayonnement UV	100 µg.L <sup>-1</sup>	Circulaire DGS/EA4 2008-65 du 22 février 2008
	Fréquence minimum de vidange	1 fois par an	Arrêté du 7 septembre 2016
	Teneur en substance oxydables à chaud au KMnO <sub>4</sub> (indice de permanganate)	Ne doit pas dépasser de plus de 4 mg.L <sup>-1</sup> la teneur de l'eau de remplissage	Article D 1332-2 du code de la santé publique

	Fréquentation maximale instantanée	1 personne par m <sup>2</sup> de plan d'eau couvert 3 personnes pour 2 m <sup>2</sup> de plan d'eau en plein air	Article D 1332-10 du code de la santé publique
	Eau d'alimentation	Issue d'un réseau de distribution publique	Article D 1332-5 du code de la santé publique
<b>Fréquences de contrôles</b>	Fréquence de relevé de la fréquentation	1 fois par jour	Arrêté du 7 avril 1981
	Fréquence de relevé du pH	2 fois par jour	Arrêté du 7 avril 1981
	Fréquence de relevé de la transparence	2 fois par jour	Arrêté du 7 avril 1981
	Fréquence de relevé de la teneur en désinfectant	2 fois par jour	Arrêté du 7 avril 1981
	Fréquence de relevé de la température de l'eau	2 fois par jour	Arrêté du 7 avril 1981
	Fréquence de relevé des compteurs d'eau	1 fois par jour	Arrêté du 7 avril 1981
	Fréquence de relevé des observations techniques (lavages des filtres, vidanges des bassins, incidents...)	1 fois par jour	Arrêté du 7 avril 1981
	Fréquence de relevé de concentration en stabilisant (si utilisé)	1 fois par semaine	Arrêté du 7 avril 1981
<b>Microbiologie</b>	Staphylocoques pathogènes	0 dans 100 mL (pour 90 % des échantillons)	Article D-1332-2 du code de la santé publique
	Nombre de coliformes totaux	<10 dans 100 mL	Article D-1332-2 du code de la santé publique
	Nombre de coliformes fécaux	0 dans 100 mL	Article D-1332-2 du code de la santé publique
	Nombre de bactéries aérobie revivifiable dans 1 mL	<100 dans 1 mL	Article D-1332-2 du code de la santé publique
<b>Hydraulique</b>	Durée maximale de cycle	Pataugeoires : 30 min Bassin prof < 1,5 m : 1 h 30 min Bassin prof > 1,5 m : 4 h Fosse de plongée : 8 h	Article D-1332-7 du code de la santé publique
	Renouvellement eau mini	30 L.baigneur <sup>1</sup>	Arrêté du 7 avril 1981
	Débit filtre encrassé mini	70 % débit filtre propre	Arrêté du 7 avril 1981

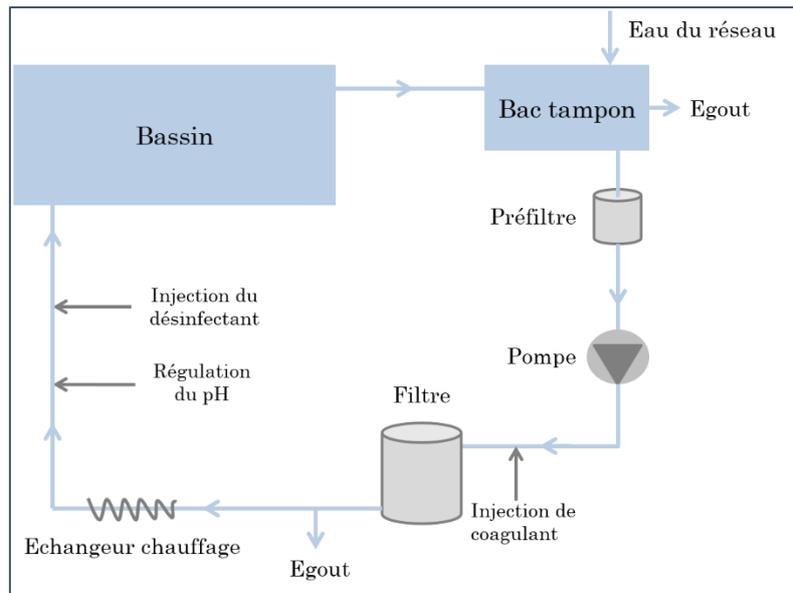
La suite de l'étude portera uniquement sur les piscines soumises au code de la santé publique, à l'exclusion des piscines thermales et à usage médical.

#### 1.1.1.2. Equipements de la piscine et fonctionnement du bassin

La majorité des piscines sont équipées de vestiaires, sanitaires et de pédiluves. Pour les bassins d'une surface supérieure à 240 m<sup>2</sup>, la présence d'un nombre minimal (dépendant de la fréquentation du bassin) de sanitaires et d'un pédiluve est obligatoire. L'objectif de ces installations est de limiter au maximum la contamination du bassin. En outre, ils nécessitent un entretien régulier. En particulier, le pédiluve doit être alimenté par une eau non recyclée et son débit d'alimentation doit assurer un taux de renouvellement de 4 à 5 V.V<sup>-1</sup>j<sup>-1</sup>, voire un renouvellement total du volume toutes les heures en cas de forte affluence. L'eau du pédiluve doit également être fortement désinfectante : dans le cas d'une désinfection au chlore, une concentration permanente de 4 à 6 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> de chlore libre dans le pédiluve est conseillée. Il doit être vidangé quotidiennement (Piscines - Hygiène et Santé 1997).

La piscine, si elle dispose d'une surface de plan d'eau supérieure à 240 m<sup>2</sup>, doit être équipée d'un système de recyclage de l'eau. En général, ce système se compose des éléments suivants (Figure 1) :

- Un bac tampon, qui permet de réguler les variations de hauteur d'eau dans le bassin dues aux variations de fréquentation. Il protège ainsi les pompes d'un risque de cavitation. Son volume doit être d'environ 1/10<sup>e</sup> du volume d'eau recirculée chaque heure. Par ailleurs il joue également un rôle dans l'élimination du chlore combiné, notamment si il est équipé d'un système de stripage. C'est dans le bac tampon qu'est réalisé l'ajout des produits chimiques de traitement de l'eau.
- Un préfiltre, qui peut prendre la forme d'un dégrilleur installé en aval du bac tampon. Il permet de protéger les pompes et de prévenir un colmatage du filtre.
- Des pompes qui assurent le débit de recirculation. Ce sont généralement des pompes centrifuges.
- Un filtre, généralement de type filtre à sable, qui peut être précédé de l'injection d'un coagulant (en général du sulfate d'aluminium). La réglementation impose que le débit du filtre encrassé soit au minimum égal à 70 % du débit du filtre propre.
- L'injection d'un désinfectant. Les désinfectants autorisés en France sont les produits chlorés (avec ou sans acide isocyanurique), le brome sous forme moléculaire liquide et l'ozone couplé au chlore. Cette injection peut être suivie d'une régulation du pH, par ajout d'acide ou de base suivant le désinfectant utilisé.
- Le chauffage de l'eau. Bien qu'il n'y ait pas de valeur de température réglementée, il est conseillé de maintenir une température de 25-27 °C pour les bassins sportifs et 28 °C pour les bassins d'apprentissage (Piscines publiques - Guide technique 2007).



**Figure 1 :** Système d'alimentation et de traitement de l'eau d'une piscine

Il existe différentes configurations de recirculation dans un bassin. Les deux configurations les plus courantes sont les suivantes :

- L'hydraulicité inversée : l'eau est reprise du bassin uniquement au niveau des goulottes et réinjectée au fond du bassin ou le long des parois verticales après traitement
- L'hydraulicité mixte : L'eau est reprise à la fois par les goulottes et par le fond du bassin. La réinjection se fait le long des parois. Dans cette configuration, il faut qu'au minimum 50 % du débit de recyclage soit assuré par une reprise en surface afin de garantir un bon renouvellement du film superficiel qui est le plus contaminé

L'hydraulique doit assurer une bonne homogénéisation du bassin, limiter les zones mortes et permettre une diffusion rapide du désinfectant. Les débits de recirculation sont réglementés en fonction de la profondeur du bassin (Tableau 1).

**Tableau 2 :** Bonnes pratiques de fonctionnement des bassins

Paramètre	Valeur	Référence
Renouvellement d'air	66 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> .baigneur <sup>-1</sup> (référence)	Afsset, 2010
Température de l'eau	27 °C	-
Renouvellement d'eau	120 L.baigneur <sup>-1</sup>	ANDES-EDF collectivités, 2011
Concentration maximum en trihalométhanes dans l'eau	100 µg.L <sup>-1</sup>	OMS, 2006
Concentration en trichloramine dans l'air	0,3 mg NCl <sub>3</sub> .m <sup>-3</sup>	Afsset, 2010

Par ailleurs, pour des raisons de sécurité la vitesse est limitée à 3 m.s<sup>-1</sup> au niveau des buses de refoulement et à 0,3 m.s<sup>-1</sup> au niveau des bouches d'aspiration pour éviter les risques de noyade.

Enfin, un volume minimum d'apport d'eau neuve est fixé à 30 L d'eau par baigneur (arrêté du 7 avril 1981). Le volume utilisé en pratique est cependant bien plus élevé (120 L en moyenne, Tableau 2).

#### 1.1.1.3. Traitement de l'air

Le traitement de l'air des piscines couvertes est indispensable, mais n'est pas réglementé car les piscines ne sont pas classées comme bâtiments à pollution spécifique (Figure 2). D'une part, il permet de réguler le taux d'humidité, qui doit être maintenu entre 60 et 80 % afin d'assurer le confort des baigneurs tout en limitant le développement de moisissures. D'autre part, il permet l'évacuation des sous-produits de désinfection (SPDs) volatils pouvant occasionner une gêne et des odeurs indésirables.

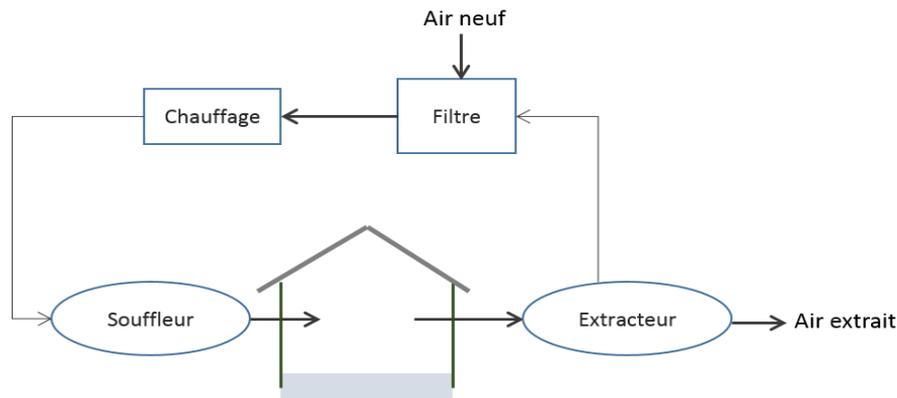


Figure 2 : Schéma d'alimentation et du traitement de l'air d'une piscine couverte (d'après Afset 2010)

Le traitement de l'air est assuré par une centrale de traitement d'air (CTA). Le taux de renouvellement d'air neuf est en général régulé automatiquement, en fonction de la température et de l'hygrométrie souhaitées. La quantité d'eau évaporée dans l'ambiance dépend de nombreux facteurs, entre autres de l'agitation du plan d'eau (elle-même liée à la fréquentation) et de la surface de plans mouillés. Ainsi, les quantités d'air neuf et d'air extrait doivent être modulées au cours de la journée pour maintenir au mieux les conditions de confort. Les installations observées dans les piscines sont généralement de deux types : la modulation d'air neuf avec récupérateur, qui permet de récupérer une partie de la chaleur de l'air extrait grâce à un échangeur, ou la modulation d'air neuf couplée à un système thermodynamique qui permet de déshumidifier en partie l'air tout en récupérant sa chaleur. En pratique, comme pour le cas de l'eau, un volume de renouvellement est souvent fixé à  $66 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{baigneur}^{-1}$  pour assurer l'évacuation des sous-produits volatils (Blanc and Melet 1992). Il est intéressant cependant de constater que dans une étude réalisée en 2007 par l'observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI) portant sur 200 piscines, si 93 % des établissements déclaraient être équipés d'un système de recyclage d'air régulé de façon automatique, près de 44 % d'entre eux déclaraient ventiler par ouverture des fenêtres (Guillam *et al.* 2007).

La qualité de l'air n'est pas encadrée par le code de la santé publique. Seul le code du travail impose des valeurs limites pour le chlore ( $1,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  sur 15 min) et pour le chloroforme ( $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  sur 8 h). Pour les piscines équipées d'un déchloraminateur UV, la circulaire DGS/EA4/2008-65 du 22 février 2008 impose des mesures de trichloramine et des trihalométhanes deux fois par an. Concernant la concentration de trichloramine dans l'air, l'INRS propose une valeur maximale de  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . En revanche, l'AFSSET propose dans son rapport de 2010 une valeur maximale de  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  accompagnée de la classification des piscines en tant que « bâtiment à pollution spécifique », ce qui imposerait le renouvellement minimal de l'air à  $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{baigneur}^{-1}$  (Tableau 2). De plus, les rhinites, l'asthme et les insuffisances respiratoires chroniques sont classées comme maladies professionnelles

liées aux travaux exposants aux dérivés aminés des produits chlorés depuis 2003 (Tableau n°66 du Décret n°2003-110 du 11 février 2003).

### 1.1.2. Risques sanitaires liés à l'utilisation des piscines

#### 1.1.2.1. Risques microbiologiques

La nécessité d'utilisation d'un désinfectant dans l'eau des piscines ainsi que le besoin d'entretien et de nettoyage régulier des équipements sont causés par l'apport d'agents pathogènes dans les piscines par les baigneurs. Leur transmission se fait généralement par ingestion ou contact avec l'eau ou encore par contact avec le sol et les parois du bassin. Le Tableau 3 présente les principaux micro-organismes pathogènes susceptibles de contaminer les baigneurs.

**Tableau 3** : Principaux virus et bactéries susceptibles d'être retrouvés dans les piscines (Afsset 2010)

Type	Nom	Mode de contamination	Pathologies associées	Temps d'inactivation
Bactérie	E. coli O157:H7	Ingestion d'eau	Colites hémorragiques sporadiques	<1 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Shigella	Ingestion d'eau	Infections intestinales	<1 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Salmonella	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	<1 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Campylobacter jejuni	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	<< 1min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Yersinia enterocolitica	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	<1 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Aeromonas hydrophila	Ingestion d'eau Voie cutanée	Surinfections de plaies Gastro-entérite	De 1 min à plus de 30 min selon les souches (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Staphylococcus aureus	Voie cutanée	Surinfections de plaies Infections urinaires	<1 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Streptococcus pyogenes	Voie cutanée	Infections cutanées bénignes	<1 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5)
	Legionella pneumophila	Inhalation d'aérosols contaminés dans les sanitaires	Légionellose	Abattement de 2 log en 30 min à 0,3 ppm de chlore libre
	Pseudomonas aeruginosa	Voie cutanée	Otites Conjonctivites	<1 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5) Mais 7 jours à 15ppm de chlore si formation de biofilm
Virus	Norovirus	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	Abattement de 1,1 log en 5 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=6, 5°C)
	Hépatite A	Ingestion d'eau	Hépatite A	Abattement de 4 log en 6 min à 0,5 ppm de chlore libre
	Adénovirus	Voie cutanée	Conjonctivite	Abattement dépendant du type
	Astrovirus	Ingestion d'eau	Gastro-entérite	Abattement de 3 log en 60 min (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH=7,5, 20°C)
	Entérovirus	Ingestion d'eau	Méningites Affections digestives et respiratoires	Abattement de 4 log en 5 min (1ppm Cl <sub>2</sub> )
Protozoaires	Giardia duodenalis	Ingestion, cocontact	Gastro-entérite	45 min nécessaires pour détruire les kystes (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH = 7,5)
	Cryptosporidium	Ingestion	Gastro-entérite	10 jours nécessaires pour détruire les oocystes (1ppm Cl <sub>2</sub> , pH = 7,5)
Amibes	Naegleria fowleri	Inhalation	Méningo-encéphalite presque toujours fatale	30 min (0,92 ppm Cl <sub>2</sub> , pH = 7) pour le trophozoite ; 30 min (0,5 ppm Cl <sub>2</sub> , pH = 7) pour le kyste
	Acanthamoeba	Contact, inhalation	Kératite	30 min (1,1 ppm Cl <sub>2</sub> , pH = 7) pour le trophozoite ; 24 h (4 ppm Cl <sub>2</sub> , pH = 7) pour le kyste

La qualité de l'eau de piscine est aujourd'hui, du point de vue microbiologique, considérée comme bonne en France (WHO 2006). Les cas recensés de contamination sont rares en Europe, en partie parce que la baignade n'est pas toujours identifiée comme étant la source de l'infection. De plus, la majorité des cas sont corrélés avec un taux de désinfectant utilisé en quantité insuffisante (WHO 2006). Il faut cependant noter que la qualité de l'eau de piscine est très variable dans le monde : aux États-Unis, il a été recensé entre 2000 et 2014 environ 25 000 cas de contaminations liées à la présence de micro-organismes pathogènes dans des eaux de piscines (Center for Disease Control and Prevention, 2018).

#### 1.1.2.2. Risques liés à l'exposition aux sous-produits de chloration

L'exposition aux sous-produits de chloration (SPCs) provoque des pathologies diverses. D'une part, les chloramines minérales et organiques sont associées à des gênes respiratoires, de l'asthme ou le développement d'allergies. D'autre part, les trihalométhanes ainsi que d'autres sous-produits sont suspectés d'être potentiellement cancérigènes (Tableau 4).

Des études portant sur les nageurs professionnels mais également sur le personnel des piscines ont montré des risques accrus de développer des allergies ou des affections respiratoires chroniques (Jacobs *et al.* 2007, Fisk *et al.* 2010, Florentin *et al.* 2011, Burns *et al.* 2015). Ce constat a conduit à classer l'exposition aux dérivés azotés du chlore comme maladie professionnelle pour les maîtres-nageurs sauveteurs en 2003.

L'exposition à la trichloramine et aux dérivés du chlore semble également avoir des effets significatifs sur les enfants en bas âge fréquentant les piscines. Bien que les conclusions soient encore controversées (Font-Ribera *et al.* 2011, Valeriani *et al.* 2017), de nombreuses études montrent que la fréquentation des piscines par les bébés augmente leur risque de développer de l'asthme ou des pathologies respiratoires chroniques (Bernard 2005, Schuez-Havupalo *et al.* 2014, Andersson *et al.* 2015). L'AFSSET émet des recommandations spécifiques à l'activité « bébé nageur » pour la qualité de l'eau et de l'air, parmi lesquelles celle de ne pas dépasser une concentration en chlore combiné dans l'eau de 0,2 mg.L<sup>-1</sup>, ou celle de réaliser une ventilation tout air neuf du hall pendant au moins une heure avant la séance (Afsset 2010).

**Tableau 4 :** Quelques sous-produits de chloration et leurs risques associés

Composé	Risque	Référence
Trichloramine	Irritations des yeux et des voies respiratoires supérieures, asthme	(Massin <i>et al.</i> 1998)
Chloroforme	Cancérigène possible (IARC groupe 2B)	IARC
Bromodichlorométhane	Cancérigène possible (IARC groupe 2B)	IARC
Dibromochlorométhane	Non classifié comme cancérigène (IARC groupe 3)	IARC
Bromoforme	Non classifié comme cancérigène (EPA groupe 3)	IARC
Haloacétonitriles	L'exposition de lymphoblastes humains conduit à l'observation de ruptures d'ADN	Muellner <i>et al.</i> , 2007
Acide dichloroacétique	Cancérigène possible (IARC groupe 2B)	IARC
Hydrate de chloral	Cancérigène probable (IARC groupe 2A)	IARC

La toxicité accrue des eaux de piscines par rapport à l'eau potable alimentant le bassin a été démontrée (Chowdhury *et al.* 2014). Concernant la génotoxicité, il est à noter que les SPCs azotés sont généralement plus toxiques que les SPCs carbonés, et que les SPCs bromés sont plus toxiques que les SPCs chlorés (Manasfi, Coulomb, *et al.* 2017). Par ailleurs, l'exposition aux THM a été liée à un risque accru de cancer de la vessie (Teo *et al.* 2015).

## 1.2. Pollution apportée par les baigneurs – Cinétiques et mécanismes de chloration des précurseurs

La pollution apportée par les baigneurs dans le bassin prend différentes formes. Parmi les polluants d'origine humaine, on peut distinguer la pollution particulaire (cheveux, peaux mortes, etc) de la pollution diffuse (urine, sueur, sébum). La contribution de certains produits cosmétiques et pharmaceutiques (Pharmaceutical and Personal Care Products, ou PPCPs) et notamment celle des écrans solaires à la pollution des eaux de baignades a été récemment mise en évidence (Zwiener *et al.* 2007). Cependant cet aspect ne sera pas approfondi dans cette étude.

### 1.2.1. Apports en polluants

Keuten *et al.* (Keuten *et al.* 2012) effectuent une classification intéressante des apports en polluants. Ils divisent ces derniers selon trois catégories : l'apport polluant initial, l'apport polluant continu et l'apport polluant accidentel. L'apport polluant initial est essentiellement constitué des particules, résidus et salissures se trouvant sur la peau du baigneur et libérés dans l'eau pendant les premières minutes dans l'eau. L'apport polluant continu, inhérent à la baignade, est principalement constitué de sueur et de cellules de la peau. Enfin, l'apport polluant accidentel, principalement constitué par l'urine et les matières fécales, regroupe les rejets, volontaires ou non, qui ne sont pas liés à l'activité de la baignade. La pollution particulaire représente une contribution importante à la pollution initiale et plus généralement aux apports organiques dans les eaux de piscines. Wyczarska-Kokot a relevé des concentrations allant de 24 mg.L<sup>-1</sup> à 1615 mg.L<sup>-1</sup> de matières en suspension (MES) dans les eaux de lavage de filtres de 26 piscines polonaises. Kim *et al.* (2002) montrent que la chloration de cheveux produit plus de chloroforme que l'urine, à masses égales.

L'apport initial moyen est estimé à 211 mg de carbone organique total (TOC) par baigneur et 46 mg d'azote total (TN) par baigneur (Keuten *et al.* 2012). Il faut cependant noter que ces valeurs sont fortement dépendantes de certains paramètres (sexe, âge, longueur des cheveux, exercices physiques récents, etc) et varient donc selon le public fréquentant le bassin. Weng et Blatchley (Weng and Blatchley 2011) mesurent par exemple, des rejets en urée correspondant à des valeurs de plus de 260 mg TN.baigneur<sup>-1</sup> lors d'une compétition, ce qui est expliqué par le fait que les compétiteurs n'ont pas pris de douche avant d'entrer dans l'eau.

L'apport polluant continu est également quantifié par Keuten *et al.* (Keuten *et al.* 2014). Pour 30 min d'exercice, les moyennes s'établissent à 250 mg.baigneur<sup>-1</sup> et 77 mg.baigneur<sup>-1</sup> pour le carbone organique non purgeable (NPOC) et l'azote total (TN) respectivement. Ces valeurs dépendent encore une fois de nombreux paramètres, notamment la température de l'eau et l'intensité de l'activité. De plus, si les molécules azotées proviennent essentiellement de la sueur, l'apport carboné ne correspond pas à la composition de la sueur et ne peut être expliqué que par le sébum, les lipides présents sur la peau et probablement les PPCPs.

L'apport polluant accidentel est beaucoup plus difficile à évaluer que les deux précédents, puisqu'il dépend exclusivement de comportements humains. Quelques études donnent des indications sur le comportement d'hygiène des nageurs (prise d'une douche savonnée avant d'entrer dans le bassin par exemple) par le biais de questionnaires (Wiant 2011). Cependant, la quantification se fait principalement via la mesure de la concentration de certaines molécules présentes dans les fluides humains telles que l'urée ou la créatinine par exemple. Plus récemment, l'acésulfame potassium, un édulcorant non métabolisé, a été utilisé comme traceur de l'urine dans les bassins (Jmaiff Blackstock *et al.* 2017), mettant en évidence des quantités de 50 L et 75 L d'urine dans des piscines canadiennes de 400 et 800 m<sup>3</sup> respectivement.

### 1.2.2. Des polluants aux précurseurs – Formulation des Body Fluides Analogues (BFA)

Les apports moyens en fluides corporels (principalement urine et sueur) étant quantifiés, l'étude de la composition de ces derniers permet de déterminer les molécules précurseurs des SPCs. A partir de ces données, il a été possible de formuler un mélange de composé équivalent, en termes d'apports moléculaires, aux fluides corporels. Ces mélanges sont appelés Body Fluides Analogues (BFA) et permettent de mimer en laboratoire ou en pilote la pollution apportée par les baigneurs. Leur composition sera présentée ci-dessous.

#### 1.2.2.1. Composition de la sueur et de l'urine

La sueur comporte une charge organique relativement faible. La molécule organique la plus importante en masse dans sa composition est l'urée avec 680 mg.L<sup>-1</sup> (Tableau 5). On peut également noter la L-histidine, la créatinine et l'acide lactique comme composés organiques entrant dans sa composition, à des concentrations cependant très faibles (Callewaert *et al.* 2014). L'ammoniaque est présent dans la sueur à une concentration de 180 mg.L<sup>-1</sup>, soit à une concentration environ trois fois moindre que dans l'urine (Florentin *et al.* 2011).

L'urine est responsable de l'essentiel de l'apport en précurseurs, bien que les flux d'urine apportés par les baigneurs soient dix à vingt fois inférieurs aux flux de sueur. Elle contient une forte concentration en sels, notamment NaCl (8 g.L<sup>-1</sup>), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,6 g.L<sup>-1</sup>) et KCl (1,6 g.L<sup>-1</sup>) (Putnam 1971). Parmi les composés organiques, on peut noter de nouveau l'urée et la créatinine, mais également les acides uriques et hippuriques et des acides aminés, particulièrement L-histidine et glycine (Putnam 1971).

**Tableau 5** : Principaux composés azotés de l'urine et de la sueur (d'après WHO 2006)

Composés azotés	Sueur		Urine	
	Concentration moyenne (mg.L <sup>-1</sup> )	Part de l'azote total (%)	Concentration moyenne (mg.L <sup>-1</sup> )	Part de l'azote total (%)
Urée	680	68	10240	84
Ammoniac	180	18	560	5
Acides aminés	45	5	280	2
Créatinine	7	1	640	5
Autres composés	80	8	500	4
Azote total	992	100	12220	100

#### 1.2.2.2. Formulation de BFA

Le BFA est constitué des principaux composés présents dans l'urine et la sueur, dans le but de la reproduire de manière synthétique. Sa formulation est validée par la mesure des concentrations en SPCs qui doivent être similaires à celles obtenues en conditions réelles, à équivalents baigneurs égaux. La demande en chlore doit également être identique.

Les trois principales formules de BFA existant dans la littérature sont celles de Judd et Black (Judd and Black 2000), Judd et Bullock (Judd and Bullock 2003), et Goeres *et al.* (Goeres *et al.* 2004). La formule de Judd et Bullock de 2003 est une amélioration de la formule de Judd et Black (élimination des sels n'intervenant pas dans la formation des SPCs) et est de loin la formule la plus utilisée dans la littérature. La composition de cette formule est présentée dans le Tableau 6.

**Tableau 6** : Formulation du BFA de Judd et Bullock (2003)

Constituant	Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Carbone (mg.L <sup>-1</sup> )	Azote (mg.L <sup>-1</sup> )
Chlorure d'ammonium	2000	-	520
Urée	14800	2960	6900
L-Histidine	1210	560	320
Acide Hippurique	1710	1040	134
Acide Urique	490	180	160
Acide Citrique	640	240	-
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4300	-	-
Créatinine	1800	770	67
Total	-	5750	7957

L'absence de la glycine, un acide aminé ayant l'une des demandes en chlore les plus élevées est notable dans cette formulation. Par ailleurs, dans leur étude Judd et Bullock ajoutent de l'acide humique au BFA afin de simuler les salissures et notamment l'apport initial en polluant.

La formulation de Goeres quant à elle, a été peu réutilisée car jugée trop peu concentrée pour un équivalent baigneur (Bradford 2014).

#### 1.2.2.3. Notion d'équivalent baigneur

Afin de définir la quantité de précurseur à apporter par baigneur, Seux (Seux 1988) définit l'équivalent baigneur comme « l'activité statistique de n baigneurs, équivalente à celle d'un individu qui se baignerait seul, sans interruption pendant une heure ». Ainsi, l'apport en urine moyen est mesuré à 50 mL.(eq baigneur)<sup>-1</sup>, celui en sueur à 200 mL.(eq baigneur)<sup>-1</sup> (WHO 2006).

**Tableau 7** : Apports en carbone et en azote d'après la classification de Keuten *et al.* (2012)

	Apport initial	Apport continu/h	Apport accidentel/h*
COT/personne (mg)	211	500	325
TN/personne (mg)	46	154	611

\*Calculé à partir d'un apport en urine de 50 mL/personne/h, le COT de l'urine étant pris égal à 6,5 g.L<sup>-1</sup> (Putnam 1971) et le TN à 12,2 g.L<sup>-1</sup> (WHO 2006)

Il est possible de constater l'importance de l'urine comme source de précurseurs azotés, ainsi que la forte proportion de composés carbonés apportés au cours des premières minutes de baignade. Cet apport peut être expliqué en grande partie par la pollution particulaire (Kim *et al.* 2002).

### 1.2.3. Chloration des précurseurs – Cinétiques et mécanismes

#### 1.2.3.1. Ammoniaque

L'ammoniaque est le composé dont la réactivité avec le chlore a été la plus étudiée. Il est rapidement oxydé en monochloramine par HOCl. En présence d'excès de chlore, la monochloramine peut être elle-même oxydée en dichloramine, puis en trichloramine. Ces réactions sont traduites par la courbe de breakpoint (Figure 4) qui décrit la formation des chloramines en fonction du rapport Cl/N, N représentant l'azote ammoniacal.

Les chloramines peuvent également être dégradées, par hydrolyse ou par dismutation pour redonner HOCl, ainsi que des produits qui ne sont pas encore tous identifiés, comme le montre le modèle de Valentine (voir Figure 3).

A pH =7,2 et pour une concentration de chlore libre égale à 1,4 mg.L<sup>-1</sup>, le modèle de Valentine montre que les principaux produits formés sont le diazote, la trichloramine (avec un rendement d'environ 10 %) et les ions nitrates (Freyfer 2012).

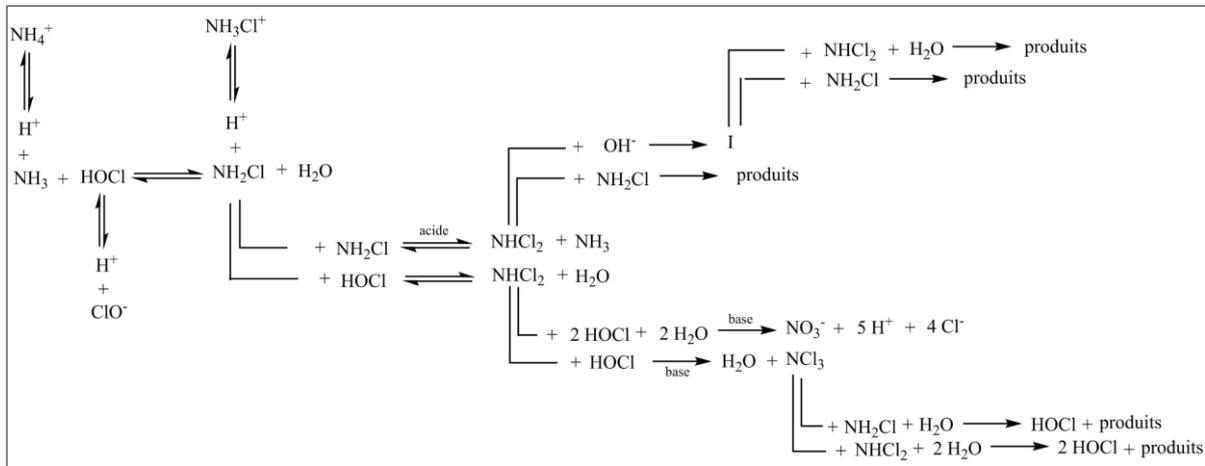
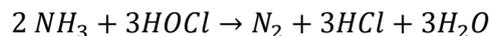


Figure 3 : Modèle de Jafvert et Valentine pour la chloration de l'ammoniaque (Jafvert and Valentine 1992)

Du point de vue cinétique, la formation de la monochloramine est très rapide (à 25°C,  $k=1,5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) (Morris and Issac 1981). De plus, l'évolution de la cinétique avec le pH montre que les formes réactives sont HOCl et  $\text{NH}_3$  : à pH acide ou basique, la réaction est beaucoup plus lente. Pour un ratio compris entre 1 et 1,5 moles de  $\text{Cl}_2$  par mole de  $\text{NH}_3$ , la dichloramine est formée plus lentement (à 25°C,  $k=1,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) (Margerum *et al.* 1978), mais elle peut également être dégradée par réaction avec la monochloramine. La cinétique de formation de la trichloramine est similaire, avec une constante mesurée à  $1,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$  (Hand and Margerum 1983) utilisée dans le modèle de Jafvert et Valentine (1992). Il faut cependant noter qu'elle est estimée à  $7,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$  par Morris et Isaac (1981). Pour des doses de chlore plus élevées, l'acide chlorhydrique se forme selon la réaction :



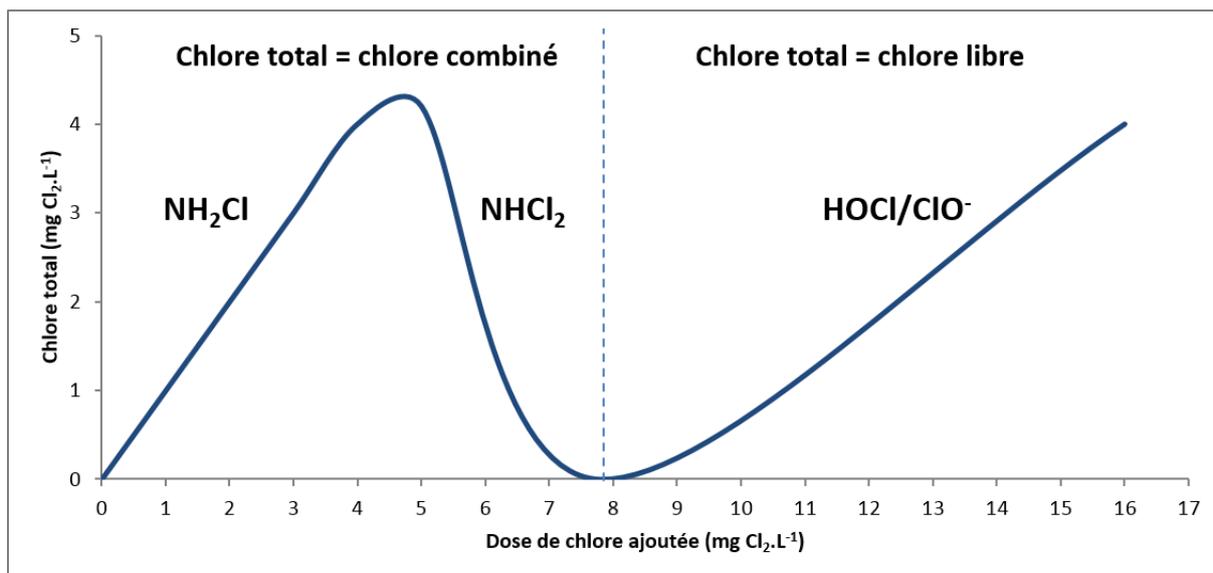


Figure 4 : Courbe de breakpoint pour une dose  $[\text{NH}_3]_0=1 \text{ mg N.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,5$

### 1.2.3.2. Urée

Chattaway est le premier à mettre en évidence un unique intermédiaire stable pour la chloration de l'urée, la dichloro-urée (Chattaway 1908). Il identifie également comme produits finaux de la réaction le diazote, le dioxyde de carbone et la trichloramine. Ces produits de la réaction sont confirmés par plusieurs études (Blatchley, and Cheng 2010, De Laat *et al.* 2011), et les ions nitrates sont ajoutés à la liste des produits finaux. D'autres produits intermédiaires sont identifiés, et une chloration progressive de l'urée est modélisée par Samples (Samples 1959). En suivant la formation des chloramines inorganiques durant cette réaction par Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS), Blatchley (2010) montre qu'une fois tous les hydrogènes ammoniacaux substitués par des atomes de chlore, la molécule d'urée est hydrolysée pour former la trichloramine, qui peut être transférée dans l'air ou former des ions nitrates. De plus, l'étude de l'influence de la variation du pH montre que le premier transfert de chlore est l'étape limitante du mécanisme, et se fait préférentiellement avec  $\text{Cl}_2$  :

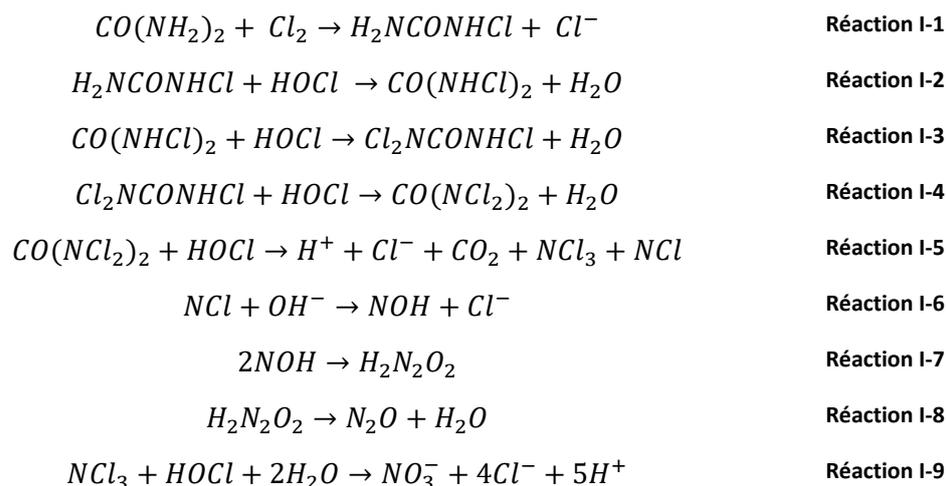


Figure 5 : Mécanisme de réaction du chlore sur l'urée (Blatchley, and Cheng 2010)

D'un point de vue cinétique, la première chloration de l'urée (réaction I-1), qui est l'étape limitante, a été modélisée comme étant une réaction d'ordre 1 par rapport à l'urée et au chlore, dont la constante cinétique est estimée à  $2,35 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Blatchley, and Cheng 2010). Il est à noter que

d'après ce modèle, le seul produit final carboné formé par la chloration de l'urée est le CO<sub>2</sub> (il n'y a donc pas de formation de chloroforme par exemple).

### 1.2.3.3. Créatinine

Alouini et Seux (1988) observent la chloration instantanée de la créatinine à différents ratios chlore/précurseur (Cl/P), aboutissant à la formation de chlorocréatinines. Celles-ci peuvent subir une lente dégradation à pH neutre ou basique, donnant des chloramines inorganiques et du dioxyde de carbone. La formation de créatinine-chloramine est également observée par Tachikawa *et al.* (2005), ainsi que celle d'hydroxycréatinine-chloramine. Le mécanisme proposé fait apparaître la méthylamine comme produit intermédiaire stable, formé par la dégradation de la créatinine-chloramine et de l'hydroxycréatinine-chloramine (Figure 6).

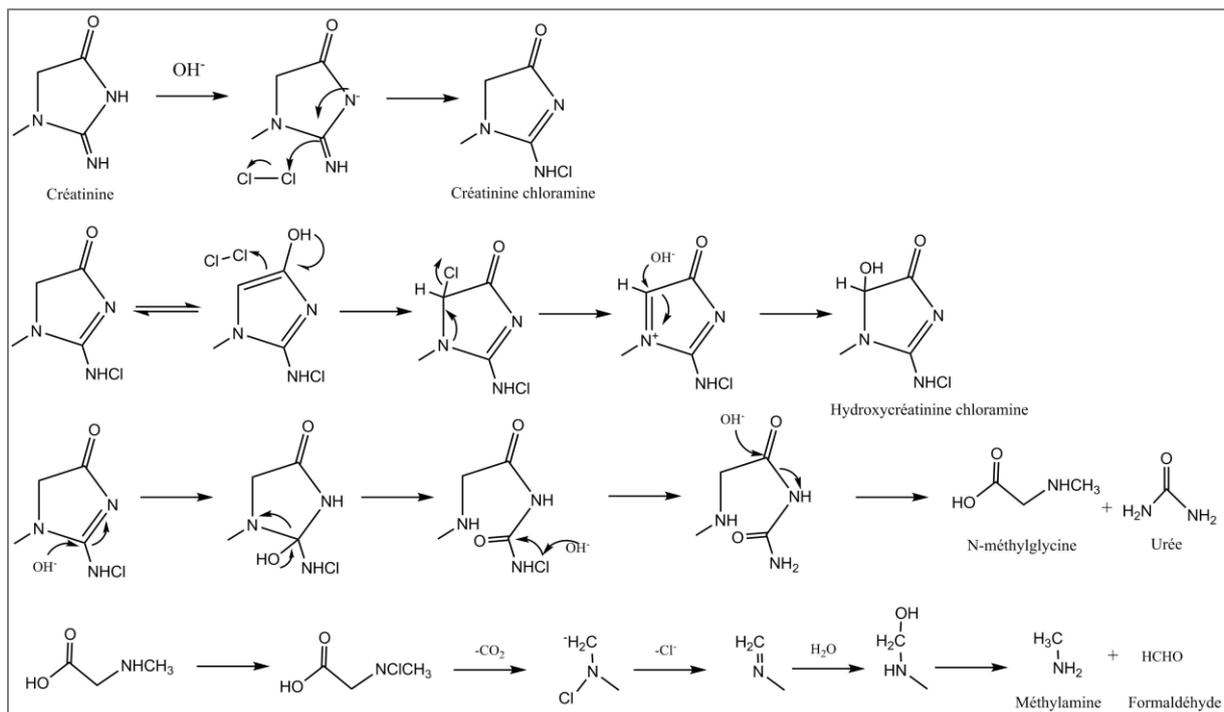
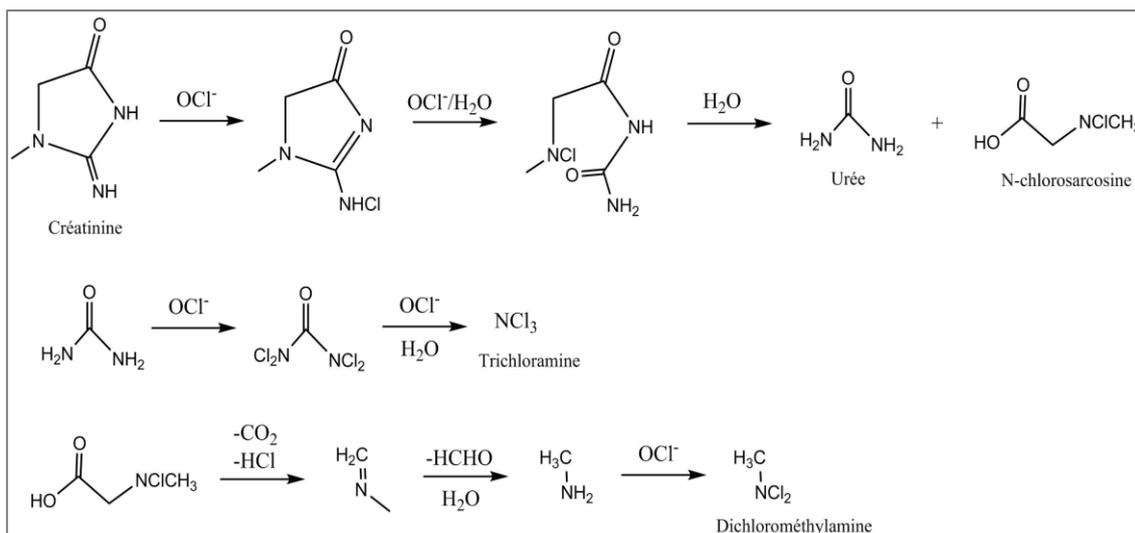


Figure 6 : Mécanisme de chloration de la créatinine (Tachikawa *et al.* 2005)

En utilisant le MIMS, Li et Blatchley (2007) démontrent que la dichloramine détectée par la méthode DPD/FAS par Alouini et Seux (1988) lors de la chloration de la créatinine est en réalité de la dichlorométhylamine, une dichloramine organique capable d'oxyder les ions iodures comme son analogue inorganique. Un mécanisme pour expliquer cette formation est également proposé (Figure 7).



**Figure 7 :** Mécanisme de formation de trichloramine et de dichlorométhylamine par chloration de la créatinine, basé sur un suivi par MIMS (Li and Blatchley 2007)

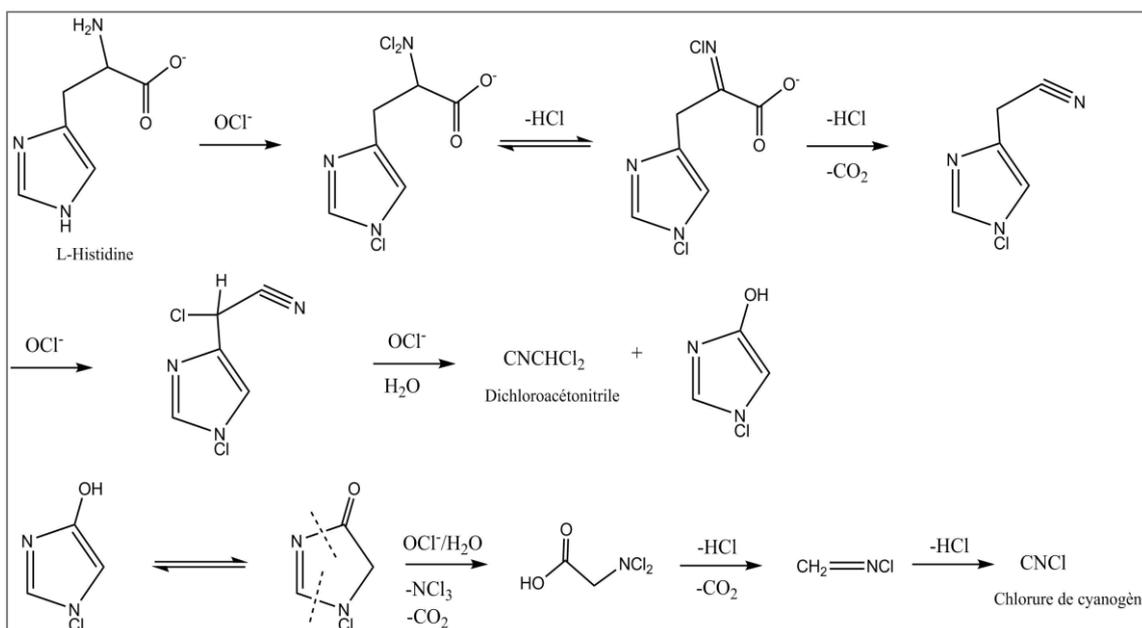
Si la première étape de réaction est très rapide, voire instantanée, la dégradation de la chlorocréatinine est relativement lente. Alouini et Seux (1988) estiment que la cinétique de cette dégradation est du premier ordre, avec une constante de vitesse égale à  $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Cependant, les produits formés par cette dégradation réagissent à leur tour ce qui entraîne un changement d'ordre apparent de la réaction après dégradation de 60 % de la chlorocréatinine.

Plus récemment, la dégradation de la chlorocréatinine a été étudiée en détail (Zhang *et al.* 2018). Il apparaît que la cinétique de chloration de la chlorocréatinine est d'ordre 2 et que les formes HOCl,  $\text{H}^+$ ; HOCl et  $\text{ClO}^-$  contribuent toutes les trois de manière non négligeable à la dégradation. Par ailleurs, le pKa de la chlorocréatinine étant égal à 8,1, la forme basique de la chlorocréatinine intervient également de manière non négligeable dans les réactions de chloration. Les constantes cinétiques ont été déterminées par Zhang *et al.* (2018). La constante cinétique apparente à pH = 7 est égale à  $1,16 (\pm 0,14) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Des analyses des intermédiaires stables par spectrométrie de masse permettent de proposer un autre mécanisme de formation de certains sous-produits tels que la dichlorométhylamine (DCMA), le dichloroacétonitrile, la chloropicrine et la trichloramine. Ce mécanisme est présenté en Figure 8.



correspondants, suivant le rapport Cl/P. Ceux-ci se dégradent ensuite lentement pour former des imines par décarboxylation, puis des aldéhydes ou des nitriles par hydrolyse.

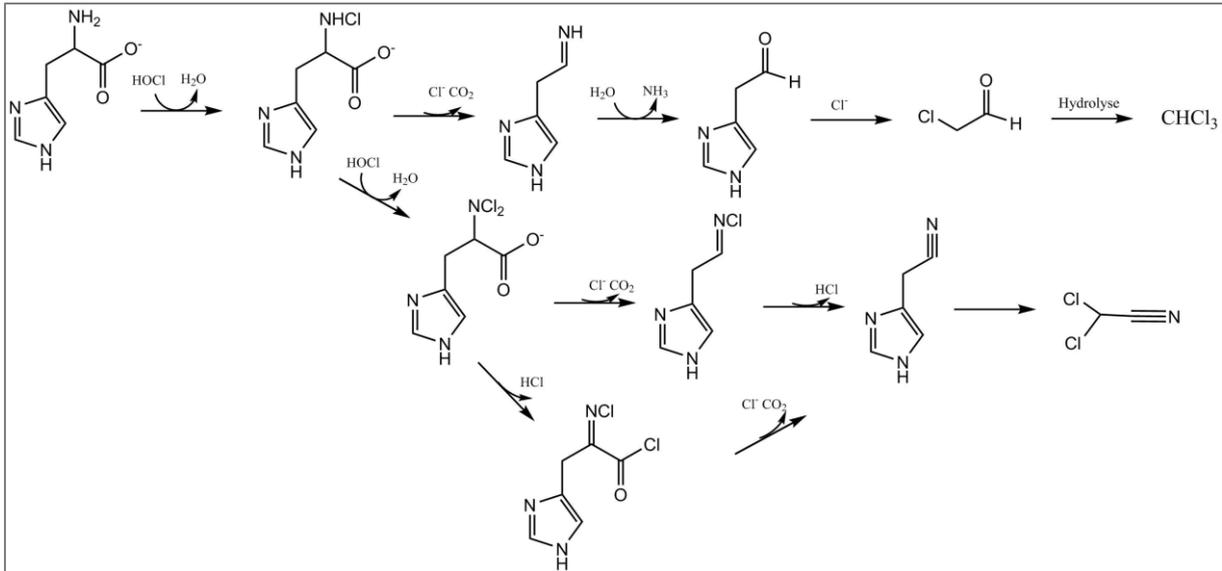
Le mécanisme proposé pour la chloration de la L-histidine (Figure 9) aboutit à la formation d'un nitrile par décarboxylation du groupement acide. Li et Blatchley (2007) ont mis en évidence la formation consécutive de dichloroacétonitrile (DCAN) puis de chlorure de cyanogène. La formation de ces composés est justifiée par la présence de deux groupes électroattracteurs (le nitrile et le cycle) facilitant l'attaque de l'ion hypochlorite sur le carbone intermédiaire.



**Figure 9 :** Mécanisme de formation de CNCl et DCAN par chloration de L-Histidine (Li and Blatchley 2007)

Weng *et al.* (2012) n'observent pas de formation de DCAN par la chloration d'une solution à  $1,8 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de L-histidine avec un ratio Cl/P de 1,5 et pour un temps de contact d'une heure. En revanche, pour un ratio Cl/P égal à 3, la formation de DCAN est observée. La trichloramine et le chlorure de cyanogène (CNCl) sont également identifiés comme produits de chloration de la L-histidine pour un ratio Cl/P égal à 3.

Li *et al.* (2017) ont étudié la production de TCM et de DCAN par chloration de l'histidine libre mais aussi de l'histidine condensée avec elle-même ou d'autres acides aminés, puisqu'il est probable qu'un apport non négligeable de L-histidine se fasse par l'intermédiaire de protéines ou peptides. Il apparaît que les concentrations en DCAN et TCM sont plus importantes lors de la chloration de l'acide aminé libre. Cela met en évidence le rôle du groupe amine dans le mécanisme de réaction. Li *et al.* (2017) proposent à la suite de cette étude un mécanisme de chloration de la L-histidine qui diffère légèrement de celui de Li et Blatchley en ce qu'il n'envisage pas la chloration de l'azote du cycle (Figure 10).

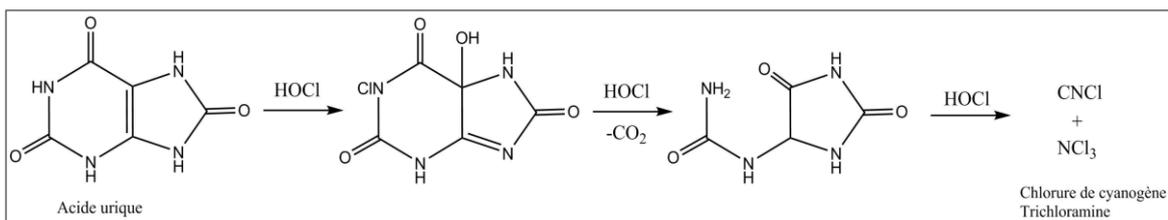


**Figure 10** : Mécanisme de formation de TCM et de DCAN par chloration de la L-histidine (Li *et al.* 2017)

#### 1.2.3.5. Acides urique et hippurique

L'acide urique réagit plus vite avec le chlore libre que les acides aminés. Il est responsable de la formation de quantités non négligeables de chlorure de cyanogène et de trichloramine, dont les rendements dépendent essentiellement du rapport Cl/P. Sa chloration produit également du chloroforme, en plus faible quantité.

Le mécanisme de chloration est probablement semblable à celui de la créatinine (Lian *et al.* 2014). Bien qu'il n'ait pas été étudié en détail, il a été démontré que la première étape aboutit à la formation d'acide N-chloro urique. Le rendement de formation de CNCl est maximal pour un rapport Cl/P égal à 6,4 ; pour des rapports plus élevés, la trichloramine est préférentiellement formée ce qui provoque une baisse de la formation de CNCl. Lian *et al.* (Lian *et al.* 2014) proposent un mécanisme selon lequel l'atome d'azote chloré préférentiellement est celui situé sur le cycle à 6. Cette chloration est suivie par une décarboxylation formant un amide dont la réaction avec un nouvel ion hypochlorite permettrait de former de la trichloramine et du chlorure de cyanogène (Figure 11).

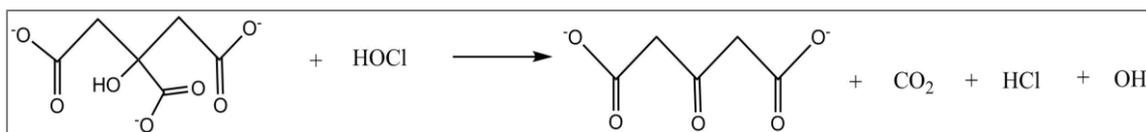


**Figure 11** : Mécanisme de chloration de l'acide urique proposé par Lian *et al.* (Lian *et al.* 2014)

Le mécanisme de chloration de l'acide hippurique n'a pas fait l'objet d'étude spécifique. Kanan et Karanfil (2011) mesurent des potentiels de formation en chloroforme et HAA pour l'acide hippurique. Les rendements molaires sont respectivement de 0,021 mol.mol<sup>-1</sup> et 0,0028 mol.mol<sup>-1</sup> pour le chloroforme et l'acide dichloroacétique.

#### 1.2.3.6. Acide citrique

L'acide citrique est, parmi les composants du BFA, celui ayant le plus fort potentiel de formation de chloroforme (Kanan and Karanfil 2011). A concentration égale, il produit jusqu'à trente fois plus de chloroforme que l'urée, alors que sa demande en chlore est faible.



**Figure 12** : Décarboxylation de l'acide citrique (d'après Larson et Rockwell, 1979)

La grande quantité de chloroforme formée par l'acide citrique provient de la forme acide  $\beta$ -cétooglutarique probablement formée par décarboxylation de l'acide citrique en présence d'acide hypochloreux (Figure 12) (Larson and Rockwell 1979). Plus particulièrement, la structure formée serait l'acide 3-oxopentanedioïque. Pour cette molécule, Dickenson *et al.* (2008) mesurent un taux de formation de chloroforme de  $0,71 \text{ mol.mol}^{-1}$  après 24 h de chloration à  $\text{pH} = 8$  et un taux de  $0,68 \text{ mol.mol}^{-1}$  de formation de DCAA dans les mêmes conditions. Ils soulignent cependant que ce  $\text{pH}$  n'est pas favorable à la décarboxylation de l'acide citrique (à  $\text{pH} = 8$ , la chloration de l'acide citrique ne forme que peu de chloroforme, avec un rendement mesuré de  $0,0012 \text{ mol.mol}^{-1}$  après 24 h de chloration). Par ailleurs, les cinétiques sont relativement lentes (après 5 min de réaction, les rendements de formation de chloroforme et d'acide dichloroacétique (DCAA) sont respectivement de  $0,023$  et  $0,035 \text{ mol.mol}^{-1}$ ).

#### 1.2.3.7. Bilan : formation des SPCs par les composants du BFA disponibles dans les études antérieures

Le tableau suivant synthétise les SPCs formés par chloration des composants du BFA, tels que rapportés dans la littérature.

**Tableau 8** : Formation des principaux SPCs par les composants du BFA ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$ ). Les constantes cinétiques sont données si elles ont été déterminées. - = pas de formation ; + = formation de faibles quantités ; ++ = formation de quantités moyennes ; +++ = formation de grandes quantités ; nd= pas de données

Molécule BFA	THM	$\text{NCl}_3$	DCAN	DCAA	HC	TCNM	CNCI	DCMA	Références
$\text{NH}_3$	-	++	-	-	-	-	-	-	(Morris and Issac 1981, Jafvert and Valentine 1992)
Urée	+	+++	-	-	nd	+	-	nd	(Blatchley, and Cheng 2010, Kanan and Karanfil 2011, Soltermann <i>et al.</i> 2015)
Créatinine	+	++	+	+	nd	++	nd	+	(Li and Blatchley 2007, Kanan and Karanfil 2011, Zhang <i>et al.</i> 2018)
L-histidine	+	+	+++	+	nd	nd	+	-	(Li and Blatchley 2007, Li <i>et al.</i> 2017)
A. urique	+	+	nd	nd	nd	-	+++	nd	(Kanan and Karanfil 2011, Lian <i>et al.</i> 2014)
A. hippurique	+	nd	nd	+	nd	+	nd	nd	(Kanan and Karanfil 2011)
A. citrique	+++	-	-	+++	nd	+	-	-	(Larson and Rockwell 1979, Dickenson <i>et al.</i> 2008, Kanan and Karanfil 2011)

#### 1.2.4. Influence de l'eau de remplissage : précurseurs et potentiels de formation pour l'eau potable du réseau, spéciation des SPCs

##### 1.2.4.1. Formation de SPCs par chloration de l'eau de remplissage

Peu de données sont disponibles concernant la surchloration de l'eau du réseau. En effet, la majorité des études portant sur la formation de SPCs par chloration de l'eau potable sont effectuées sur une eau prélevée avant chloration ou sur des eaux de surface. Boccelli *et al.* (2003) proposent un modèle de formation des THM après les points de rechloration dans le réseau, en ajustant des constantes cinétiques pour une réaction simplifiée entre le chlore et le précurseur (Boccelli *et al.* 2003). Par ailleurs, certaines études se focalisent sur les composés présents dans l'eau susceptibles de générer des concentrations importantes de SPCs. Ainsi, les matières humiques font l'objet d'études dès les années 80. En 1980, Oliver et Visser (1980) rapportent des potentiels de formation de chloroforme allant de  $40 \mu\text{g} \cdot \text{mg C}^{-1}$  à  $160 \mu\text{g} \cdot \text{mg C}^{-1}$  pour les acides humiques et de  $40 \mu\text{g} \cdot \text{mg C}^{-1}$  à  $140 \mu\text{g} \cdot \text{mg C}^{-1}$  pour les acides fulviques en fonction du poids moléculaire (Oliver and Visser 1980). Si dans cette étude, aucune différence significative n'est observée dans les potentiels de formation en THM des acides humiques et fulviques, ce n'est pas le cas dans l'étude de Reckhow *et al.* (1990), qui mettent en évidence des différences de production de THM importantes entre les acides fulviques et humiques (Reckhow *et al.* 1990). Les acides humiques pourraient ainsi produire jusqu'à 2 fois plus de chloroforme que les acides fulviques. Gallard et von Gunten (2002a) mesurent des potentiels de formation de THM allant de  $23 \mu\text{g TCM} \cdot \text{mg DOC}^{-1}$  à  $260 \mu\text{g TCM} \cdot \text{mg DOC}^{-1}$  pour 2 solutions d'acides humiques et 4 eaux de surface testées. Les cinétiques associées sont d'ordre 2, avec des constantes comprises entre  $0,008 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $0,030 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  à  $\text{pH} = 7$ . Par ailleurs les précurseurs présents dans les eaux de surface sont souvent divisés en deux fractions, l'une réagissant vite avec le chlore, l'autre réagissant lentement (Gallard and von Gunten 2002a). Par ailleurs, l'étude de la réactivité des substances humiques met en évidence des structures chimiques ayant un potentiel de formation de SPCs, et en particulier de THM, élevé (Reckhow *et al.* 1990). Par exemple, la corrélation mise en évidence à plusieurs reprises entre l'absorbance spécifique des UV à une longueur d'onde de 254 nm ( $\text{SUVA}_{254}$ ) et le potentiel de formation de THM montre que les noyaux aromatiques sont de bons précurseurs (Lu *et al.* 2009).

Certains précurseurs présents dans l'eau de surface ont été spécifiquement étudiés en raison de leurs potentiels de formation de SPCs élevés. Ainsi, les composés phénoliques et en particulier le résorcinol ont fait l'objet de plusieurs études (De Laat *et al.* 1982, Tretyakova *et al.* 1994, Gallard and von Gunten 2002b). La chloration du résorcinol produit un taux très élevé de chloroforme ( $0,85 \text{ mol TCM} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{Cl/P} = 20$ ,  $t = 2 \text{ h}$  ;  $0,67 \text{ mol TCM} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{Cl/P} = 36$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ) et sa réaction est rapide (De Laat *et al.* 1982, Dickenson *et al.* 2008). La constante de vitesse apparente est estimée à  $8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  à  $\text{pH} = 8$  (Rebenne *et al.* 1996). Gallard et Von Gunten (2002b) soulignent la plus grande vitesse de réaction des méta-dihydroxybenzènes dont fait partie le résorcinol par rapport aux hydroxybenzènes (Gallard and von Gunten 2002b). La classification de la matière organique en deux fractions suivant la vitesse de réaction avec le chlore apparaît de nouveau dans cette publication.

##### 1.2.4.2. Spéciation des SPCs

La matrice influence fortement les rapports de concentration des molécules d'une même famille chimique. L'exemple le plus étudié, bien que complexe, parmi les SPCs est la distribution des trois chloramines dans l'eau en fonction du rapport N/Cl ou du pH lors de la chloration de l'ammoniaque. Dans l'eau de piscine, la spéciation des chloramines est difficile à prévoir car les précurseurs sont nombreux et que les rapports N/Cl peuvent varier au cours de la journée. Weaver *et al.* (2009) ont mesuré les concentrations des trois chloramines dans l'eau de 11 piscines américaines (les valeurs de pH variant de 7,0 à 7,8 avec une moyenne à 7,4). La concentration en monochloramine

est dans tous les cas supérieure aux concentrations des di- et trichloramines. Cependant les rapports de concentration peuvent varier d'un facteur 0,5 à un facteur 10 (Weaver *et al.* 2009).

L'influence de la concentration en ions bromures sur la spéciation des THM, HAA et HAN a également été beaucoup étudiée, notamment dans le cas de l'eau potable. Par chloration d'eau brute, on obtiendra, par exemple, l'ordre de formation quantitative des composés suivants  $[TCAA] > [DCAA] > [BCAA]$  si la concentration initiale en ions bromures est inférieure à 10  $\mu\text{M}$ . Dans le cas contraire, on obtiendra majoritairement du BCAA, et des concentrations en TCAA et DCAA similaires (Cownman and Singer 1996). Dans le cas de l'eau de piscine, l'application d'une concentration élevée de chlore et la réduction du pH à une valeur inférieure à 8 modifie la spéciation des SPCs par rapport à l'eau potable. Le ratio molaire du chloroforme parmi les THM totaux (TTHM) varie exponentiellement avec l'augmentation du ratio  $[\text{Chlore}]/[\text{Br}^-]$  (Figure 13) (Nokes *et al.* 1999). Ainsi, dans l'eau des piscines, le chloroforme représente plus de 80 % des TTHM (Teo *et al.* 2015, Le Cossec *et al.* 2016).

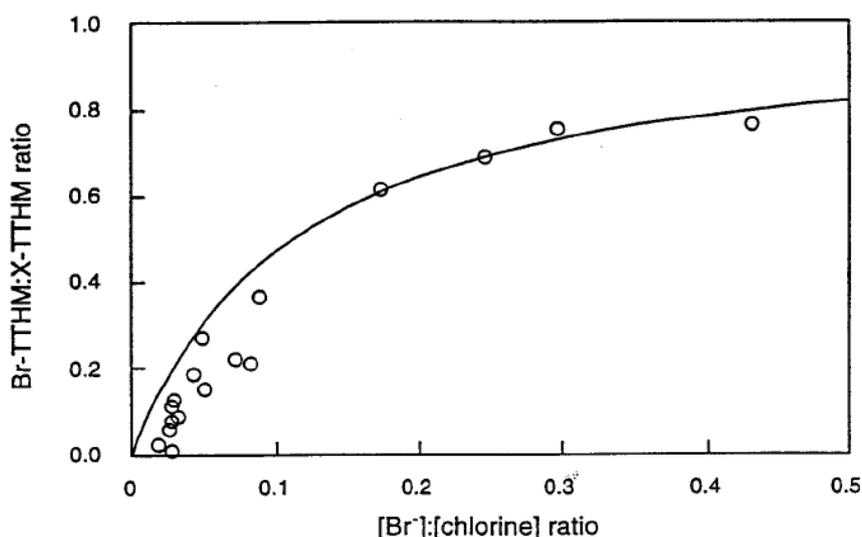


Figure 13 : Rapport molaire du brome incorporé dans les THM sur les halogènes totaux incorporés dans les THM en fonction du rapport  $[\text{Br}^-]/\text{chlore}$  (Nokes *et al.* 1999)

De même, dans les eaux de piscines, le DCAA et le TCAA représentent une part importante des THAA (Cardador and Gallego 2011, Righi *et al.* 2014). Comme pour les THM, une augmentation de la concentration en ions bromures dans l'eau augmente l'occurrence des HAA bromés : dans les eaux brutes ou les eaux de piscines d'eau de mer les HAA chlorés sont très peu détectés (Manasfi, Temime-Roussel, *et al.* 2017). Par ailleurs, le pH influence également la spéciation des HAA : une diminution du pH favorise la formation des HAA trihalogénés par rapport aux mono- et dihalogénés. Cette influence est plus forte pour les HAA chlorés que pour les HAA bromés (Liang and Singer 2003).

Les HAN réagissent de manière similaire aux HAA (Hua and Reckhow 2012). On notera simplement qu'à cause des différences de stabilité, le DCAN est la forme prépondérante mesurée dans les eaux de piscine (Tardif *et al.* 2016).

#### 1.2.4.3. Dégradation des sous-produits de chloration

Les SPCs formés dans le bassin peuvent se décomposer par plusieurs voies différentes. Les principales voies réactionnelles sont les suivantes :

- Hydrolyse ;
- Photodégradation ;
- Réaction avec d'autres composés présents dans l'eau.

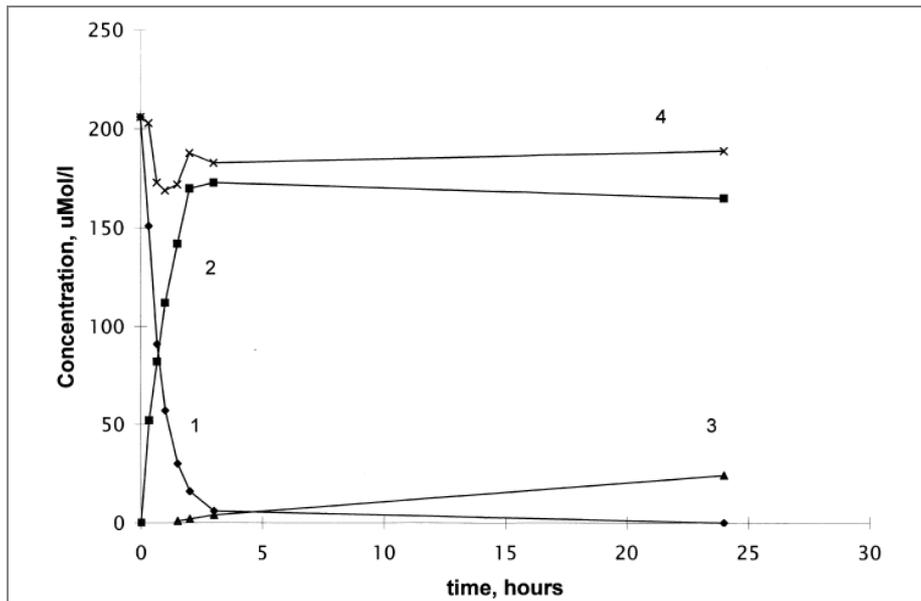
Dans le cadre de l'étude des piscines couvertes, la photodégradation est négligeable, sauf cas particulier de bassin ouvert sur l'extérieur et/ou de bassins équipés de déchloramineur UV. Si la majorité des réactions subies par les SPCs sont des réactions d'hydrolyse, des réactions plus complexes peuvent avoir lieu. Dans le cas de la trichloramine, Soltermann *et al.* (2015) mesurent des constantes cinétiques supérieures à  $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour sa réaction avec le résorcinol ou avec la triméthylamine présents dans l'eau. Ces constantes sont plus élevées que pour la réaction de ces composés avec le chlore. Néanmoins, les études portant sur les réactions – hors hydrolyse – des SPCs avec les composés présents dans l'eau sont peu nombreuses.

L'hydrolyse des THM est observée à des températures supérieures à  $65^\circ\text{C}$ , mais les THM ne subissent pas, ou très peu de dégradation par hydrolyse aux températures usuelles des eaux de piscine (Zhang *et al.* 2015). Au contraire, une légère augmentation de la concentration en chloroforme peut être observée dans les échantillons d'eau potable du réseau au cours du temps, probablement due à la dégradation d'autres composés ou à la production de chloroforme par des bactéries (Lekkas and Nikolaou 2004).

Contrairement aux THM, l'hydrate de chloral subit une hydrolyse dans l'eau mais celle-ci est relativement lente aux pH usuels : à  $\text{pH} = 8$  et  $20^\circ\text{C}$ , son temps de demi-vie est de 17,5 jours (Freyfer 2012).

Les acides haloacétiques présentent des stabilités très variables : les HAA bromés sont beaucoup moins stables que leurs équivalents chlorés. Ainsi, si l'acide trichloroacétique présente un temps de demi-vie de 530 jours à  $\text{pH} = 7$  et  $30^\circ\text{C}$ , celui de l'acide bromodichloroacétique n'est que de 22 jours dans les mêmes conditions (Freyfer 2012).

Les SPCs dont la vitesse d'hydrolyse est la plus importante sont le TCAN et la chloropicrine. A  $\text{pH} = 7,2$  et  $20^\circ\text{C}$ , la concentration en TCAN passe de 100 à  $80 \mu\text{g.L}^{-1}$  en 2 h (Figure 14) (Croué and Reckhow 1989). Le pH influence fortement l'hydrolyse des HAN : à  $\text{pH} = 8,7$ , la plupart des HAN sont dégradés à plus de 50 % après 24 h, alors qu'à  $\text{pH} = 5,2$  seuls le trichloroacétonitrile et le bromodichloroacétonitrile présentent un taux de dégradation significatif après 24 h.



**Figure 14** : Identification des produits d'hydrolyse du TCAN : (1) TCAN, (2) Trichloroacetamide, (3) TCAA, (4) 1+2+3 (Glezer *et al.* 1999)

D'une manière générale, les sous-produits trihalogénés sont plus facilement dégradables que les mono- et dihalogénés. Par ailleurs, plusieurs études montrent que les HAN sont susceptibles de réagir avec le chlore présent dans l'eau, ce qui accélère leur dégradation. Yu et Reckhow (Yu and Reckhow 2015) proposent la loi de vitesse de dégradation suivante :

$$\frac{d[HAN]}{dt} = -k_{H_2O}[HAN] - k_{OH}[HAN][OH^-] - k_{HOCl}[HAN][HOCl] - k_{OCl}[HAN][OCl^-]$$

Il est à noter que la contribution due à la réaction avec HOCl est considérée comme étant statistiquement négligeable par ces auteurs. À 20 °C, les valeurs des constantes sont les suivantes :  $k_{H_2O} = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ,  $k_{OH} = 5,60 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $k_{OCl} = 6,85 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Les produits de l'hydrolyse des HAN sont les haloacétamides correspondants, puis les acides haloacétiques. La réaction des HAN avec le chlore conduit à la formation de N-chloro-haloacétamides, qui peuvent redonner également les acides haloacétiques correspondants, via une hydrolyse catalysée par HOCl (Peters *et al.* 1990).

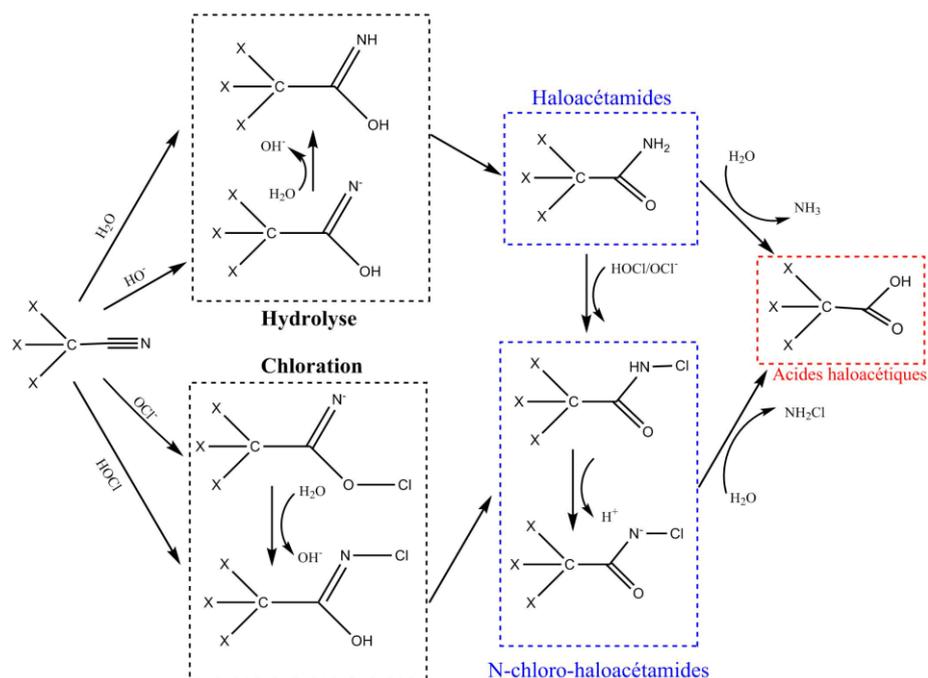


Figure 15 : Voies de dégradation des haloacétonitriles (d'après Yu et Reckhow, 2015)

#### 1.2.4.4. Bilan : constantes cinétiques de dégradation des SPCs

Le tableau suivant propose un récapitulatif des constantes de dégradation (principalement hydrolyse) des sous-produits de chloration.

Tableau 9 : Constantes cinétiques de dégradation des SPCs

	Constante	Réaction	Conditions	Référence
TCM	$k_{TCM} = 1,2 \cdot 10^{-7} h^{-1}$	$CHCl_3 + H_2O = CHCl_2OH + HCl$	pH = 7,5, 25 °C	(Zhang <i>et al.</i> 2015)
NH <sub>2</sub> Cl	$k_{NH_2Cl} = 2,77 \cdot 10^2 M^{-1} s^{-1}$ $k_{NH_2Cl'} = 2,11 \cdot 10^{-5} s^{-1}$	$NH_2Cl + HOCl = NHCl_2 + H_2O$ $NH_2Cl + H_2O = HOCl + NH_3$	25°C	(Jafvert and Valentine 1992) (Jafvert and Valentine 1992)
NHCl <sub>2</sub>	$k_{NHCl_2} = 1,70 \cdot 10^3 M^{-1} s^{-1}$ $k_{NHCl_2'} = 7,60 \cdot 10^{-7} s^{-1}$	$NHCl_2 + HOCl = NCl_3 + H_2O$ $NHCl_2 + H_2O = NH_2Cl + HOCl$	25°C	(Jafvert and Valentine 1992) (Jafvert and Valentine 1992)
NCl <sub>3</sub>	$k_{NCl_3} = 0,16 h^{-1}$	Hydrolyse		(Morris and Issac 1981)
BDCM	$k_{BDCM} = 2,0 \cdot 10^{-6} h^{-1}$	$CHCl_2Br + H_2O = CHClBrOH + HCl$	pH = 7,5, 25 °C	(Zhang <i>et al.</i> 2015)
DCAN	$k_{appDCAN1} = 3,07 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ $k_{appDCAN1} = 5,38 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ $k_{appDCAN2} = 8,63 \cdot 10^{-3}$ [Chlore libre] s <sup>-1</sup>	$CHCl_2CN + OH^- = CHCl_2CONH^-$ $CHCl_2CN + OH^- = CHCl_2CONH^-$ $CHCl_2CN + ClO^- = CHCl_2CONCl^-$	pH = 7,2, 20 °C pH = 7,5, 20 °C pH = 7,5, 20 °C	(Croué and Reckhow 1989) (Yu and Reckhow 2015) (Yu and Reckhow 2015)
TCAN	$k_{appTCAN1} = 1,74 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ $k_{appTCAN1} = 1,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $k_{appTCAN1} = 1,65 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ $k_{appTCAN2} = 4,91$ [Chlore libre] s <sup>-1</sup>	$CCl_3CN + OH^- = CCl_3CONH^-$ $CCl_3CN + H_2O = CCl_3CONH_2$ $CCl_3CN + OH^- = CCl_3CONH^-$ $CCl_3CN + ClO^- = CCl_3CONCl^-$	pH = 7,2, 20 °C pH = 7,2, 20 °C pH = 7,5, 20 °C pH = 7,5, 20 °C	(Croué and Reckhow 1989) (Glezer <i>et al.</i> 1999) (Yu and Reckhow 2015) (Yu and Reckhow 2015)
DCAA	Faible			(Freyfer 2012)
TCAA	Faible			(Freyfer 2012)
HC	$k_{appHC} = 4,97 \cdot 10^{-6} M^{-1} s^{-1}$	$CCl_3CH(OH)_2 + H_2O = CHCl_3 + HCOO^-$	pH = 8,5, 25 °C	(Freyfer 2012)

### 1.3. Modélisation de la formation des SPCs – Couplage cinétique et hydraulique

Pour être représentatifs de cas réels, les modèles doivent intégrer des paramètres d'écoulement. Les constantes cinétiques seules ne peuvent modéliser de façon satisfaisante la formation des SPCs. Par ailleurs, la construction de modèles s'est particulièrement attachée à décrire l'influence de certains paramètres comme la température de l'eau et son pH.

#### 1.3.1. Modèles cinétiques

##### 1.3.1.1. Modèle polynomiaux empiriques

Les modèles polynomiaux empiriques sont principalement utilisés pour calculer des potentiels de formation de SPCs et sont calibrés et validés par des tests de potentiels de formation (FP). Ceux-ci ont été développés sur l'eau potable. Récemment, certains ont été déterminés sur les constituants des fluides corporels (voir chloration des constituants du BFA). Les modèles de prédiction de FP s'appliquent donc majoritairement à l'eau potable. Il s'agit avant tout de prédire les quantités de SPCs qui seront formées par chloration de la matière organique naturelle, principal précurseur des SPCs dans l'eau potable. La plupart des modèles sont empiriques et impliquent les principaux paramètres caractérisant la qualité de l'eau tels que le carbone organique dissous (DOC), l'absorption à  $\lambda = 254$  nm ( $UVA_{254}$ ) et la concentration en ions bromure ( $Br^-$ ).

La calibration et la validation des modèles nécessitent le plus grand nombre de données possible, et déterminent la robustesse et le champ d'application du modèle. Amy *et al.* (1998) ont établi des modèles de prédiction de formation des THM et des HAA, pour les eaux brutes ainsi que pour les eaux flocculées. La calibration se fait à partir d'échantillons d'eau issus de douze sources différentes, dont certains paramètres (pH, température par exemple) sont modifiés en laboratoire. La chloration est également faite en laboratoire, avec des doses de chlore variables. Ainsi, une base de données la plus large possible est constituée. La méthode d'élaboration du modèle, expliquée dans leur rapport à l'EPA (agence de protection de l'environnement américaine), commence par une phase d'étude de l'influence individuelle des variables indépendantes (design orthogonal), les autres étant fixées à des valeurs de référence. Puis certaines expériences sont menées pour étudier sélectivement l'influence de quelques variables indépendantes sur d'autres paramètres (Tableau 10). Ainsi, Amy *et al.* tentent de se rapprocher des résultats d'un design factoriel sans avoir à effectuer un nombre trop important d'expériences. Les modèles sont validés en interne sur les données de la base de données constituée, et en externe sur des données de la littérature.

**Tableau 10** : Conditions de chloration pour les eaux brutes et flocculées pour Amy *et al.* (les astérisques indiquent les valeurs choisies comme références)

Paramètre	Eaux brutes	Eaux flocculées
Carbone Organique Dissous (DOC)	Ambiant	Ambiant
Cl <sub>2</sub> /DOC (mg/mg)	0,5 ; 1,0* ; 1,5 ; 2,0 ; 3,0	1,0 ; 3,0
pH	6,5 ; 7,5* ; 8,5	7,5
Température (°C)	15 ; 20* ; 25	20
Br <sup>-</sup>	Ambiant* ; amb.+100 µg.L <sup>-1</sup> , amb.+200 µg.L <sup>-1</sup> , amb.+300 µg.L <sup>-1</sup>	Ambiant
Temps de contact (h)	2 ; 12 ; 24 ; 48 ; 96 ; 168	2 ; 12 ; 24 ; 48 ; 96 ; 168

Le modèle de Chen et Westerhoff (Chen and Westerhoff 2010) prend en compte les paramètres classiques, mais inclut également les espèces azotées (ammoniaque, nitrite, nitrate, azote organique dissous) selon l'équation paramétrée suivante :

$$DBPFP = a \times DOC^b \times UVA_{254}^c \times (Br + 1)^d (N + 1)^e$$

Les coefficients a, b, c, d et e sont déterminés pour chaque famille de SPD dont la formation est modélisée. Ce modèle est calibré sur 168 échantillons d'eau récoltés pendant deux ans sur différents sites des Etats-Unis. Pour l'évaluation, 42 échantillons d'eaux issues de sites de traitements d'eaux usées sont ajoutés. Le modèle donne de bonnes correspondances pour les THM et 9 HAA (HAA<sub>9</sub>). En revanche, il est moins performant pour la prédiction des concentrations des HAN et de la NDMA. L'inconvénient du modèle réside dans le fait que ni le pH, ni la température de l'eau ne font partie des variables.

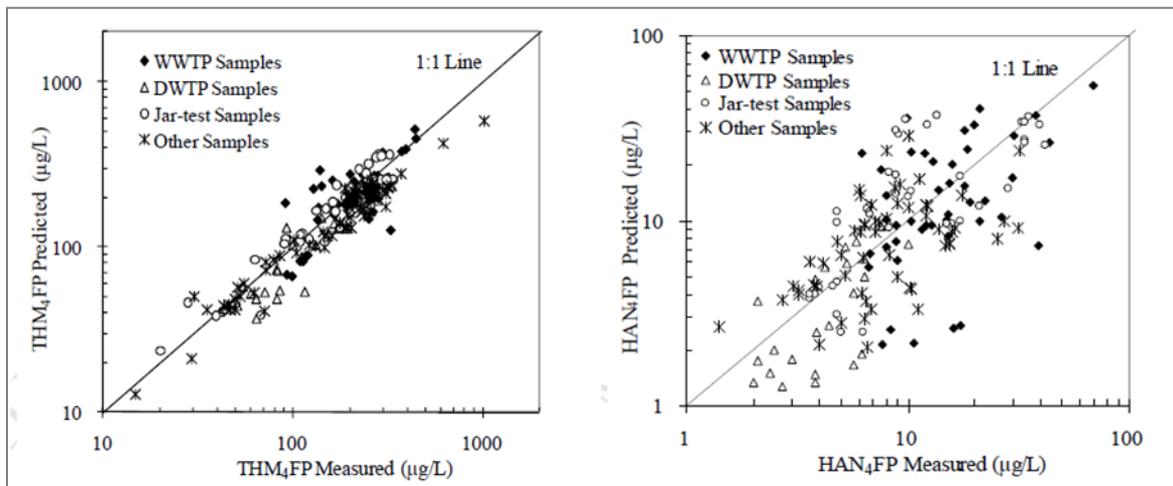


Figure 16 : Prédiction du THM<sub>4</sub>FP et HAN<sub>4</sub>FP par le modèle de Chen et Westerhoff (2010)

Les modèles empiriques basés sur des études de terrain sont plus réalistes que ceux développés à partir d'études en laboratoires car ils tiennent compte de tous les processus intervenant dans le traitement des eaux, ainsi que de l'influence du réseau de distribution. Cependant, ils sont spécifiques aux eaux utilisées pour élaborer le modèle, et l'étude de l'influence de chaque variable indépendante individuellement est impossible. Pour ces raisons, Chowdhury *et al.* (Chowdhury *et al.* 2009) considèrent que les modèles élaborés à partir d'études en laboratoire sont plus fiables.

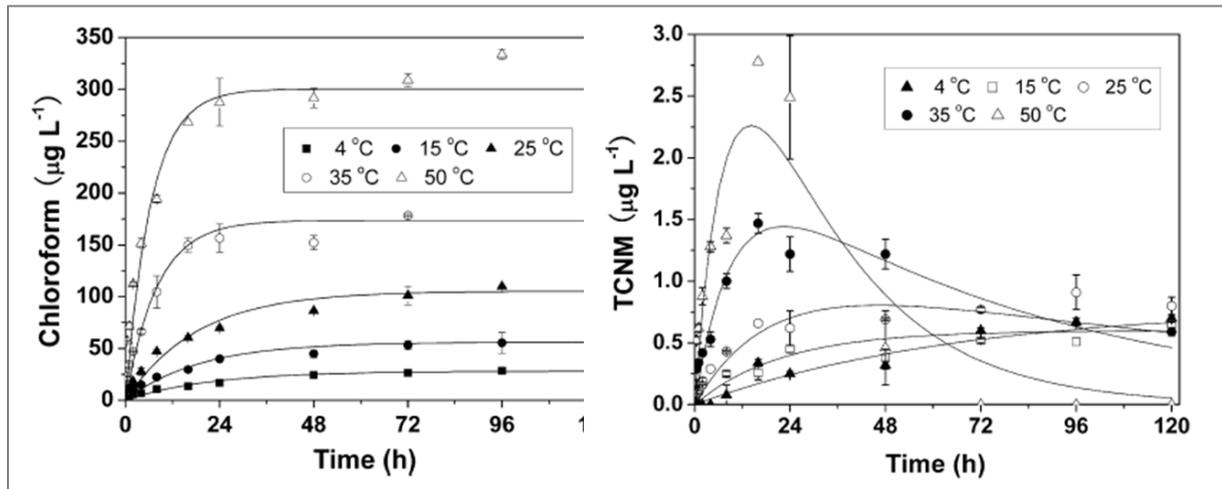
#### 1.3.1.2. Modèles mécanistiques

À la différence des modèles empiriques, les modèles mécanistiques sont basés sur la combinaison d'une série de (pseudo-)réactions, dont les constantes cinétiques servent de variables d'ajustement, et d'un modèle de comportement hydraulique. Cette approche permet de transposer les réactions dans différentes configurations de réseaux ou de réacteurs. Elle donne accès aux concentrations des SPCs en divers points d'un réseau. Parmi les modèles publiés pour prédire la concentration des SPDs dans l'eau potable, ceux qui font appel à un modèle mécanistique sont minoritaires.

Gang *et al.* (Gang *et al.* 2002) ont par exemple prédit le potentiel de formation en TTHM et HAA<sub>9</sub> d'eaux issues de lacs et de rivières américaines en modélisant la composition de la matière organique naturelle par deux types de molécules : celles réagissant rapidement avec le chlore et celles réagissant lentement. Ainsi, la demande en chlore est liée aux potentiels de formation en utilisant un modèle cinétique composé de deux réactions parallèles du premier ordre. Cependant, l'ajustement du modèle n'est réalisé que sur huit échantillons d'eau de surface, ce qui le rend inapplicable pour les

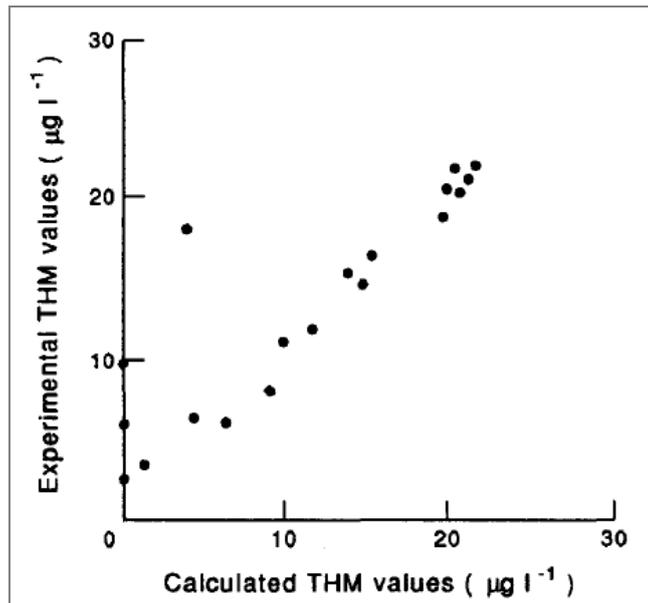
autres types d'eaux. Par ailleurs, le pH et la température ne faisant pas partie des variables étudiées par les auteurs, le modèle ne peut s'appliquer qu'à des eaux respectant les mêmes conditions.

Dans le but d'étudier la variation temporelle des concentrations en SPCs en fonction de la température, Zhang *et al.* (2013) ont élaboré un modèle basé sur la consommation des précurseurs en chlorant des solutions d'acides humiques. Le modèle, très simple, est ajusté via les constantes cinétiques et la concentration maximum de SPCs formés. Il montre des variations importantes dans l'évolution des concentrations en fonction de la température. En particulier, pour les SPCs émergents tels que les HAN ou la chloropicrine, une phase de décroissance est atteinte rapidement (moins de 24 h) à 50°C (Figure 17).



**Figure 17** : Modélisation de la formation de chloroforme et de chloropicrine en fonction de la température par chloration d'une solution d'acides humiques (TOC = 4 mg.L<sup>-1</sup>, [Chlore libre]<sub>0</sub> = 700 mg.L<sup>-1</sup>) (Zhang *et al.* 2013)

En observant les résultats de chloration d'acides humiques et d'acides fulviques à différentes concentrations en chlore et en acides organiques, Adin *et al.* (1991) élaborent un modèle mécanistique comportant deux produits intermédiaires et deux sous-produits pour modéliser la formation des THM. Ils obtiennent un coefficient de corrélation de 0,9 en testant leur modèle par rapport à la chloration d'échantillons d'eau du lac de Tibériade (Figure 18).



**Figure 18** : Corrélation entre les prédictions du modèle d'Adin et al. et les mesures de THM dans l'eau du lac de Tibériade (Adin *et al.* 1991)

Kadmi (2015) propose un modèle de prédiction de la formation des SPCs dans le réseau d'eau potable. Le modèle est construit par itérations : une première calibration des constantes est réalisée en se basant uniquement sur les données de consommation en chlore des précurseurs. Puis, les constantes cinétiques de formation des THM sont déterminées, et un ajustement des constantes cinétiques de consommation du chlore est réalisé si nécessaire. Enfin, les constantes de formation des différentes familles de SPCs sont déterminées successivement, et chaque nouvelle détermination de constante implique un ajustement de celles des THM et de la consommation de chlore si nécessaire. Par ailleurs, deux types de réactions du chlore sont considérés : une réaction rapide, et l'autre lente sur les précurseurs. En conséquence, deux constantes cinétiques sont déterminées pour chaque famille de SPCs. Les constantes sont déterminées pour huit familles de composés, et l'effet du pH et de la température est étudié. Le modèle présente l'avantage d'être robuste. En revanche il nécessite un grand temps de calcul pour obtenir des résultats.

### 1.3.2. Modélisation des écoulements dans les piscines

La plupart des modèles établis pour la prédiction de l'occurrence des SPCs dans les piscines incluent dans leurs paramètres les conditions opératoires de la piscine, voire des éléments hydrodynamiques.

#### 1.3.2.1. Transferts eau-air

Sans aller jusqu'à établir un modèle, plusieurs études évaluent l'influence de paramètres opératoires sur l'occurrence des SPCs en étudiant le cas de plusieurs établissements. Ainsi, Lee *et al.* (2010) montrent l'influence du type de désinfectant sur la quantité et le type de SPDs formés en faisant des mesures dans plus de 80 établissements de Corée. Bessonneau *et al.* (2011) démontrent l'influence des paramètres du renouvellement de l'air (taux de recirculation, taille du hall) sur la concentration en TTHM et/ou trichloramine dans l'air, en se basant sur les données de 8 piscines rennaises. Le facteur humain, par le biais du ratio nombre de visiteurs/volume d'eau disponible, est également étudié dans cette publication.

Les phénomènes les plus souvent étudiés sont ceux relatifs au transfert eau-air, qui sont indispensables en particulier pour l'évaluation des concentrations en produits volatils (chloroforme, trichloramine) dans les atmosphères des bassins. De plus, le transfert dans l'air des composés volatils est *a priori* à prendre en compte comme facteur de disparition lors des bilans massiques pour la phase aqueuse. La modélisation des transferts, effectuée majoritairement à l'aide du modèle de la double-couche, permet d'estimer les concentrations en sous-produits volatils sur une dizaine de centimètres au-dessus du bassin. Schmalz *et al.* (2011) réalisent la modélisation du transfert de la trichloramine pour trois cas différents, en utilisant trois constantes de transfert, l'une en absence de nageurs permettant de tenir compte des périodes de fermeture de l'établissement, l'autre pour le cas de la piscine utilisée par des nageurs, enfin la dernière pour le cas des bassins à remous. A partir des flux eau-air, l'estimation de la concentration dans l'air du bassin suppose la connaissance des taux de renouvellement et des apports d'air neuf. Les calculs effectués montrent la forte influence de ces derniers paramètres sur les concentrations en trichloramine dans l'air. Les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs usuellement mesurées dans les piscines (0,1 à 0,7 mg.m<sup>-3</sup>) et il est à noter qu'elles dépassent souvent la valeur limite recommandée par l'OMS de 0,5 mg.m<sup>-3</sup>. Pour le calcul de la concentration en produits volatils dans l'air, la modélisation de l'agitation de la surface est particulièrement importante : Weng *et al.* (2011) montrent en s'appuyant sur des mesures réalisées dans quatre piscines couvertes que la concentration en trichloramine dans l'air est plus fortement corrélée à la fréquentation du bassin qu'à la concentration en trichloramine dans l'eau. Par ailleurs, les concentrations en trichloramine mesurées dans l'air sont faibles par rapport aux concentrations qui seraient obtenues à l'équilibre air/eau. Le bassin jouerait donc le rôle de réservoir en produits volatils et les concentrations dans l'eau seraient peu influencées par la volatilisation. Il faut noter que cette dernière affirmation est contredite par l'étude de Gérardin *et al.* (2015) qui affirme que la concentration en trichloramine dans l'eau dépend également de l'agitation du bassin. La question de l'influence du transfert eau-air sur la concentration aqueuse est également posée pour le chloroforme (TCM). Plusieurs études montrent une corrélation importante entre l'agitation de l'eau et une décroissance de la concentration en TCM dans l'eau (Kristensen *et al.* 2010, Weng *et al.* 2011). En revanche, en réalisant des mesures toutes les heures dans l'eau d'une piscine taïwanaise, Chen *et al.* (2016) ne constatent pas d'influence de la présence des baigneurs sur la concentration en TCM dans l'eau. L'hypothèse avancée est une compensation entre les pertes dues à l'agitation de l'eau et l'augmentation de la formation de TCM due à une augmentation des précurseurs dans l'eau.

### 1.3.2.2. Modélisation des écoulements

La géométrie même du bassin influence la formation des sous-produits de chloration. En effet, la distribution des temps de séjour et la qualité du mélange du désinfectant dans l'eau, sont des paramètres qui dépendent directement de l'aménagement du bassin. Pour mesurer ces performances, plusieurs études peuvent être effectuées, tant sur le plan expérimental que numérique.

La CFD (Computational Fluid Dynamics) consiste à résoudre numériquement les équations de la dynamique des fluides, ce qui permet notamment d'accéder au tracé des trajectoires dans le bassin, ainsi qu'aux profils de vitesse. La combinaison de ces deux outils peut par exemple mettre en évidence des volumes morts, ou permettre de comparer différentes configurations pour les entrées et sorties d'eau. Cloteaux *et al.* (2013) ont montré en traçant les profils de vitesses que le positionnement en quinconce des entrées d'eau permet une meilleure homogénéisation du bassin par rapport à un positionnement face à face. Ils montrent également par étude de la distribution des temps de séjours (DTS) l'existence d'un court-circuit pour les piscines à système hydraulique mixte, c'est-à-dire présentant une sortie d'eau au fond du bassin : la présence d'un pic à un temps de séjour  $\theta = 0,01$  caractérise le court-circuit qui se fait entre les entrées situées sur les bords du bassin et la sortie située au fond (Figure 19).

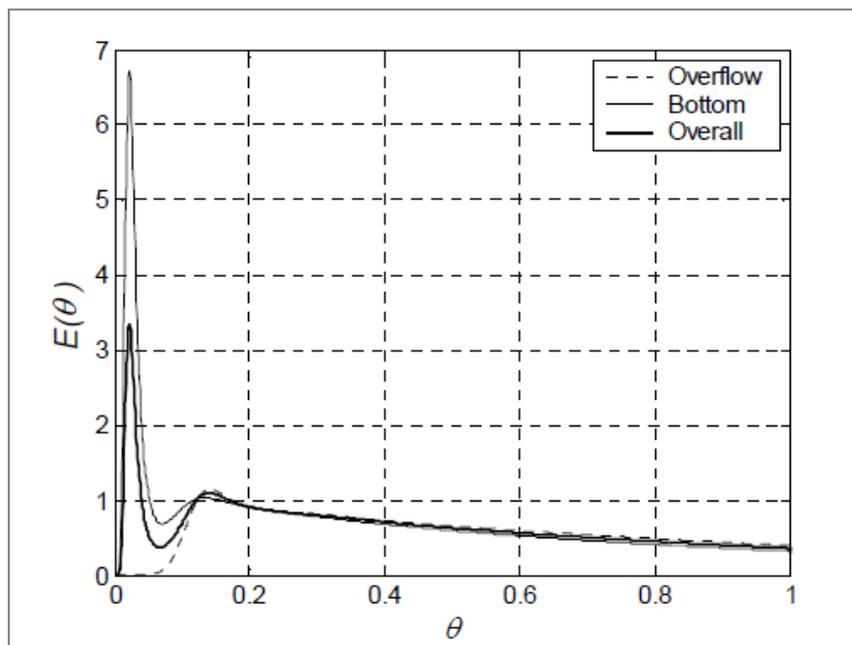


Figure 19 : Distribution des temps de séjours d'une piscine à hydraulité mixte (Cloteaux *et al.* 2013)

La CFD se base sur la résolution d'un système d'équations comprenant généralement les équations de conservation de la quantité de mouvement, les équations de continuité et les équations d'un modèle de turbulence. Le modèle de turbulence majoritairement utilisé pour le cas des piscines est le modèle  $k-\epsilon$  (Hsu *et al.* 2009, Cloteaux *et al.* 2013), de type Reynolds Average Navier Stokes (RANS), qui modélise la turbulence par la résolution de deux équations de transport : celle de l'énergie cinétique des fluctuations ( $k$ ) et celle de la dissipation visqueuse ( $\epsilon$ ). Ce modèle étant peu approprié aux écoulements à petit nombre de Reynolds (ce qui est le cas par exemple le long des parois), le modèle ReNormalization Group (RNG)  $k-\epsilon$  a été utilisé, qui permet un meilleur traitement de ce type d'écoulements (Baléo and Le Cloirec 2000).

La courbe de DTS peut être obtenue à la fois expérimentalement à l'aide d'un traceur, mais également par CFD. La comparaison des courbes expérimentales et numériques permet de valider la

modélisation effectuée. Une fois tracée, la courbe de DTS peut permettre d'accéder à des paramètres tels que le temps de passage et le temps de séjour moyen, mais il faut pour cela effectuer une déconvolution des pics du traceur.

### 1.3.3. Couplages cinétique et hydraulique

Les modèles associant les constantes cinétiques, les équations de transfert eau-air ainsi que des paramètres opératoires ou des éléments d'hydrodynamiques du bassin sont rares. Ils nécessitent en effet une étude approfondie des flux du bassin et du hall.

Dans leur modèle, Peng *et al.* (2016) incluent l'apport d'eau du réseau ainsi que le traitement dans le circuit de recirculation comme facteurs de diminution de la concentration en THM dans l'eau. La constante de vitesse de disparition des THM est donc exprimée selon l'équation suivante :

$$k = (K_{WA} \cdot A + X_{THM} \cdot Q_{TM} + Q_{FW}) / V_{Pool}$$

**Équation 1** : Expression de la constante de vitesse de disparition des THM (Peng *et al.* 2016)

- Avec  $k$  ( $d^{-1}$ ) : constante de vitesse de disparition des THM ;
- $K_{WA}$  ( $m \cdot d^{-1}$ ) : coefficient de transfert de masse eau/air pour les THM ;
- $A$  ( $m^2$ ) : surface de l'eau ;
- $X_{THM}$  (%) : taux de suppression des THM dans le circuit de recirculation ;
- $Q_{TM}$  ( $m^3 \cdot d^{-1}$ ) : débit de recirculation ;
- $Q_{FW}$  ( $m^3 \cdot d^{-1}$ ) : débit volumique d'eau neuve apportée ;
- $V_{Pool}$  ( $m^3$ ) : volume d'eau dans le bassin.

Du fait de la forte volatilisation des THM,  $k$  dépend majoritairement de  $K_{WA}$ . De plus,  $K_{WA}$  est pris égal au coefficient de transfert eau-air du chloroforme, car celui-ci représente 95 % des TTHM dans l'eau. L'élimination des THM lors du traitement de l'eau dans le circuit de recirculation est supposée être due à l'addition de charbon actif en grains. Cependant, les mesures montrent que le taux de suppression est de l'ordre de 1 %. Peng *et al.* (2016) expliquent la faiblesse de cette valeur par un temps de contact insuffisant (environ 20 s). Le modèle est calibré sur des mesures effectuées pendant 25 jours sur une piscine publique allemande comportant deux bassins, et validé sur des mesures effectuées pendant 50 jours sur cette même piscine.

Le transfert eau-air des SPCs volatils doit être pris en compte afin de calculer les concentrations dans l'eau et dans l'air de ces molécules. Plusieurs modèles de transfert ont été formulés, les plus utilisés étant le modèle de la double couche (Liss and Slater 1974) et les modèles de renouvellement de surface dont fait partie le modèle de Higbie (1935). Dewulf *et al.* (1998) montrent que la constante de transfert eau-air varie de façon exponentielle avec le nombre de Reynolds de l'écoulement. Cette étude confirme également la possibilité de déterminer la constante de transfert par la formule suivante :

$$\frac{k_{SPC}}{k_{O_2}} = \left( \frac{D_{SPC}}{D_{O_2}} \right)^n$$

avec  $k_{SPC}$  et  $k_{O_2}$  ( $s^{-1}$ ) les constantes de transfert respectives du SPC et de  $O_2$ ,  $D_{SPC}$  et  $D_{O_2}$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) leurs constantes de diffusion dans l'eau et  $n$  une constante égale à 0,56. Dyck (Dyck *et al.* 2011) et Hsu (Hsu *et al.* 2009) proposent également des modèles de transfert pour le chloroforme permettant de prévoir sa concentration dans l'air à partir de sa concentration dans l'eau.

Gérardin *et al.* (2015) modélisent la concentration en trichloramine dans un bassin en réalisant au préalable la caractérisation hydrodynamique de celui-ci. Cette caractérisation permet de valider l'assimilation du bassin à un réacteur parfaitement agité (CSTR ou Continuous Stirred-Tank Reactor). Ainsi, les principes et équations classiquement utilisés en génie des procédés peuvent être appliqués pour calculer les concentrations en SPCs. Par ailleurs, ce type de raisonnement est un moyen d'accès au temps de séjour sans passer par un calcul CFD. Le modèle établi prend en compte l'ammoniaque et l'urée comme seuls précurseurs de la trichloramine. L'influence des baigneurs est également prise en compte pour la détermination des constantes de transfert de masse. Les concentrations en trichloramine calculées sont en bonne adéquation avec les valeurs mesurées puisque la déviation moyenne est de 10 %, avec une déviation maximum de 24 %.

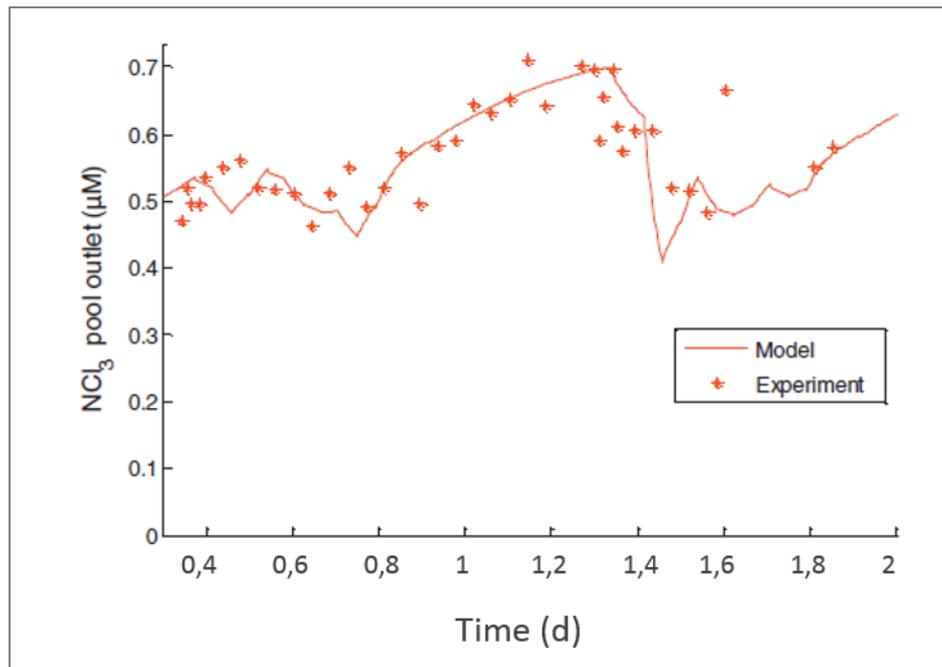


Figure 20 : Modélisation de la concentration en trichloramine dans l'eau d'un bassin (Gérardin *et al.* 2015)

Ce type d'étude permet donc la réalisation de modèles de prédiction pertinents. Il nécessite cependant une bonne description hydrodynamique du bassin utilisé, car les paramètres varient fortement. Le Tableau 12 présente une comparaison de paramètres opératoires de bassins utilisés pour l'établissement de modèles de prédiction de formation de SPCs (2 bassins réels et un pilote).

Tableau 11 : Paramètres opératoires de bassins utilisés pour la réalisation de modèles de prédiction

Paramètre opératoire	Valeur (Peng <i>et al.</i> , 2016)	Valeur (Gérardin <i>et al.</i> , 2015)	Valeur (Judd and Bullock, 2003)
Coefficient transfert de masse THM (m.h <sup>-1</sup> )	0,237		
Volume total piscine (m <sup>3</sup> )	817	377	2,2
Débit d'eau neuve (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	21	Circuit fermé	0,22
Débit de recirculation (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	135	190	0,85
Temps de renouvellement théorique eau (h)	6	2	2,5
Temps de séjour air (h)	nd	0,183	0,15
Temps de séjour eau (h)	38,9	Infini	10

Les modèles établis nécessitent cependant de réaliser des mesures de SPCs afin d'être calibrés et validés. La réalisation d'un nombre suffisant de mesures est essentielle à la construction d'un modèle robuste. Le développement de méthodes d'analyse des SPCs en temps réel est donc un outil clé pour améliorer la qualité des modèles de prédiction.

## 1.4. Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) : une nouvelle méthode d'analyse des SPCs

La calibration et la validation des modèles nécessitent l'acquisition de données. Compte-tenu des variations de concentrations, une fréquence d'acquisition élevée est nécessaire, ce que permet le MIMS. En 1963, Hoch et Kok publient leur adaptation du système d'échantillonnage d'un spectromètre de masse pour suivre la production d'oxygène par photosynthèse, et plus généralement la production ou la consommation de gaz par des systèmes biologiques (Hoch and Kok 1963). Le système standard d'introduction de l'échantillon est remplacé par une membrane en PTFE ou en polyéthylène surmontée d'une chambre où est introduit et agité l'échantillon (1 à 2 mL). Dans les années qui suivent, le développement de spectromètres de masse de tailles raisonnables pouvant être transportés font du MIMS un instrument privilégié pour les analyses environnementales (Johnson *et al.* 2000). Il trouve également des applications pour la mesure des gaz atmosphériques dissous dans les océans ou les eaux souterraines (Tortell 2005). Sa résolution temporelle supérieure à celle des techniques analytiques classiques en font un outil de screening ou de pré-screening intéressant.

### 1.4.1. Présentation du MIMS

#### 1.4.1.1. Principe théorique

Le MIMS permet d'augmenter fortement les fréquences d'acquisition de données pour l'analyse de gaz dissous. En effet, la sélection des analytes introduits dans le spectromètre de masse est faite par pervaporation à travers la membrane. Ce phénomène peut être décrit par la succession d'une étape de solubilisation de l'analyte dans la membrane, diffusion puis volatilisation (Watson and Payne 1990). L'étape cinétiquement limitante est la diffusion à travers la membrane, traduite par la loi de Fick :

$$I_m(x, t) = -A \cdot D \cdot \frac{\partial C_m(x, t)}{\partial x} \quad \text{Équation 2}$$

où  $I_m(x, t)$  est le flux d'analyte ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_m$  la concentration de l'analyte ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $A$  la surface de la membrane ( $\text{cm}^2$ ) et  $D$  la diffusivité de l'analyte dans la membrane ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A l'état stationnaire, si la loi de Henry s'applique, c'est la solubilité de l'analyte dans la membrane qui détermine l'intensité maximale de sa réponse. Le flux peut alors être exprimé selon l'équation (Kotiaho *et al.* 1991) :

$$I_{ss} = A \cdot D \cdot S \cdot \frac{P_S}{L} \quad \text{Équation 3}$$

où  $I_{ss}$  est le flux d'analyte à l'état stationnaire,  $S$  la solubilité de l'analyte dans la membrane ( $\text{mol} \cdot \text{torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $P_S$  la pression partielle de l'analyte (torr) et  $L$  l'épaisseur de la membrane (cm). L'équation montre que l'utilisation d'une membrane fine, de surface maximale et dans laquelle la solubilité de l'analyte est élevée permet de maximiser le flux d'analyte entrant dans le spectromètre de masse (Johnson *et al.* 2000).

---

\* 1 torr = 1 mm Hg = 133,3 Pa

Par ailleurs, un flux turbulent à l'interface entre la membrane et le liquide est souhaitable. Dans le cas contraire, une couche de diffusion se crée à l'interface avec la membrane, qui diminue la réponse de l'échantillon. Augmenter le débit de circulation du liquide permet souvent d'augmenter la turbulence de l'écoulement et donc d'obtenir un meilleur signal (LaPack *et al.* 1990).

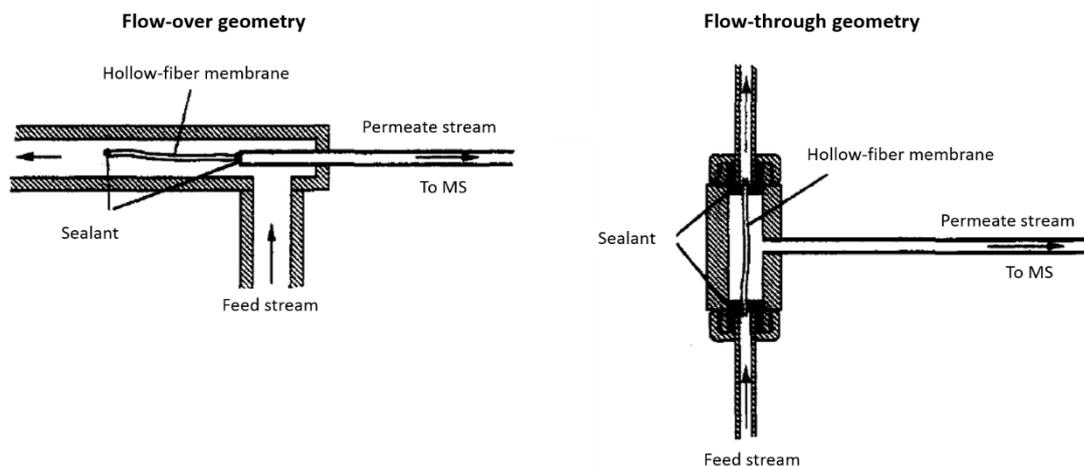
#### 1.4.1.2. Éléments principaux du système analytique

##### Spectromètre de masse

Les trappes ioniques, les quadripôles linéaires et les analyseurs à temps de vol (TOF) sont les analyseurs les plus couramment cités pour le MIMS (Bauer and Cooks 1993, Yang and Shang 2005). Quelques exemples existent également de MIMS utilisant la spectrométrie de masse en tandem ( $MS^2$  ou  $MS^3$ ) par trappe ionique ou triple quadripôle (Brodbeck and Cooks 1985, Thompson *et al.* 2006)

##### Membranes

La séparation des analytes et le transfert depuis l'échantillon à analyser vers le spectromètre de masse reposent sur l'emploi de membranes denses et mettent en jeu le phénomène de pervaporation. Les deux géométries de membranes les plus utilisées sont les membranes en fibres creuses et les membranes plates, qui ont l'avantage de pouvoir être réalisées avec une grande variété de matériaux et d'épaisseurs. Plusieurs configurations peuvent être utilisées pour faire circuler l'échantillon le long de la membrane. Dans le cas des membranes fibres creuses, les configurations « flow-through » (l'échantillon circule à l'intérieur du tube membranaire et diffuse vers l'extérieur) et « flow-over » (l'échantillon circule à l'extérieur de la membrane et diffuse vers l'intérieur) existent dans la littérature (Figure 21) (Slivon *et al.* 1991, Rios *et al.* 2000, Allen *et al.* 2001). Cependant, LaPack *et al.* (1990) montrent que la configuration « flow-through » permet généralement d'obtenir des meilleures réponses qu'en configuration flow-over car elle facilite l'obtention d'écoulements à forts nombres de Reynolds.

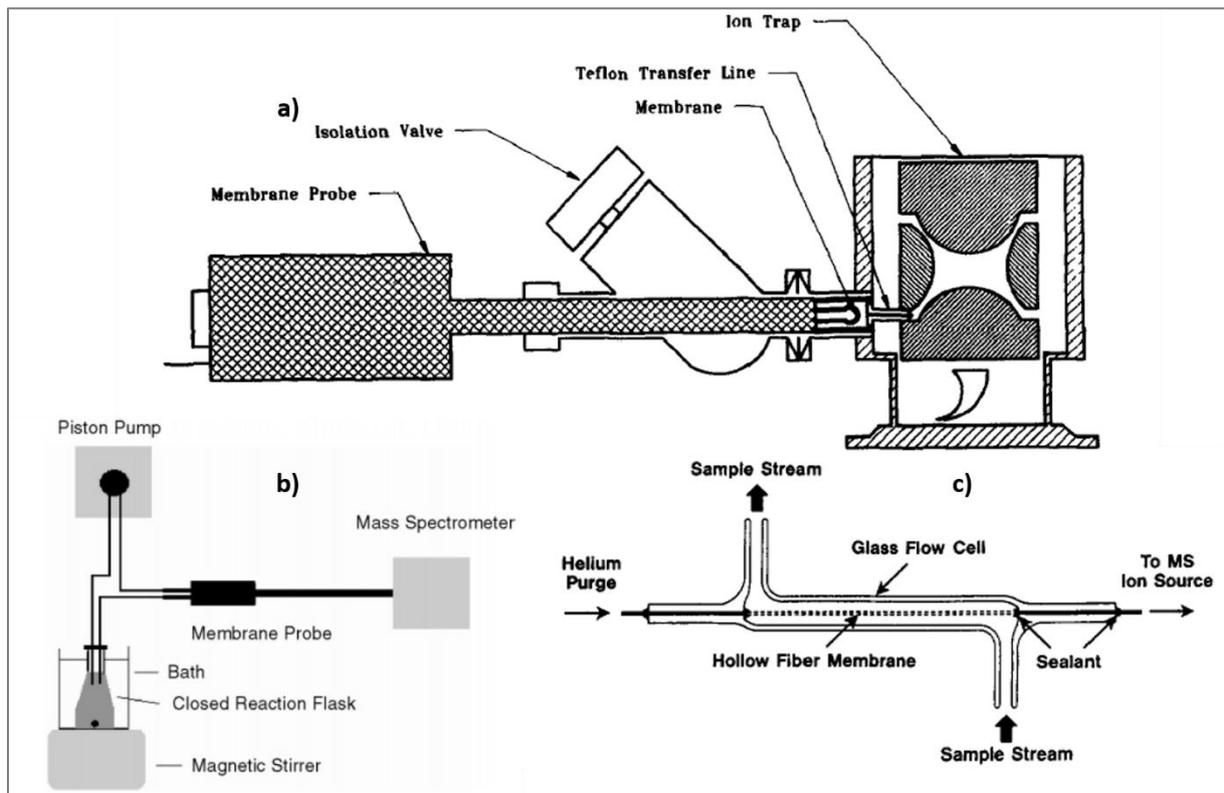


**Figure 21 :** Configurations de circulation « flow-through » et « flow-over » (LaPack *et al.* 1990)

La majorité des membranes utilisées pour l'analyse des SPCs pour des applications sur les piscines sont en silicone (Yang and Shang 2005, Kristensen *et al.* 2010). Le PDMS est souvent cité, mais d'autres types de silicones pourraient être utilisés et ne sont cependant pas précisés.

### Système d'introduction de l'échantillon

Il existe différentes configurations afin d'introduire l'analyte jusqu'à la source (Figure 22). Le système d'introduction le plus classique consiste à positionner la membrane dans ou proche de la source, de manière similaire à une sonde à insertion directe. L'échantillon peut être injecté via un système de flow injection analysis (FIA). Ce type d'insertion est appelé Direct Insertion Membrane Probe (DIMP). Un deuxième système classique consiste à acheminer l'analyte depuis la membrane jusqu'à la source à l'aide d'un gaz vecteur, aussi appelé « phase accepteur ». Le troisième système d'introduction consiste à utiliser la membrane comme séparation entre le réacteur, qui contient l'échantillon, et la source (Lauritsen and Kotiaho 1996). Cette dernière configuration peut cependant présenter des désavantages si la ligne de transfert entre la membrane et la source est longue : des temps de réponse longs, un effet mémoire ou une baisse de l'intensité du signal due à la condensation des analytes le long de la ligne de transfert peuvent être observés (Brodbeck and Cooks 1985).



**Figure 22** : Systèmes d'introduction de l'échantillon à la source. a) Direct Introduction Membrane Probe (Bauer and Cooks 1993) b) Membrane utilisée comme séparation avec le réacteur et la source (Rios *et al.* 2000) c) Système d'introduction avec gaz vecteur (Slivon *et al.* 1991)

De nombreuses variations des trois types de montages existent. Des systèmes de régulation thermique sont mis au point afin d'optimiser l'adsorption et/ou la désorption de l'analyte sur la membrane mais également afin d'influencer la cinétique de diffusion à travers cette dernière (Allen *et al.* 2001). Ces systèmes améliorent l'analyse des composés semi-volatils (Creaser *et al.* 2000), bien que l'augmentation de température favorise également la diffusion de la vapeur d'eau et la formation de bulles qui diminuent la performance du MIMS (LaPack *et al.* 1990). L'utilisation d'une trappe cryogénique (Figure 23) en aval de la membrane peut permettre d'éliminer la vapeur d'eau indésirable ou de reconcentrer les composés organiques semi-volatils (SVOC) pour améliorer leur détection (Kana *et al.* 1994, Creaser *et al.* 2000, Bocchini *et al.* 2001).

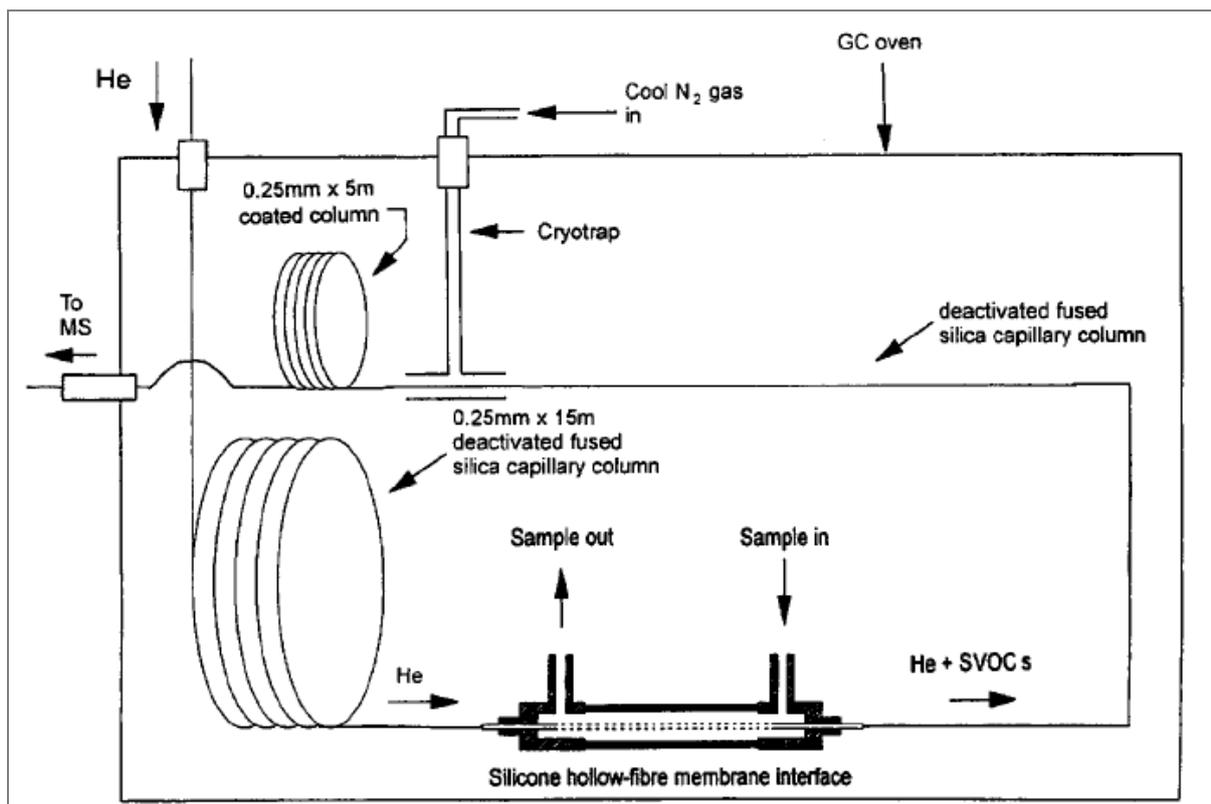


Figure 23 : Exemple de MIMS équipé d'une trappe cryogénique (Creaser *et al.* 2000)

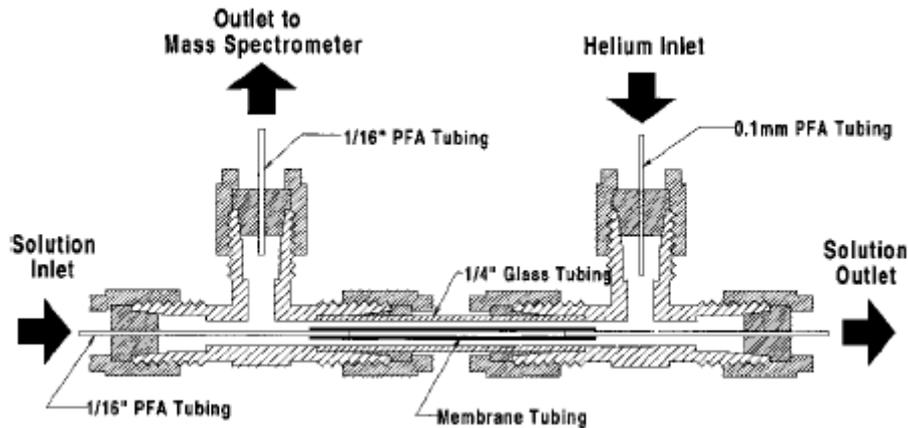
Source

La méthode d'ionisation la plus utilisée avec le MIMS est l'impact électronique, car elle fonctionne bien avec les molécules étudiées (COV et gaz permanents), et qu'elle présente une bonne reproductibilité. Par ailleurs, les spectromètres de masse utilisés sont souvent adaptés de systèmes de GC-MS standard et sont donc équipés d'une source à impact électronique. D'autres types d'ionisation sont utilisés pour des applications spécifiques, par exemple l'ionisation chimique qui est favorisée pour l'analyse de mélanges complexes, car elle permet de simplifier l'interprétation du spectre de masse obtenu (Brodbelt and Cooks 1985, Ketola *et al.* 2002).

#### 1.4.2. Application à l'analyse des SPCs en piscine

Parmi les SPCs formés dans les bassins, de nombreux composés sont hydrophobes et ont une bonne solubilité dans le PDMS. Ainsi, le MIMS semble être une technique d'analyse pertinente pour le suivi en temps réel des concentrations en SPCs dans l'eau et l'air des piscines.

L'équipe de Blatchley de l'université de Purdue (USA) est la première à avoir développé un MIMS spécifiquement dédié à l'analyse des SPCs en piscines. Le système est constitué d'un GC-MS HP 5892 simple quadripôle, dont la colonne est remplacée par une membrane en configuration flow-through (Figure 24). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur.



**Figure 24** : Système d'injection du MIMS développé par Blatchley pour l'analyse des SPCs dans les eaux de piscines (Shang and Blatchley 1999)

Ce système permet de différencier les chloramines, ce qui n'est pas possible avec la mesure à la DPD utilisée classiquement pour quantifier le chlore combiné dans l'eau (Shang and Blatchley 1999). Parmi les SPCs formés dans les bassins, l'analyse du chlorure de cyanogène (CNCl), du chloroforme et de la trichloramine ont suscité des développements puisque leur volatilité fait de ces composés de bons candidats à l'analyse par MIMS (Shang *et al.* 2000, Yang and Shang 2005, Kristensen *et al.* 2010, Weng and Blatchley 2011). D'autres SPCs ont également été analysés (Tableau 13), mais certains paramètres limitent les capacités de l'analyse par MIMS :

- Certains composés ont une cinétique de diffusion à travers la membrane très lente et rend leur quantification difficile. C'est le cas par exemple pour HOCl (Shang and Blatchley 1999).
- Contrairement au GC-MS, le MIMS ne permet pas de séparer les composés avant injection dans le spectromètre de masse. Il faut donc trouver un fragment spécifique de chaque composé que l'on souhaite quantifier. Dans le cas des SPCs formés dans les piscines, on peut noter que la quantification des THM doit passer par un calcul de rapports d'intensités, du fait de la non-spécificité des fragments les plus intenses ( $m/z = 83$  et  $m/z = 129$ ) (Kristensen *et al.* 2010). La trichloramine peut être quantifiée grâce au fragment  $m/z=88$  qui lui est spécifique (Weaver *et al.* 2009).
- Enfin, certains SPCs sont difficilement détectables du fait de leur solubilité moyenne dans le PDMS couplée à des concentrations relativement faibles dans les eaux de piscines. C'est le cas par exemple du DBCM et du DCAN.

**Tableau 12** : Systèmes développés pour l'analyse des SPCs dans les eaux de piscines

Composé	Type de MIMS	Limite de détection	Référence
TCM	MS2000+, Mikrolab Homemade* Agilent 7890A	<25 µg.L <sup>-1</sup> nd	(Kristensen <i>et al.</i> 2010) (Lian <i>et al.</i> 2014)
BDCM	MS2000+, Mikrolab	<10 µg.L <sup>-1</sup>	(Kristensen <i>et al.</i> 2010)
NH <sub>2</sub> Cl	Homemade HP 5892 Homemade HP 5892	0,1 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 0,08 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	(Shang and Blatchley 1999) (Weaver <i>et al.</i> 2009)
NHCl <sub>2</sub>	Homemade HP 5892	0,02 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 0,04 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	(Shang and Blatchley 1999) (Weaver <i>et al.</i> 2009)
NCl <sub>3</sub>	Homemade HP 5892  Homemade Agilent 7890A MIMS 2000, Mikrolab	0,06 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 0,004 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> nd 0,01 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	(Shang and Blatchley 1999) (Weaver <i>et al.</i> 2009) (Lian <i>et al.</i> 2014) (Soltermann <i>et al.</i> 2015)
DCAN	Homemade HP 5892	nd	(Weaver <i>et al.</i> 2009)
CNCl	Homemade HP 5892 Homemade Agilent 7890A	nd nd	(Weaver <i>et al.</i> 2009) (Lian <i>et al.</i> 2014)
DCMA	Homemade HP 5892	<10 µg.L <sup>-1</sup>	(Li and Blatchley 2007)

\*Homemade = adaptation d'un appareil de GC/MS pour en faire un MIMS

## 1.5. Positionnement du sujet

Compte-tenu des questionnements présentés en introduction et des éléments existants détaillés ci-dessus, la présente étude se propose de traiter les points suivants :

### *Identification des SPCs et des précurseurs, cinétiques de formation*

L'étude de la formation des sous-produits de chloration a fait et fait toujours l'objet de nombreux programmes de recherche à l'échelle laboratoire. En effet, les sous-produits de chloration sont avant tout étudiés dans le cadre de la production d'eau potable. De nombreux moyens expérimentaux ont été mis en œuvre afin d'identifier les SPCs (plus de 600 molécules recensées à ce jour) et leurs précurseurs dans les eaux brutes. Dans la même logique, les efforts de modélisations se sont concentrés sur la prédiction de l'occurrence des SPCs dans les réseaux de distribution d'eau potable. Ainsi dans une étude bibliographique datant de 2009, Chowdhury *et al.* (Chowdhury *et al.* 2009) dénombrent 118 modèles existants. Le nombre de modèles développés traduit deux difficultés : celle de trouver des paramètres satisfaisants mais également celle de créer des modèles robustes car les modèles développés ne s'appliquent souvent que dans des gammes de conditions relativement restreintes et proches des conditions de formulation.

La complexité des apports faits par les baigneurs dans l'eau rend difficile le travail d'identification et de classification des précurseurs de SPCs dans les bassins. Les précurseurs les plus étudiés sont les composants de l'urine et de la sueur dont les compositions et apports sont connus. Peu d'études portent sur la contribution de la pollution particulaire. Les produits pharmaceutiques et cosmétiques (PPCPs) font l'objet de plus en plus de recherche (Manasfi *et al.* 2015), mais la diversité et la complexité des molécules rendent les travaux plus difficiles à effectuer, notamment sur le volet analytique. Par ailleurs, les apports en PPCPs sont très peu connus, et on peut s'attendre à ce que leurs natures soient beaucoup plus variables que les composants de l'urine et de la sueur. Pour ces molécules, des campagnes de mesures dans les piscines sont encore nécessaires afin de mieux connaître la nature et la quantité des apports avant d'envisager de réaliser des modèles. Les études portant sur la chloration des précurseurs dans les eaux de piscines se focalisent principalement sur la nature des SPCs formés. Peu de modèles cinétiques sont associés aux études de chloration.

Pourtant, le développement de modèles cinétiques robustes est aujourd'hui l'élément manquant qui permettrait d'élaborer des modèles plus généraux pour prédire l'occurrence des SPCs dans l'eau et dans l'air des bassins. A terme, l'exploitation de ces modèles permettrait une gestion plus fine des renouvellements d'eau et d'air et une diminution des concentrations en SPCs tout en économisant l'eau et l'énergie.

### *Modèles à l'échelle de la piscine*

Le nombre de modèles de prédiction pour les piscines est limité, bien que l'influence de certains paramètres comme la fréquentation, l'agitation de la surface de l'eau ou le COT ait été étudiée. Les paramètres influant sur le transfert eau-air des molécules volatiles ont été déterminés, et des études d'écoulement de l'air dans les halls ont été effectuées. Cependant peu de recherches prennent en compte à la fois les paramètres chimiques et les paramètres hydrauliques.

Par ailleurs, l'examen des paramètres influençant la concentration des SPCs se fait principalement sur des piscines réelles. Cela présente l'inconvénient de soumettre les expériences à des variations difficilement contrôlables de certains paramètres, tels que la fréquentation ou les apports d'eau du réseau. Pour obtenir des corrélations significatives il faut alors multiplier les données, soit en réalisant des acquisitions sur une longue période, soit en multipliant les expériences sur

différents sites. Cette démarche est particulièrement coûteuse compte tenu de la difficulté à mettre en place des prélèvements dans une piscine fréquentée par du public.

Si les concentrations en SPCs dans les bassins peuvent *a priori* être diminuées par des modifications de paramètres opératoires comme la recirculation de l'air, l'ajout d'une étape de stripage au niveau du bac tampon ou par des changements de comportements humains, des systèmes de traitement font également l'objet de développements, principalement dans la continuité de ce qui est fait pour l'eau potable (déchloration UV, charbon actif en grains, filtration membranaire...). L'évaluation de l'efficacité de ces dispositifs repose aujourd'hui sur l'examen d'un ensemble d'études réalisées dans des conditions variées, qui aboutissent parfois à des conclusions différentes, sans pour autant parvenir à expliquer l'origine des divergences. Pour évaluer l'efficacité de ces dispositifs, la possibilité de pouvoir réaliser des expériences dans des conditions contrôlées serait souhaitable.

#### *Aspects analytiques*

Les méthodes d'analyse des SPCs dans l'eau sont inégalement développées. Si pour certains composés l'analyse est relativement facile et rapide (THM mesurés par headspace-GC-MS, par exemple), la quantification d'autres composés nécessite des étapes de préparation d'échantillons importantes, notamment d'extraction liquide-liquide ou d'extraction en phase solide. De plus, si les méthodes d'échantillonnage dans l'eau sont relativement simples, elles nécessitent l'emploi de réactifs pour neutraliser et acidifier les échantillons, ce qui peut engendrer des difficultés de mise en place des prélèvements dans les piscines fréquentées par du public.

Les SPCs mesurés dans l'air des piscines sont principalement les THM (TCM et BDCM) ainsi que la trichloramine. Dans les deux cas, les méthodes d'échantillonnage existantes nécessitent des temps de pompage relativement longs (au minimum 45 min), ce qui limite la fréquence d'acquisition. Cela peut être problématique compte-tenu des vitesses de variation potentielles de certains SPCs dans l'air.

L'analyse des SPCs par MIMS semble être une solution efficace pour la mesure des SPCs en temps réel. Si les THM ont été mesurés par cette technique par plusieurs équipes, seule l'équipe de Blatchley (USA) a réalisé des mesures d'autres SPCs, notamment les SPCs azotés.

#### *Démarche expérimentale, analytique et de modélisation*

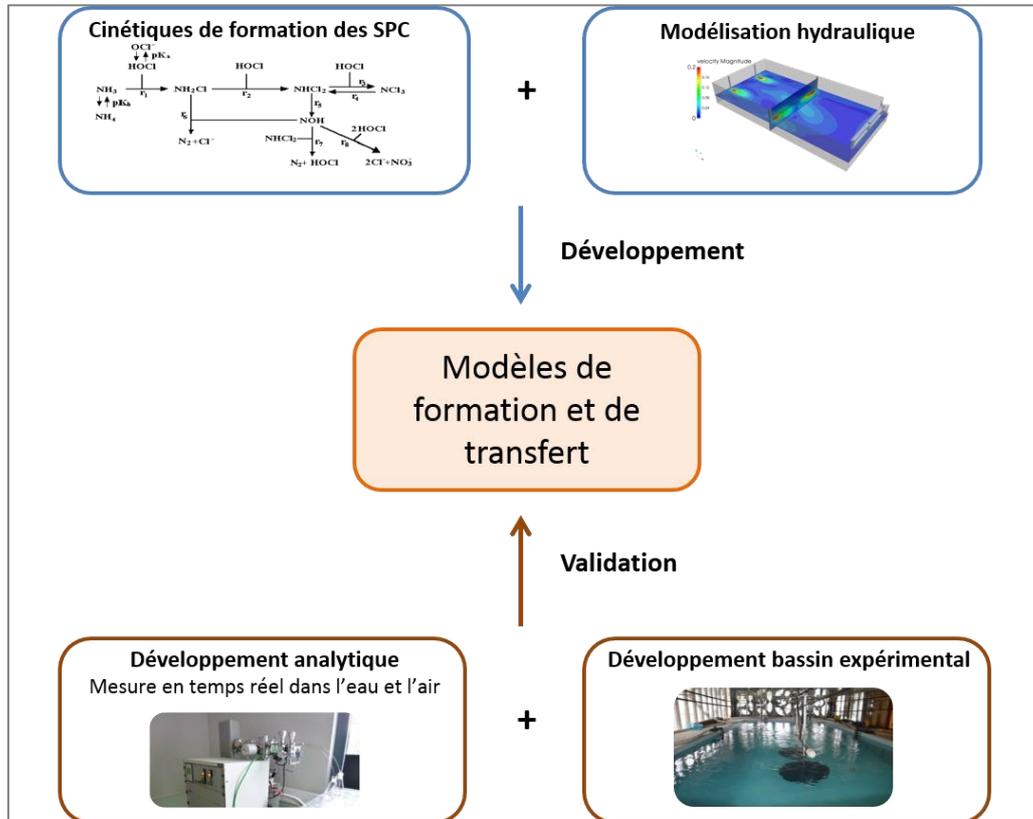
Ce programme de recherche s'appuie sur le développement d'un bassin expérimental à échelle 1:10 permettant de réaliser des expériences reproductibles en conditions contrôlées. Les paramètres opératoires seront définis et le bassin sera évalué. Il sera utilisé afin de calibrer les modèles de couplage cinétique/hydraulique (Figure 25).

A l'échelle du laboratoire, le développement de modèles mécanistiques semble pertinent pour déterminer les cinétiques de formation des SPCs car les mécanismes de chloration des principaux précurseurs ont été, au moins partiellement, étudiés. Ce type de modèle présente l'avantage d'être plus robuste et donc de s'appliquer dans un plus grand nombre de cas.

Pour pouvoir déterminer les paramètres hydrauliques du bassin expérimental, celui-ci sera modélisé comme une série de réacteurs continus parfaitement agités (CSTR) intégrant des volumes morts ou des bypass. L'intérêt de cette approche a été démontré dans une précédente étude menée au CSTB.

Le couplage cinétique/hydraulique permettra de construire des modèles plus précis et valables à plus long terme car capables d'estimer à la fois le transfert eau-air mais également la formation des SPCs dans l'eau du bassin.

Ce travail a également pour objectif de développer une méthode d'analyse des SPCs par MIMS afin de pouvoir mesurer les concentrations de SPCs dans l'eau et l'air du bassin expérimental afin de calibrer et de valider les modèles élaborés.



**Figure 25 :** Approche générale de la démarche expérimentale et de la modélisation de la formation des sous-produits de chloration

# Chapitre 2

## Analyse des sous-produits de chloration dans l'eau et dans l'air : développement d'une méthode d'analyse par Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS)

### 2.1. Introduction

La calibration et la validation de modèles nécessitent l'acquisition de nombreuses données. Plus ces informations sont nombreuses et précises, plus les modèles calibrés seront robustes. Les méthodes d'analyse traditionnelles des SPCs dans les piscines ne permettent l'acquisition que d'un nombre limité de points. En effet, elles nécessitent une intervention humaine pour réaliser l'échantillonnage ce qui peut s'avérer long et fastidieux.

La spectrométrie de masse à introduction par membrane permet de réaliser des mesures de SPCs dans l'eau et dans l'air en temps réel (voir chapitre 1). Cette technique est cependant relativement peu répandue et nécessite un développement méthodologique important afin de rendre le MIMS opérationnel pour réaliser les mesures sur des piscines.

Le CSTB a fait l'acquisition d'un MIMS HPR-40 (Hiden Analytical) en 2013. Deux ans de développement ont abouti à la conclusion que le MIMS est utilisable pour mesurer le chloroforme dans l'eau, mais qu'en revanche sa sensibilité est à ce stade insuffisante pour mesurer la trichloramine dans l'air. Une nouvelle configuration de membranes a donc été conçue afin d'abaisser les limites de quantification du système.

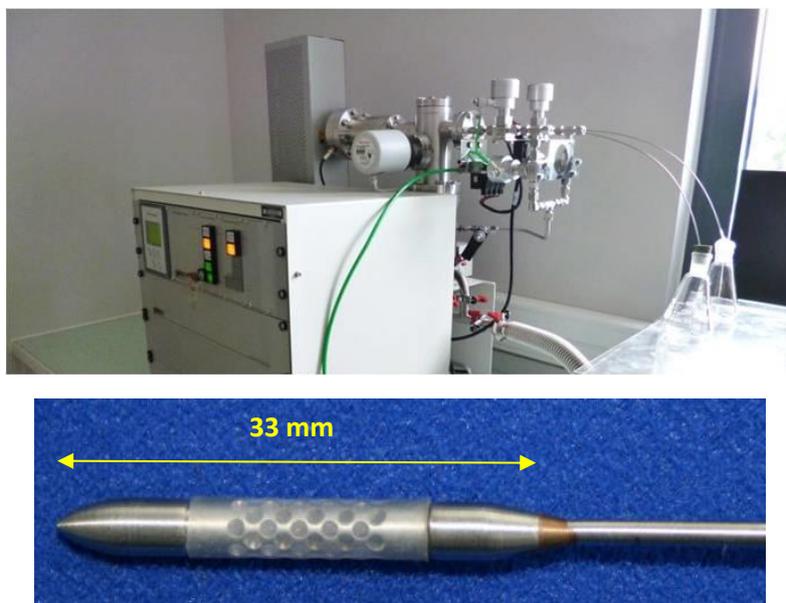
L'objectif de ce développement est donc de tester le nouveau système de membranes, d'évaluer les possibilités du MIMS pour la quantification des SPCs dans l'eau et dans l'air et de poursuivre l'étude de l'influence des paramètres de l'eau et de l'air sur la mesure.

Si la plupart des SPCs ne sont disponibles que sous forme de standards, la trichloramine doit obligatoirement être synthétisée *in situ*. Cette synthèse, ainsi que la maîtrise de la concentration et de la pureté de la trichloramine ainsi produite nécessitent un travail conséquent. Ce chapitre présente donc également le développement d'un banc de génération d'un flux de trichloramine dans une atmosphère dont la température et l'humidité relative sont contrôlées. Ce banc a été développé afin de valider de manière rigoureuse les performances du MIMS pour l'analyse de la trichloramine.

### 2.2. Matériels et méthodes

#### 2.2.1. Présentation du MIMS

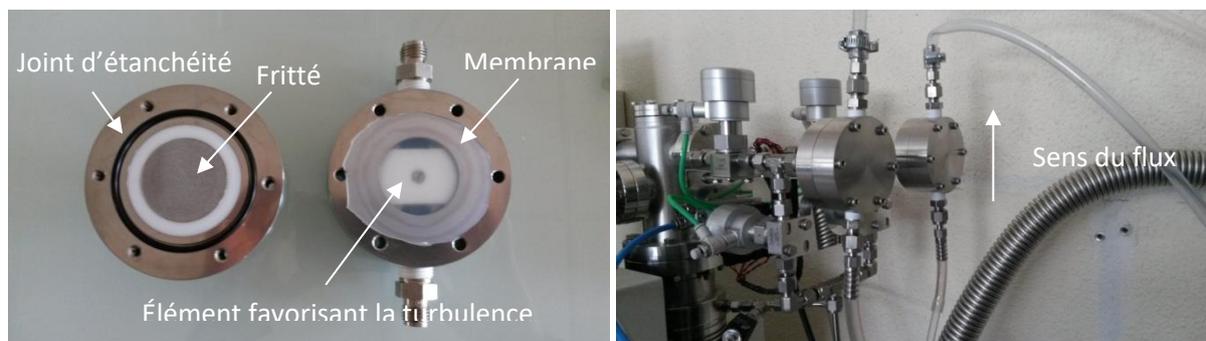
Le MIMS utilisé est un modèle HPR40 commercialisé par la société Hiden Analytical, équipé initialement de deux supports de membranes dimensionnés pour réaliser des analyses de gaz dissous dans les sols, les sables ou les matrices semi-solides (Figure 26). Les deux voies d'injection permettent d'échantillonner alternativement dans deux environnements différents, en l'occurrence l'eau et l'air. L'échantillonnage sur chaque voie est contrôlé par une électrovanne, dont l'ouverture peut être actionnée manuellement ou programmée.



**Figure 26 :** Vue du MIMS et détail du support des membranes tubulaires, (d'après **Hidden Analytical 2010**)

Ce système a fait l'objet d'une étude, qui a conduit à la détermination des limites de quantification (LOQ) du système pour les THM dans l'eau et l'air ainsi qu'une estimation de LOQ pour la trichloramine dans l'eau (Cimetière *et al.* 2015). Si les LOQ sont satisfaisantes pour mesurer les THM dans l'eau de piscine ainsi que le TCM dans les atmosphères, les limites obtenues pour la trichloramine semblent trop élevées pour pouvoir envisager d'effectuer des mesures en piscine.

Afin d'améliorer les limites de quantification du système, de nouveaux supports de membranes ont été développés (Figure 27). Les membranes utilisées sont plates, et leur surface est supérieure à celle des membranes tubulaires précédemment utilisées (la surface de chaque membrane est de 147 mm<sup>2</sup> pour le système tubulaire contre 707 mm<sup>2</sup> pour une membrane plate).



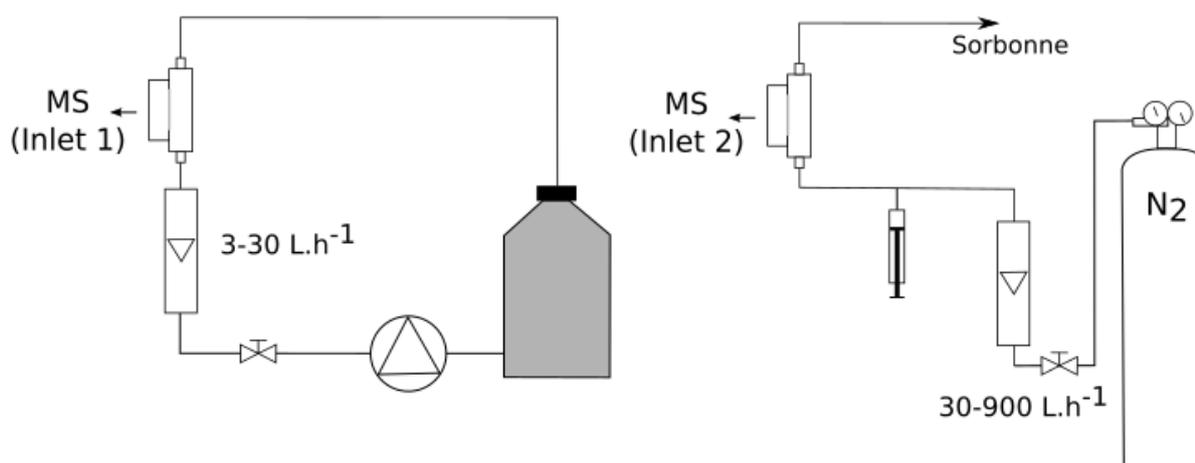
**Figure 27 :** Détail du support des membranes plates et vue des supports installés sur le MIMS

Pour maximiser la turbulence le long de la membrane et limiter les phénomènes diffusifs à l'interface, une étude des écoulements le long de la membrane par CFD a été réalisée (les résultats seront présentés dans le paragraphe 2.3.2.2.). Elle a conduit à l'ajout d'une pièce favorisant la turbulence du flux sur le support.

Avec les membranes plates, les expériences en phase aqueuse ont été réalisées en superposant deux membranes d'épaisseur 0,25 mm afin de limiter la pression totale dans le système. La pression, dans le système avec une membrane, est égale à  $4.10^{-5}$  Torr et trop élevée pour utiliser correctement le détecteur (valeur maximale annoncée par Hidden  $1.10^{-5}$  Torr), tandis qu'avec deux

membranes elle est égale à  $1,5 \cdot 10^{-5}$  Torr, qui est une pression acceptable. Les expériences en phase gazeuse ont été réalisées avec une seule membrane d'épaisseur 0,25 mm (la pression totale pour les mesures dans l'air est égale à  $9 \cdot 10^{-6}$  Torr).

La Figure 28 présente les dispositifs utilisés pour l'évaluation du MIMS pour l'analyse des composés dans l'eau et du chloroforme dans l'air. Pour l'analyse dans l'eau, une bouteille en verre d'un litre est utilisée, et son bouchon est modifié afin de pouvoir y réaliser les injections et assurer la circulation le long des membranes. La pompe péristaltique utilisée (Gilson) est suivie d'un débitmètre à bille (50 - 400 mL.min<sup>-1</sup>) permettant de contrôler le débit de circulation le long des membranes. Dans le cas de l'analyse dans l'air, le système fonctionne en circuit ouvert. Pour l'analyse du chloroforme, une atmosphère concentrée du SPC à analyser est réalisée au préalable dans un ballon en verre de 2 L fermé par un bouchon équipé d'un septum. 10 mL de cette atmosphère sont prélevés à l'aide d'une seringue étanche aux gaz (VWR) et injectés à des débits variables (1 – 20 mL.h<sup>-1</sup>) via un pousse-seringue (KDS100, KD Scientific). Pour l'analyse de la trichloramine, ce dispositif est substitué par le banc de production de trichloramine qui sera décrit ultérieurement.



**Figure 28** : Schéma du dispositif d'évaluation du MIMS pour l'analyse des SPCs dans l'air et dans l'eau

Le MIMS est piloté par un logiciel permettant de réaliser des acquisitions dans différents modes :

- Le mode « Bar » : il permet de réaliser des spectres en scannant une fenêtre de masses choisie. L'acquisition peut être réalisée en continu, mais un nombre de spectres à réaliser peut également être défini. Ce mode est proche du mode « full scan » d'un spectromètre de masse classique, mais aucun courant ionique total n'est calculé. De plus, la vitesse de scan est très inférieure à celles des GC-MS classiques
- Le mode « MID » (Multiple Ions Detection) permet de ne suivre que le signal produit par certains ions au cours du temps. Ce mode est analogue au mode SIM (Selected Ion Monitoring) d'un spectromètre de masse classique.

Les paramètres du spectromètre de masse utilisés pour cette étude sont standards. Ils sont présentés dans le Tableau 13.

**Tableau 13** : Paramètres du spectromètre de masse utilisé pour les analyses par MIMS

Paramètre	Valeur
Voltage de la cage	3,0 V
Energie d'ionisation	70 eV
Intensité d'émission	300 $\mu$ A
Voltage du multiplicateur d'électron	890-950 V (selon calibration)
Dwell-time	1000-2000 ms (selon nombre d'ions à analyser)

### 2.2.2. Réactifs et préparation des solutions

Toutes les solutions sont préparées dans l'eau ultra-pure produite par un appareil ElgaPureLab System (résistivité 18.2 M $\Omega$ .cm, COT < 50  $\mu$ g C.L<sup>-1</sup>). Les solutions stock d'hypochlorite de sodium ( $\approx$  1M, Fisher Scientific) sont régulièrement titrées par méthode iodométrique. Les solutions de réactifs sont préparées chaque jour dans des fioles de 1 L et stockées dans des bidons ambrés de 2,5 L à température ambiante le temps de fonctionnement du banc. La solution d'ammoniacale est préparée à partir de sulfate d'ammonium (Sigma Aldrich, > 99 %) et tamponnée à pH = 7,2  $\pm$  0,1 par un tampon phosphate (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Acros Organics, > 99 %) à 50 mM. Les solutions d'iodure de potassium (Fluka®, > 99,5 %) sont préparées dans une fiole jaugée de 500 mL et stockée dans une bouteille ambrée à 4 °C, et tamponnées à pH = 6 par un tampon phosphate 50 mM.

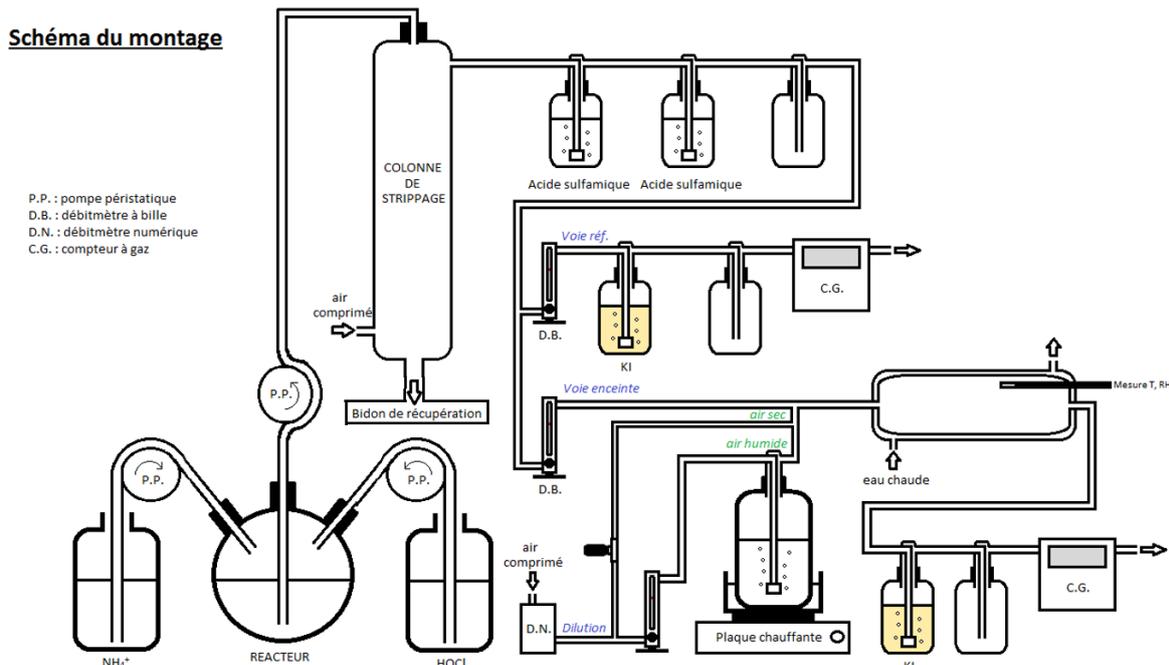
Pour la réalisation des courbes d'étalonnage, des solutions mères des composés purs ont été réalisées. Le TCM (Sigma Aldrich, > 99 %), le BDCM (Sigma Aldrich, > 98 %), le DBCM (Sigma Aldrich, > 98 %) et le TBM (Sigma Aldrich, > 99 %) ont été dilués dans le méthanol (Sigma Aldrich, SupraSolv® for GC-MS). Le DCAN (Sigma Aldrich, > 98 %) et le TCAN (Sigma Aldrich, > 98 %) ont été dilués dans l'acétone (Sigma Aldrich, SupraSolv® for GC-MS). Les solutions mères sont conservées 24 h à 4 °C.

L'atmosphère concentrée est préparée en évaporant 2,5  $\mu$ L de TCM liquide (Sigma Aldrich, > 99%) prélevés à l'aide d'une microseringue dans un ballon de 2 L équipé d'une trentaine de billes de verre (diamètre 2 mm) et d'un agitateur magnétique. Le système est laissé 1 h sous agitation. L'atmosphère est réalisée chaque jour de manipulation.

Pour la méthode INRS de mesure de la trichloramine, la solution d'imprégnation des filtres est réalisée, comme indiqué par la fiche Metropol M-104, en diluant le carbonate de sodium (Sigma Aldrich, > 99,5 %) et le trioxyde de diarsenic (Sigma Aldrich, 99,99 %) dans une fiole de 100 mL.

### 2.2.3. Banc expérimental de génération d'un flux de trichloramine

Le banc expérimental a pour objectif de générer des flux d'air dont la concentration en trichloramine peut varier. Son principe est basé sur la méthode utilisée par Nguyen *et al.* (Nguyen *et al.* 2013) pour développer un capteur de trichloramine. Le banc a ensuite été complété par un dispositif permettant de générer une atmosphère dont la concentration en trichloramine, la température et l'humidité relative peuvent être modifiées dans la limite des plages de variations rapportées pour les piscines couvertes (0,1 – 1,5 mg.m<sup>-3</sup>). Le schéma du montage est présenté dans la Figure 29.



**Figure 29** : Montage utilisé pour la génération d'une atmosphère concentrée en trichloramine

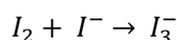
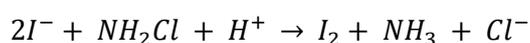
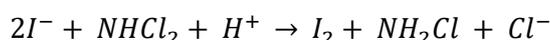
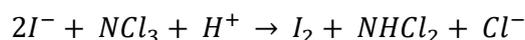
La trichloramine est formée par réaction entre du sulfate d'ammonium et de l'acide hypochloreux en milieu neutre. Les solutions des réactifs sont introduites en continu dans le réacteur (ballon tricol) par pompage ( $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) d'une solution de sulfate d'ammonium à  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'une solution de HOCl à  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (rapport molaire Cl/N égal à 10). Le pH est fixé à 7,2 par un tampon phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) à 50 mM. Ces conditions favorisent la formation de la trichloramine par rapport à la mono- et à la dichloramine. Cependant il est impossible d'obtenir une solution pure à ce stade. Le pH de travail est élevé par rapport au pH utilisé par certains auteurs pour synthétiser de la trichloramine (Soltermann *et al.* 2014, Gérardin *et al.* 2015). Cela diminue le rendement en trichloramine de la réaction, mais cela permet de limiter la formation de  $\text{Cl}_2$ , gazeux, qui pourrait interférer avec la mesure de trichloramine. La gamme de concentration souhaitée étant faible, des rendements de production élevés en trichloramine ne sont pas nécessaires. La solution est ensuite pompée à  $2,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  vers la colonne de stripping, de 70 cm de hauteur pour 5 cm de diamètre interne, garnie de billes de verre et balayée par un flux d'air. La trichloramine étant beaucoup plus volatile que les deux autres chloramines (les constantes de Henry sont présentées dans le Tableau 14), elle passe en phase gazeuse de façon prépondérante, ce qui permet d'effectuer une première séparation des chloramines. Le flux d'air est ensuite lavé dans deux solutions d'acide sulfamique saturé, permettant d'éliminer les résidus de chlore et de mono- et dichloramine.

**Tableau 14** : Constantes de Henry des chloramines inorganiques et des différentes formes de chlore

Molécule	Constante de Henry ( $\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$ )	Référence
$\text{Cl}_2$	0,095 (25°C)	(Sander 1999)
HOCl	730 (20°C)	(Holzwarth <i>et al.</i> 1984)
$\text{ClO}^-$	4254 (20°C)	(Holzwarth <i>et al.</i> 1984)
$\text{NH}_2\text{Cl}$	94 (20°C)	(Holzwarth <i>et al.</i> 1984)
$\text{NHCl}_2$	29 (20°C)	(Holzwarth <i>et al.</i> 1984)
$\text{NCl}_3$	0,1 (20°C)	(Holzwarth <i>et al.</i> 1984)

Le flux de trichloramine est divisé en deux courants : une voie de référence permet de mesurer la concentration en trichloramine du flux par absorption dans une solution de KI à 0,2 M et pH = 6 (tampon phosphate). L'autre voie est diluée afin d'ajuster son taux d'humidité puis alimente l'enceinte. Celle-ci est thermostatée, ce qui permet d'ajuster la température du flux d'air. Elle héberge également le capteur de température et d'humidité relative. A la sortie de l'enceinte un second absorbeur contenant une solution de KI à 0,2 M et pH = 6 permet de vérifier la concentration finale en trichloramine. Les deux voies sont équipées d'un compteur à gaz en sortie afin de mesurer le volume d'air traversant les absorbeurs. Le volume de l'enceinte est d'environ 5 L et le temps de passage dans celle-ci est d'environ 3 min.

La mesure de la concentration en trichloramine est réalisée par dosage spectrophotométrique à une longueur d'onde de 353 nm des ions  $I_3^-$  ( $\epsilon = 24400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Ceux-ci sont formés par réaction de la trichloramine avec les ions iodures via les réactions suivantes :



Cependant, certaines études ont montré que la réaction entre la trichloramine et les ions iodures n'est pas quantitative (Kumar *et al.* 1986). Une validation de cette méthode par comparaison avec la méthode de l'INRS (2017) sera donc effectuée. Le protocole de l'INRS comprend une captation de la trichloramine sur des filtres imprégnés d'une solution de trioxyde de diarsenic et de carbonate de sodium permettant de réduire la trichloramine en ions chlorure. Ces filtres (microfibres de quartz, diamètre 37 mm, Grosseron) sont disposés dans une cassette qui est parcourue par le flux. Deux filtres sont placés dans chaque cassette afin de piéger les quantités résiduelles de trichloramine qui ne seraient pas adsorbées sur le premier filtre. Chaque filtre est ensuite désorbé dans 10 mL d'eau ultrapure, et les ions chlorures sont quantifiés par chromatographie ionique (DX 120, Dionex™) sur une colonne IonPack™ AS19 (Dionex™).

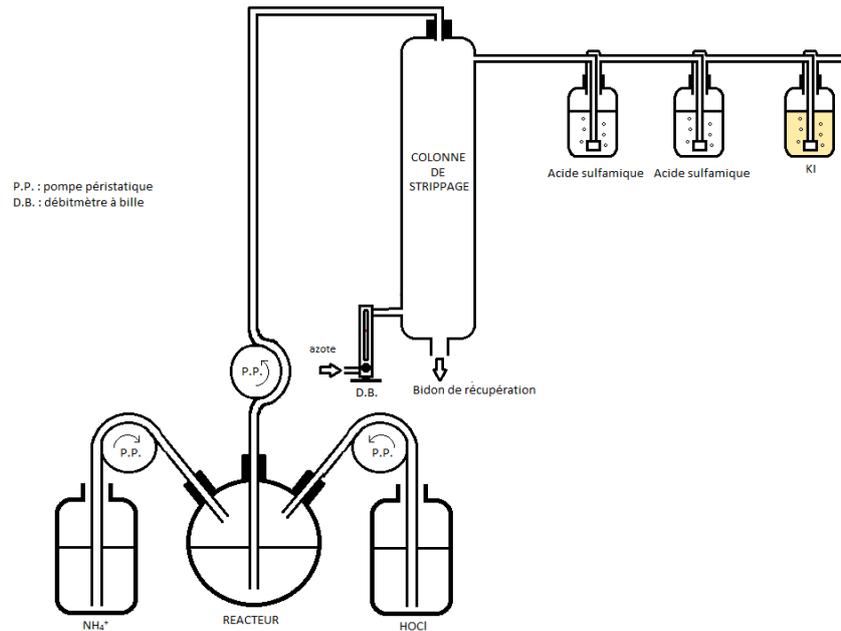
Dans l'enceinte, la température (22 – 30 °C) et l'humidité relative (40 – 80 %) sont mesurées au moyen d'une sonde (JUMO, Logoscreen 500).

## 2.3. Résultats et discussion

### 2.3.1. Évaluation et stabilité du banc de génération de trichloramine

*Première évaluation sans régulation de la température et de l'humidité*

Dans un premier temps, le banc de synthèse de trichloramine est réalisé sans système de régulation de température et d'humidité (Figure 30).

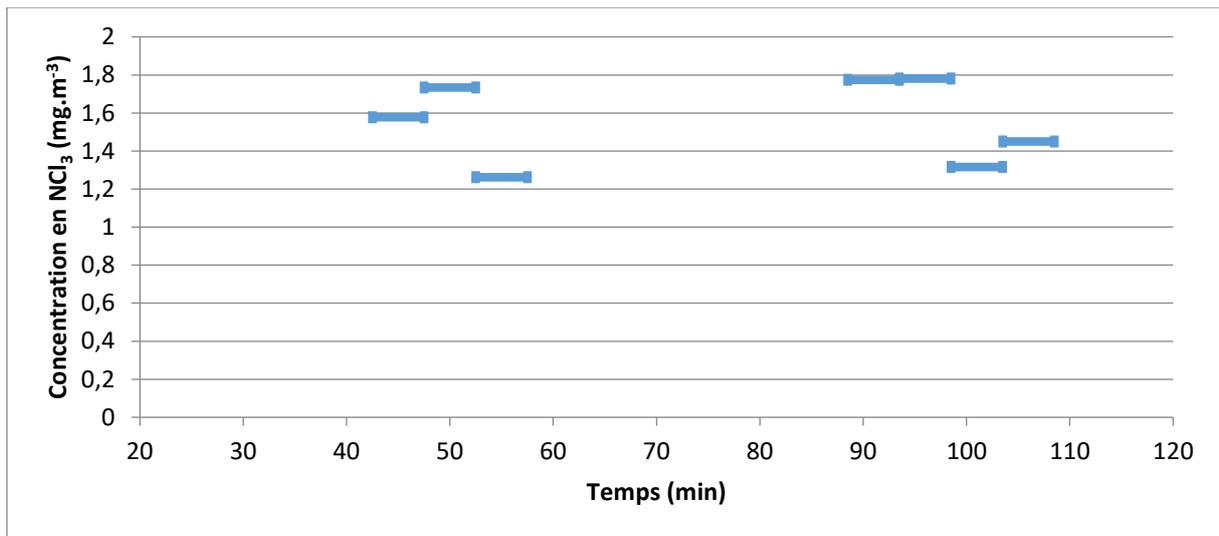


**Figure 30** : Banc de production de trichloramine sans système de dilution

Une première évaluation du montage est réalisée avec cette configuration de montage expérimental. Elle a pour but de déterminer les paramètres optimaux pour la synthèse et l'extraction de la trichloramine. Le Tableau 15 présente les résultats de ces expériences préliminaires. Une fois les paramètres choisis, la stabilité de la concentration générée est évaluée (Figure 31). Des mesures sont réalisées toutes les 5 min pendant deux périodes de 20 min espacées de 30 min. Ainsi, sur une période d'une heure, les variations observées du flux sont faibles. Il faut toutefois noter qu'à ce stade, la valeur des volumes de gaz utilisée pour calculer la concentration est déterminée à partir de la seule valeur de débit indiquée par le débitmètre d'entrée, car les compteurs à gaz permettant de vérifier plus finement ce volume en sortie des absorbeurs n'étaient pas opérationnels.

**Tableau 15** : Etude des paramètres de synthèse de la trichloramine

Paramètre	Valeurs	Concentration de $\text{NCl}_3$ ( $\text{mg.m}^{-3}$ )
Débit air	18 $\text{L.h}^{-1}$	4
	6 $\text{L.h}^{-1}$	2
Rapport Cl/N	100	4
	10	1,5
Interférences	Chlore (tampon pH = 4, 2h de bullage)	0
	$\text{NHCl}_2$ (1h de bullage)	0



**Figure 31** : Étude de la stabilité du flux de trichloramine avant installation de la ligne de dilution, Cl/N = 10, débit d'azote = 18 L.h<sup>-1</sup>

*Évaluation du système avec régulation de la température et de l'humidité*

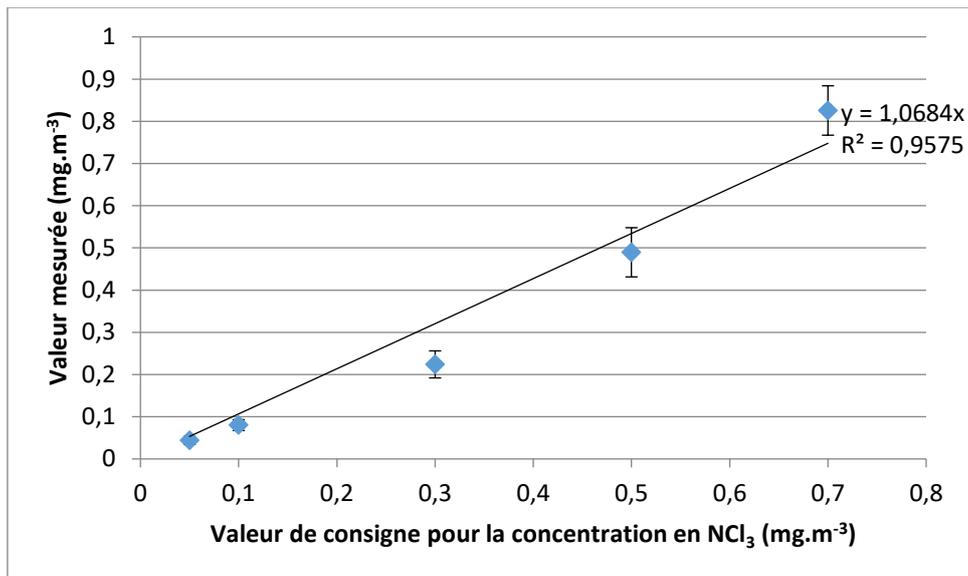
*Les données expérimentales de cette partie sont issues du travail de stage de M2 d'Adrien CAVAREC (Cavarec 2017).*

La mise en place de tous les éléments du banc (voie de dilution, système de génération d'air humide, enceinte) conduit à apporter des modifications au système présenté en Figure 30, pour aboutir au montage de la Figure 29 :

- Compte-tenu de la durée des expériences envisagées, la colonne n'est plus alimentée avec de l'azote mais avec de l'air comprimé fourni par un compresseur. L'absence d'espèces susceptibles de réagir avec le KI et donc d'interférer avec les mesures est vérifiée.

- Le débitmètre à bille permettant de mesurer le débit d'air dans la colonne, initialement placé en entrée de colonne, est positionné à sa sortie. Il ne sera plus utilisé pour la mesure, mais permettra d'isoler la colonne du reste du montage si besoin. La colonne est donc reliée directement au réseau d'air comprimé. Un détendeur est néanmoins placé en amont de la colonne afin de s'assurer que la pression n'y excède pas 1 bar.

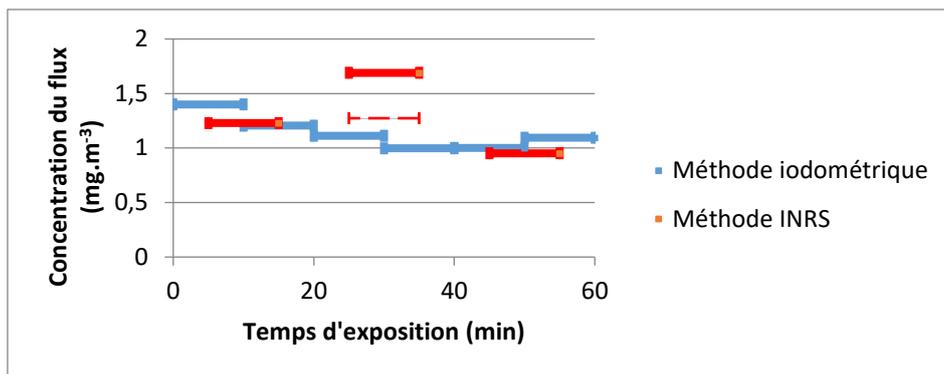
- Le doublement des voies en sortie de colonne conduit à modifier le débit d'air dans la colonne (débit de strippage) afin d'assurer des débits dans chacune des voies et un renouvellement d'air dans l'enceinte corrects. Le débit d'air dans chacune des voies est fixé à 40 L.h<sup>-1</sup>, soit un débit de strippage de 80 L.h<sup>-1</sup>.



**Figure 32 :** Evaluation de la concentration générée en trichloramine et de sa stabilité (T=26 °C, HR = 60 %)

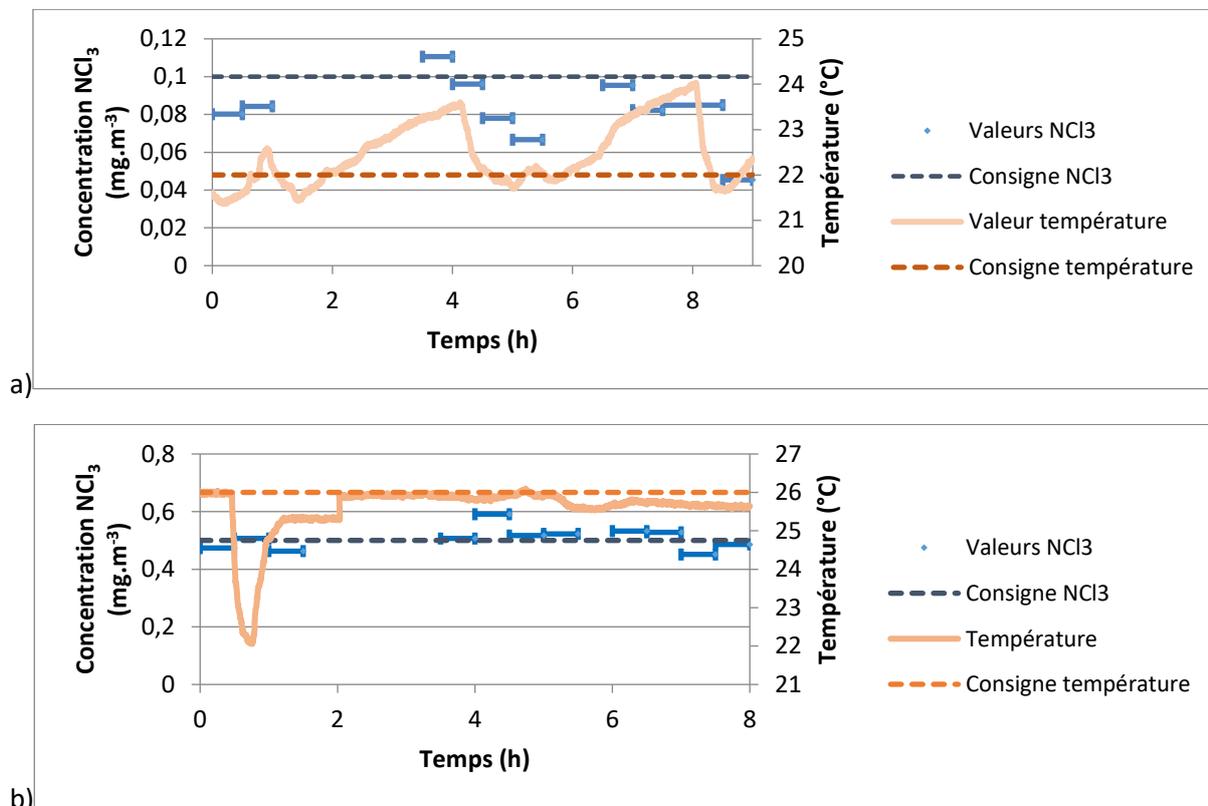
Des expériences préliminaires sont réalisées afin de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour atteindre les valeurs de la plage de concentration souhaitée ( $0,1 \text{ mg NCl}_3.\text{L}^{-1} - 1 \text{ mg NCl}_3.\text{L}^{-1}$ ). Les valeurs de consigne sont les concentrations en  $\text{NCl}_3$  qui doivent être atteintes dans une certaine configuration du pilote d'après les résultats des expériences préliminaires. La concentration générée en trichloramine est calculée à partir de la valeur de concentration mesurée sur la voie de référence et du débit de dilution. La Figure 32 montre qu'il est difficile d'ajuster la valeur mesurée exactement à la valeur de consigne. Cependant les écarts sont suffisamment faibles pour que le banc permette de générer plusieurs concentrations différentes dans la gamme de concentrations usuellement mesurées dans les atmosphères des piscines ( $0,1 - 1 \text{ mg.m}^{-3}$ ). De plus, l'écart-type des mesures pour chaque point de concentration testé reste faible, ce qui montre une bonne stabilité du flux généré.

L'adéquation des résultats de mesure par absorption dans le KI avec la méthode de l'INRS est également vérifiée par une expérience durant laquelle les deux techniques de mesure sont utilisées en parallèle (Figure 33). Les résultats obtenus avec le KI semblent en adéquation avec ceux de la méthode proposée par l'INRS. De plus, la méthode de quantification au KI permet de s'affranchir des difficultés liées à la pollution des filtres par des ions chlorures, qui peut facilement fausser les résultats dans le cas de la mesure INRS. Une pollution est par exemple suspectée pour le filtre aval lors de la mesure réalisée entre 25 et 35 min. Pour rappel, les cassettes de prélèvement sont équipées de 2 filtres afin de capter les quantités résiduelles de trichloramines qui n'auraient pas été piégées par le premier filtre (voir 2.2.3.). Ce filtre présente en effet une quantité de chlorures anormalement élevée, tandis que la quantité de chlorures retrouvée sur le filtre amont est similaire à celle relevée lors des autres mesures.



**Figure 33** : Comparaison de la méthode iodométrique et de celle proposée par l'INRS pour la quantification de la trichloramine dans le flux généré par le banc. La valeur en pointillé indique la concentration mesurée sur le filtre amont uniquement.

La capacité du banc à générer des atmosphères aux conditions différentes (température, humidité relative, concentration en trichloramine) est également étudiée. Pour cela des expériences sont réalisées dans trois niveaux cibles de température (22 °C, 26 °C, 30 °C), trois niveaux cibles d'humidité relative (40 %, 60 %, 80 %), et deux concentrations cibles en trichloramine différentes (0,1 mg.m<sup>-3</sup> et 0,5 mg.m<sup>-3</sup>). L'objectif initial est de maintenir le flux de trichloramine ainsi que les conditions de température et d'humidité pendant 24 h. Cependant, la stabilité du flux se révèle impossible à maintenir lorsque le banc n'est pas sous surveillance car les variations de température ambiante induisent une dilatation des vannes pointeau des débitmètres. De ce fait, le flux est par la suite, arrêté durant la nuit.



**Figure 34** : Résultats obtenus lors des deux expériences de validation du banc a) NCl<sub>3</sub> = 0,1 mg.m<sup>-3</sup>, T = 22 °C, HR = 80 % b) NCl<sub>3</sub> = 0,5 mg.m<sup>-3</sup>, T = 26 °C, HR = 40 %

Les résultats des expériences montrent une bonne stabilité des paramètres dans l'ensemble (Figure 34). Cependant certaines difficultés sont rencontrées pendant la réalisation des expériences :

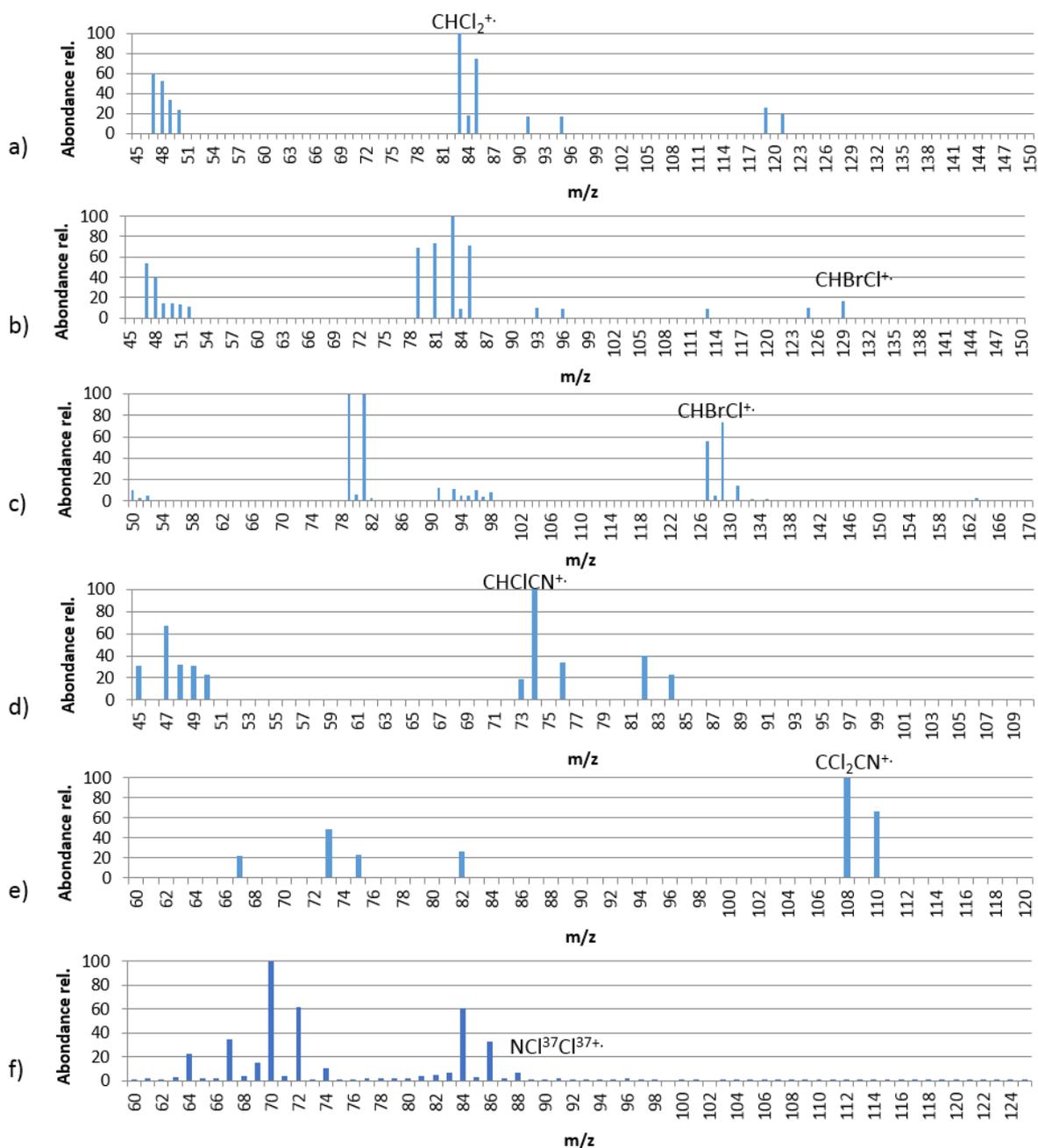
- Il est parfois difficile de maintenir la température constante lorsque la consigne est basse (Figure 34a). En effet, le système thermostatique maintenant la température de l'enceinte ne permet pas de la refroidir.
- Les compteurs à gaz mesurant le volume d'air passé dans les absorbeurs doivent être régulièrement séchés par un flux d'air comprimé ou d'azote car l'humidité empêche leur bon fonctionnement.
- D'une manière générale, l'atmosphère corrosive de trichloramine implique un entretien et une vérification très réguliers des éléments du montage (pompe, débitmètre, raccords).

Ces éléments, s'ils n'empêchent pas le fonctionnement du banc, pourront à l'avenir faire l'objet d'améliorations afin de faciliter son utilisation et de réduire la nécessité de présence humaine lors du fonctionnement du banc.

### 2.3.2 Mesures des SPCs par spectrométrie de masse à introduction par membrane (MIMS)

#### 2.3.2.1 - Spectres de masse et méthodologie pour l'analyse des SPC

Les spectres de masse de plusieurs sous-produits de chloration ont été réalisés, et sont présentés dans la Figure 35. Le chloroforme et le trichloroacétonitrile (TCAN) sont particulièrement bien détectés par le MIMS. Les spectres ont pu être tracés à des concentrations relativement faibles. A l'inverse, le dibromochlorométhane (DBCM) et le dichloroacétonitrile (DCAN) sont moins bien détectés du fait de leur faible volatilité.



**Figure 35** : Spectres de masses des SPCs (EI = 70 eV) a) TCM dans l'eau (100 µg.L<sup>-1</sup>) b) BDCM dans l'eau (100 µg.L<sup>-1</sup>) c) DBCM dans l'eau (200 µg.L<sup>-1</sup>) d) DCAN dans l'eau (900 µg.L<sup>-1</sup>) e) TCAN dans l'eau (100 µg.L<sup>-1</sup>) f) NCl<sub>3</sub> dans l'air (2 mg.m<sup>-3</sup>)

Pour chaque SPC, la mesure nécessite de pouvoir quantifier un ion qui lui est spécifique. Lorsqu'aucun ion spécifique n'est identifiable, il faut pouvoir quantifier la contribution de chacun des autres composés à l'intensité de l'ion non-spécifique choisi pour la mesure. Pour cela il faut, pour chaque autre composé contributeur, connaître un ion spécifique et le ratio d'intensités entre cet ion et l'ion non spécifique choisi. Le Tableau 16 résume les ions de mesure disponibles pour les SPCs analysés.

**Tableau 16** : Liste des ions spécifiques et des ions utilisés pour la mesure des SPCs

Composé	Ion spécifique	Ion de mesure	Calcul de l'intensité
TCM	-	83 (CHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	$I_{TCM}(83) = I(83) - I_{BDCM}(129) \times R_{BDCM}(83/129)$
BDCM	-	129 (CHBrCl <sup>+</sup> )	$I_{BDCM}(129) = I(129) - I_{BDCM}(208) \times R_{BDCM}(129/208)$
DBCM	208	208 (CHBr <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> )	-
DCAN	74	74 (CHClCN <sup>+</sup> )	-
TCAN	108	108 (CCl <sub>2</sub> CN <sup>+</sup> )	-
NCl <sub>3</sub>	88	88 (NCl <sup>37</sup> Cl <sup>37+</sup> )	-

Il faut noter que la spécificité d'un ion pour un composé n'est pas liée uniquement à sa présence ou absence sur les spectres d'autres composés, mais également à la contribution des autres composés. Par exemple, l'ion 88 est spécifique à la trichloramine bien qu'il soit également formé par la fragmentation de l'acide dichloroacétique (CH<sub>2</sub>Cl<sup>37</sup>Cl<sup>37+</sup>). Les acides haloacétiques étant très peu volatils, ils ne sont pas détectés par le MIMS et n'interfèrent donc pas avec la mesure des autres SPCs dans l'air. Il conviendra cependant d'y prêter attention si la mesure du TCAN est envisagée en phase aqueuse.

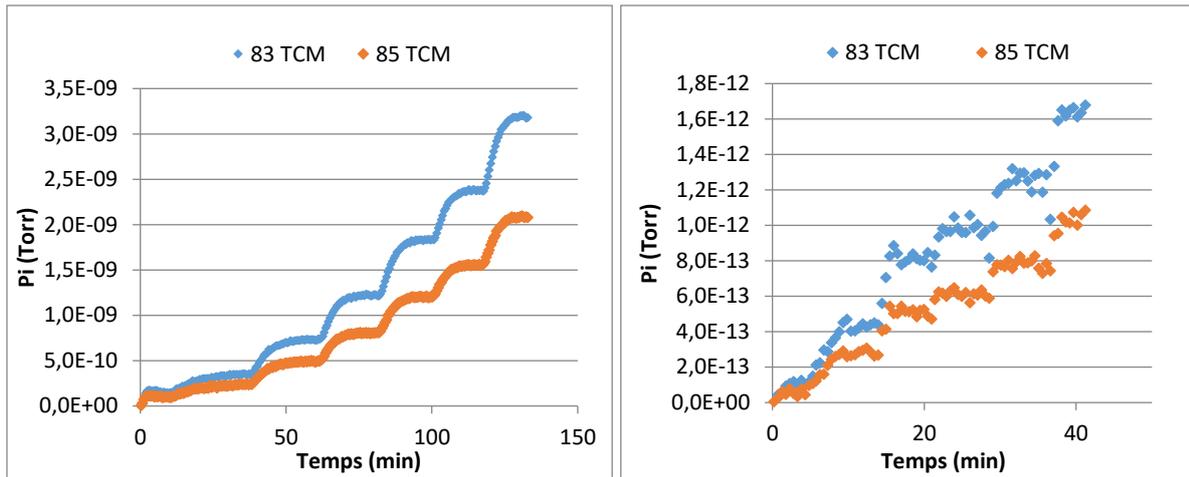
Pour la réalisation des courbes d'étalonnage dans l'eau, des volumes de solution mère ont été injectés dans la bouteille du montage présenté sur la Figure 28 afin d'atteindre la concentration souhaitée. L'évolution du signal est suivie et une fois le palier d'équilibre atteint, un nouveau volume de solution mère est ajouté. La valeur à l'équilibre est déterminée en faisant la moyenne des points acquis sur 5 min une fois le palier atteint. Pour la réalisation des courbes d'étalonnage dans l'air, des débits d'injection croissants d'atmosphère concentrée sont imposés afin d'atteindre la concentration souhaitée dans le flux. De la même manière que pour l'eau, l'évolution du signal est suivie afin d'attendre l'équilibre avant d'imposer un nouveau débit d'injection de l'atmosphère concentrée dans le flux. Un exemple d'évolution du signal pour le chloroforme dans l'eau et dans l'air est présenté en Figure 36. Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) sont calculées avec les formules suivantes :

$$LOD = \frac{b + 3\sigma}{a}$$

et

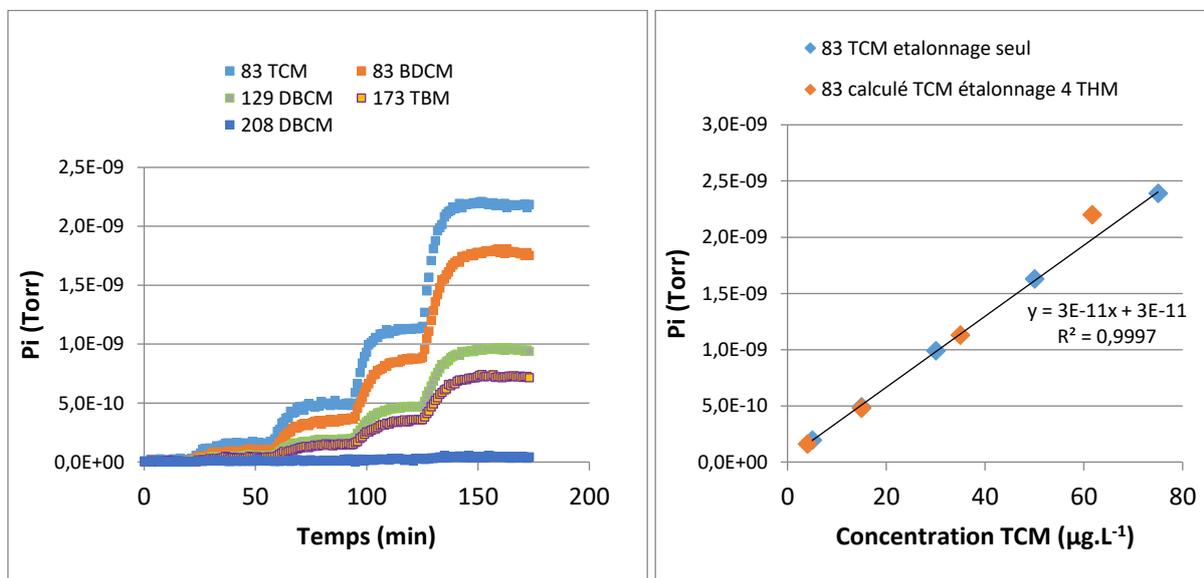
$$LOQ = \frac{b + 10\sigma}{a}$$

Où  $a$  est le coefficient directeur de la droite de régression linéaire,  $b$  son ordonnée à l'origine et  $\sigma$  l'écart-type à l'origine.



**Figure 36** : Exemples d'évolution du signal lors du tracé de courbes d'étalonnage pour le chloroforme dans l'eau (gauche, 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  - 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) et l'air (droite, 20  $\mu\text{g.m}^{-3}$  - 100  $\mu\text{g.m}^{-3}$ )

Pour vérifier la validité de la méthode de quantification impliquant les ratios d'ions (voir plus haut), l'injection d'un mélange étalon des 4 THM a été réalisée. Dans ce mélange, les 4 composés sont à la même concentration. Le résultat est présenté en Figure 37. L'ion 208 du DBCM est détecté mais est trop peu intense et ne peut donc pas être utilisé pour la quantification. Le DBCM est donc suivi uniquement par l'ion 129. Dans ce cas particulier, les THM sont à des concentrations identiques et connues dans le mélange. Il est donc possible de calculer les intensités des ions de quantification (83 et 129) sans utiliser l'ion 208. En revanche, il faudra à l'avenir trouver un nouvel ion spécifique ou bien améliorer la détection de l'ion 208 pour pouvoir faire des mesures des quatre THM en piscine. Cependant, la comparaison entre les concentrations calculées par la méthode des ratios et la courbe d'étalonnage du composé seul pour le chloroforme montre la validité de la méthode.



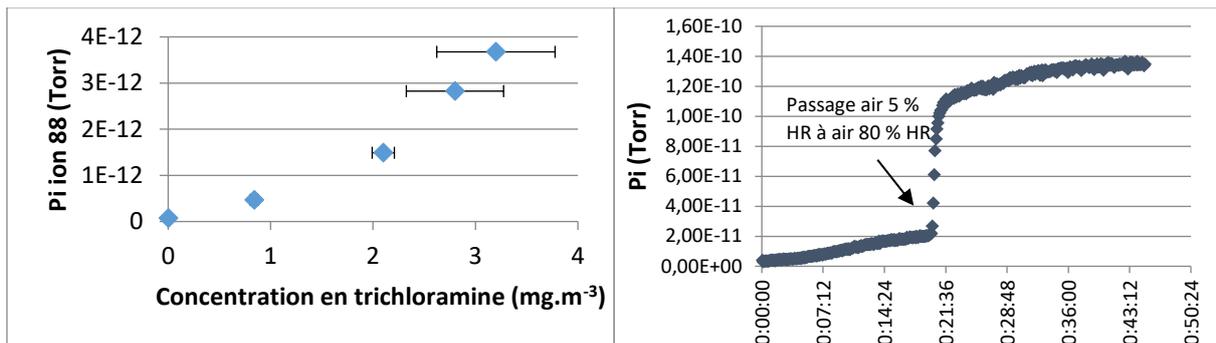
**Figure 37** : Injection d'un mélange étalon des quatre THM ( $[\text{THM}]_i = 4 - 65 \text{ ppb}$ ) et vérification des concentrations calculées pour le TCM

Les limites de quantification déterminées pour les THM dans l'eau sont présentées dans le Tableau 17.

**Tableau 17 :** Limites de quantification des THM dans l'eau avec les membranes tubulaires (données N. Garandel, CSTB)

Composé	LOQ en $\mu\text{g.L}^{-1}$	$r^2$
TCM	3,3	0,997
BDCM	3,8	0,997
DBCm	5,8	0,987
TBM	5,1	0,986

Le spectre de masse mesuré pour la trichloramine dans l'air (Figure 35f) montre la présence de deux ions intenses à  $m/z = 52$  ( $\text{HOCl}^+$ ) et  $m/z = 70$  ( $\text{Cl}_2^+$ ). Cependant, l'intensité de ces ions ne varie pas avec la concentration en trichloramine dans l'air. De plus elle augmente fortement dès lors que l'humidité relative dans l'air augmente (Figure 38). Une courbe d'étalonnage est réalisée pour des concentrations relativement élevées. Elle est présentée en Figure 38. La courbe obtenue ne peut pas être considérée comme linéaire. L'ion 88 est choisi pour tracer la courbe car il donne le meilleur ratio signal/bruit. En effet, l'ion 84 ( $\text{NCl}^{35}\text{Cl}^{35}$ ) qui est l'ion spécifique majoritaire de la trichloramine a un signal relativement élevé dans l'air non dopé en trichloramine, ce qui empêche la mesure de faibles concentrations. En pratique, des concentrations inférieures à  $1 \text{ mg.m}^{-3}$  ne sont pas quantifiables par le MIMS dans sa disposition actuelle.



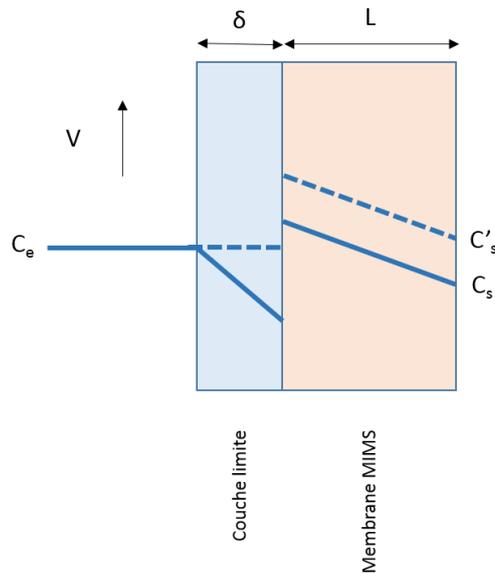
**Figure 38 :** Courbe d'étalonnage du MIMS sur la trichloramine dans l'air (débit =  $40 \text{ L.h}^{-1}$ ) et évolution de l'intensité de l'ion 52 dans l'air humide

L'utilisation du système de membranes plates pour mesurer la trichloramine n'est pas viable. En effet, l'exposition du MIMS pendant quelques minutes en configuration membranes plates à un flux de trichloramine à  $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$  et à 5 % d'humidité relative, a suffi à encrasser la source et le quadripôle.

### 2.3.2.2 – Influence des paramètres physico-chimiques

#### *Influence des conditions d'écoulement dans l'eau et l'air*

La nature des écoulements influence en théorie fortement le signal du MIMS. En effet, la couche de diffusion formée à la membrane affecte la concentration de l'analyte à la membrane et réduit le signal (voir Figure 39).



**Figure 39** : Schéma de la couche de diffusion à la membrane et de son effet sur la concentration de l'analyte après la membrane.  $V$  est la vitesse du fluide à la membrane

L'épaisseur  $\delta$  de cette couche de diffusion peut être estimée par la formule :

$$\delta \sim \frac{L}{\sqrt{\frac{V \cdot L}{\nu}}} = \frac{L}{\sqrt{Re}} \quad \text{Équation 4}$$

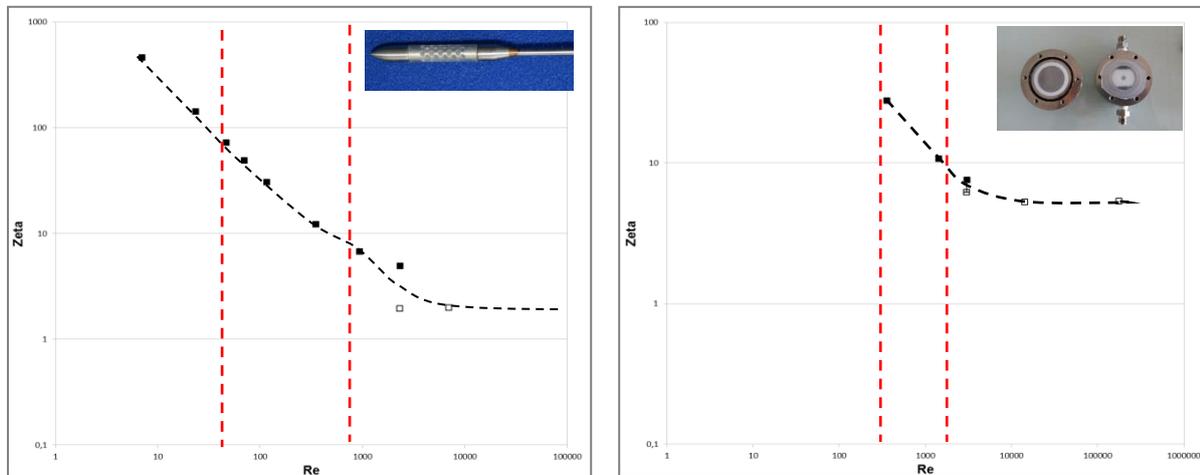
Où  $L$  désigne une dimension caractéristique de la membrane,  $V$  la vitesse de l'écoulement,  $\nu$  la viscosité du fluide,  $\rho$  la masse volumique du fluide et  $Re$  le nombre de Reynolds associé à l'écoulement. Ainsi, plus le nombre de Reynolds de l'écoulement est élevé, plus  $\delta$  diminue et les phénomènes diffusifs sont limités. Idéalement, l'écoulement autour de la membrane doit être turbulent, car dans ce cas les phénomènes diffusifs peuvent être considérés comme négligeables.

Il est possible de connaître *a priori* le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent) en fonction de la vitesse d'écoulement et des propriétés physiques du fluide. Pour cela, il faut tracer les courbes de perte de charge représentant  $\zeta$  (coefficient de perte de charge) en fonction du nombre de Reynolds (voir Figure 40). En effet, si l'écoulement est turbulent :

$$\zeta = \frac{2\Delta P}{\rho V^2} = \text{constante} \quad \text{Équation 5}$$

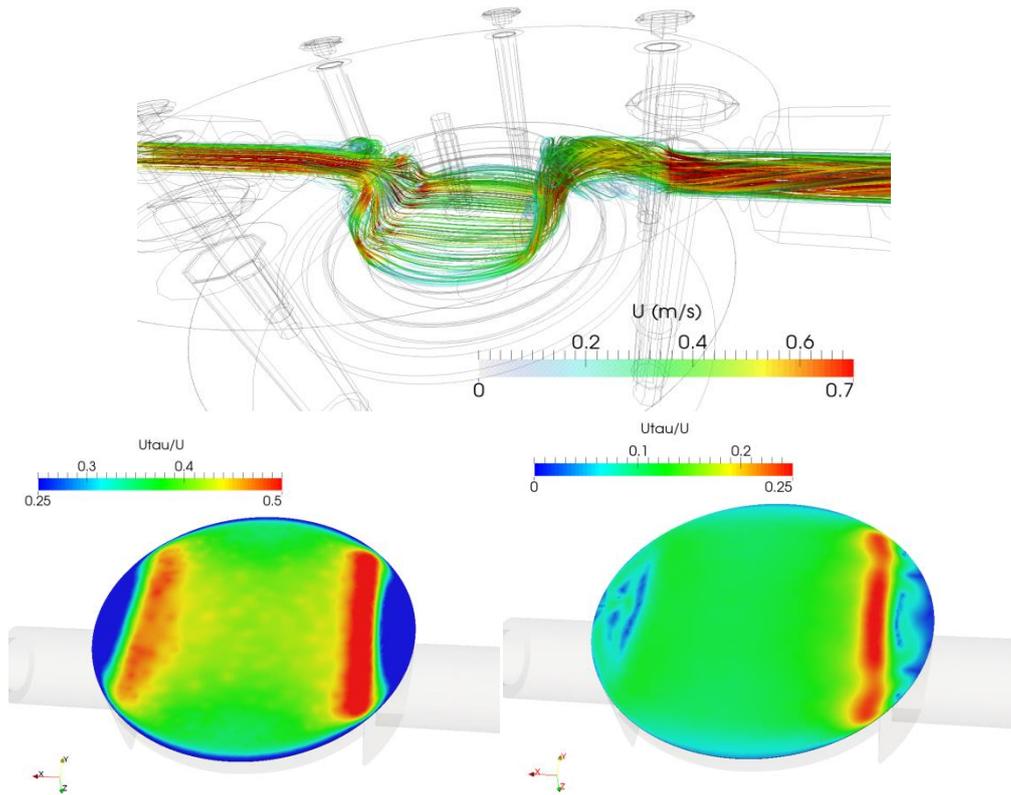
$\Delta P$  correspond au rapport des pressions à l'entrée et à la sortie de la cellule. Le signal du MIMS ne devrait pas dépendre du débit utilisé si l'écoulement est turbulent. Si par contre l'écoulement est laminaire, le signal peut varier avec le débit. Les courbes de perte de charge montrent que l'écoulement est laminaire dans l'eau avec les membranes plates pour des débits inférieurs à  $900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , dans l'air avec les membranes tubulaires pour des débits inférieurs à  $10\,000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ . La transition entre les régimes laminaire et turbulent n'est pas universelle et dépend largement des

configurations. Elle peut apparaître pour des nombres de Reynolds plus ou moins importants (entre 1000 et 10000).



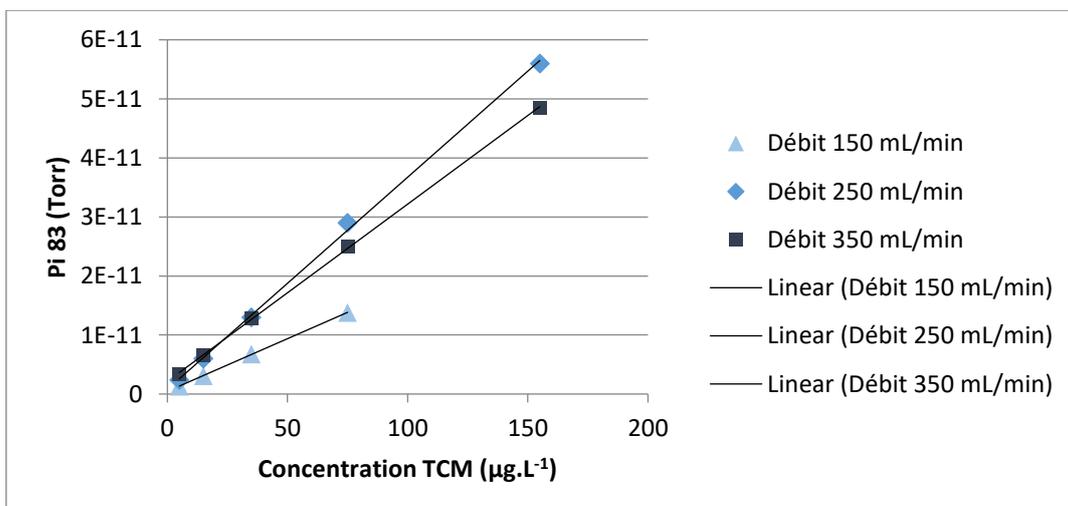
**Figure 40** : Courbes de pertes de charge en fonction du nombre de Reynolds, dans le cas des membranes tubulaires pour l'air (gauche) et dans le cas des membranes plates avec l'eau (droite). Les marqueurs pleins correspondent à des simulations laminaires, les points vides à des simulations turbulentes. Les pointillés rouges délimitent les plages de réalisation des expériences.

Les calculs des vitesses d'écoulement et les tracés des courbes de perte de charge sont issus du post-traitement de simulations numériques réalisées par le CSTB à l'aide d'outils de mécanique des fluides numérique (CFD). Ces modélisations ont été réalisées en régime laminaire (sans modèle de turbulence) ou en régime turbulent (approche RANS avec modèle à 2 équations  $k-\epsilon$ ) en fonction du débit simulé. Quelques résultats sont présentés sur la Figure 41 dont une représentation des lignes de courant de l'écoulement dans le cas des membranes plates. Ces résultats montrent notamment que l'écoulement en régime turbulent est assez homogène sur l'ensemble de la surface de la membrane. Ainsi, il n'y a pas de perte d'efficacité de transfert dû à la présence de zones mortes le long de la membrane. Toutefois la carte de frottement pour la configuration laminaire est bien moins homogène ce qui pourrait conduire à des variations significatives du flux traversant la membrane.



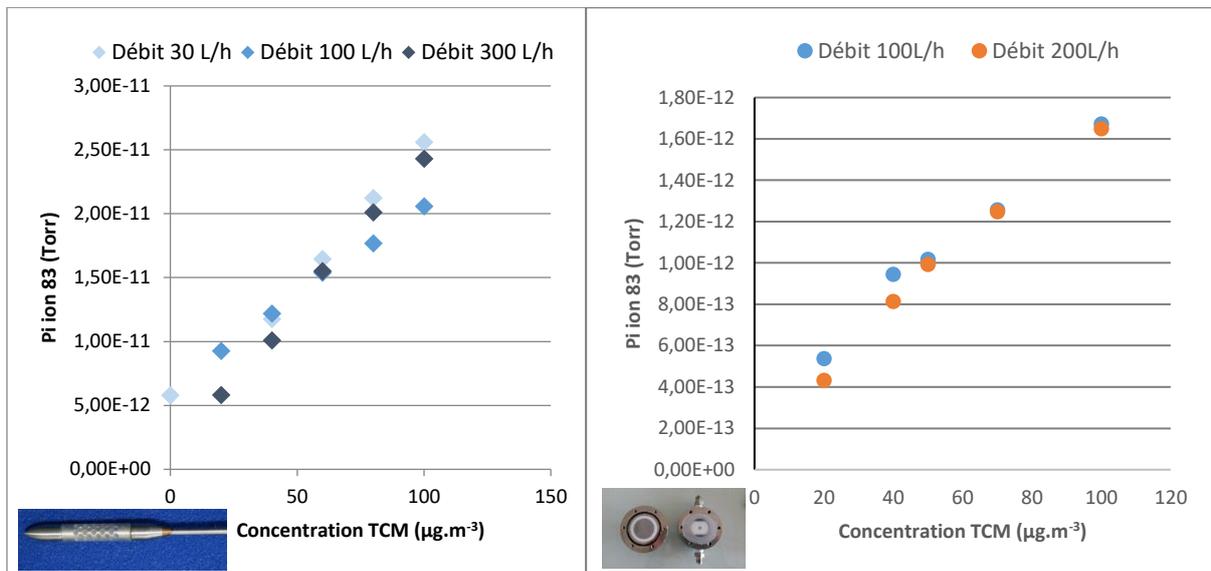
**Figure 41** : Simulation des vitesses d'écoulement d'eau pour les membranes plates, et cartes de vitesse de frottement adimensionnée ( $U_{\tau}/U$ ) sur la membrane plate pour les configurations laminaire (gauche) et turbulente (droite).  $U_{\tau}/U$  traduisant la friction du fluide à la membrane.

L'influence du débit de circulation de l'eau le long des membranes plates a été observée expérimentalement. Les résultats sont présentés dans la Figure 42. Ils montrent que le débit de recirculation influence effectivement le signal lorsque le régime est laminaire. On semble distinguer deux comportements : à faible nombre de Reynolds ( $Q = 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Re = 500$ ) et à nombre de Reynolds modéré ( $Q > 250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Re > 1000$ ), qui semble appuyer l'hypothèse d'un changement de régime hydraulique pouvant influencer sur le transfert au travers de la membrane.



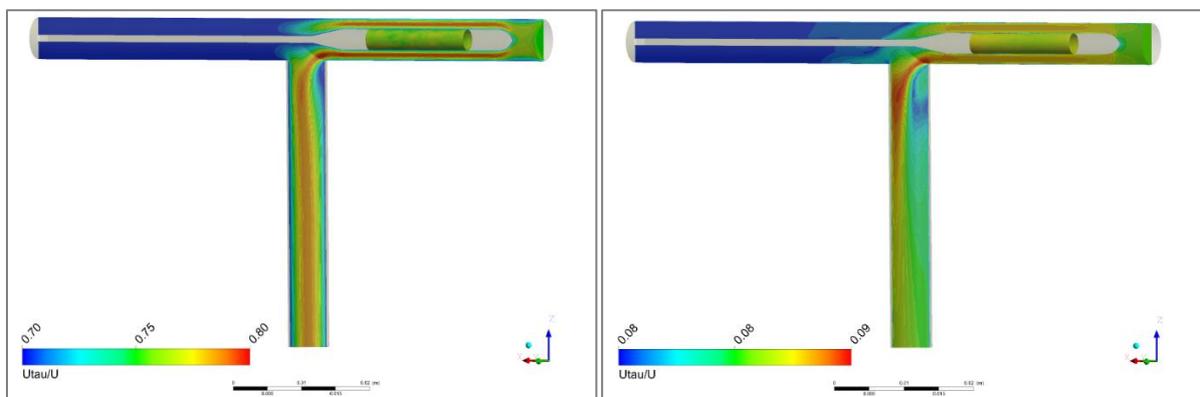
**Figure 42** : Influence du débit de recirculation sur la mesure du chloroforme dans l'eau par le MIMS (membranes plates)

Des courbes d'étalonnage sont réalisées, dans l'air, à des débits différents. Les résultats sont présentés en Figure 43 pour les membranes plates et les membranes tubulaires. Dans le cas des membranes plates, pour les concentrations supérieures ou égales à  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , les courbes indiquent les mêmes valeurs de pressions partielles ( $P_i$ ) pour l'ion 83. Cependant, pour les concentrations inférieures, les valeurs sont différentes. La courbe réalisée à  $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  présente des valeurs de pressions partielles plus élevées à concentrations égales. Il est toutefois notable que cette différence pourrait s'expliquer non pas par la différence des débits mais par un temps de stabilisation plus important dans le cas du débit à  $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  pour lequel la seconde injection de chloroforme intervient après 30 min d'expérience, tandis que cette injection a lieu après seulement 15 min lors de l'expérience à  $200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Il faut préciser que l'état de la source n'est pas le même lors des réalisations d'expériences avec les membranes tubulaires et avec les membranes plates, ce qui explique les différences d'intensités observées.



**Figure 43** : Influence du débit pour la mesure du TCM dans l'air à 30, 100 et 300  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  avec les membranes tubulaires (gauche) et à 100 et 200  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  avec les membranes plates (droite).

Dans le cas des membranes tubulaires, l'ordonnée à l'origine relevée à  $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  est beaucoup plus faible que pour les deux autres débits testés. Les écoulements le long des membranes tubulaires ont également été modélisés par le CSTB et les résultats sont présentés dans la Figure 44.



**Figure 44** : Cartes de vitesse de frottement adimensionnée pour les membranes tubulaires et leur support, en régime laminaire (gauche) et en régime turbulent (droite)

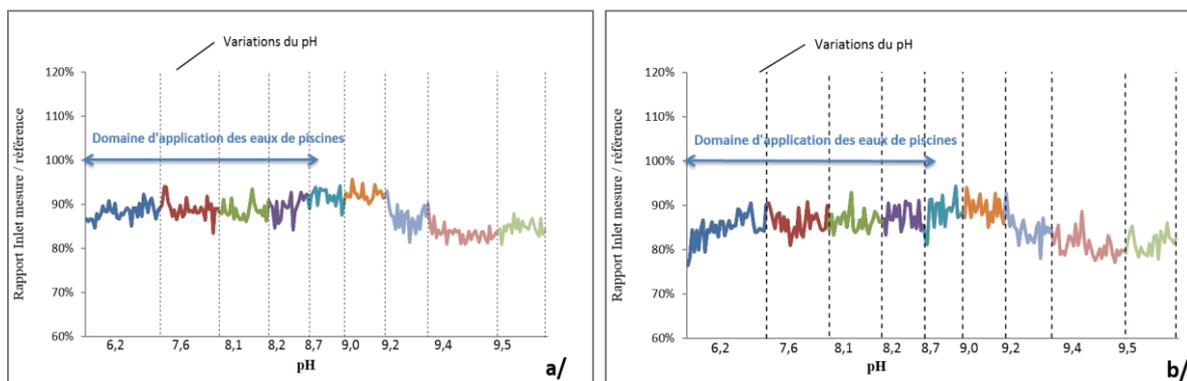
La plage des débits d'air utilisés avec le système des membranes tubulaires se situe dans une zone de régime très laminaire. Cela pourrait expliquer l'absence de différences perçues lors des variations de débits. La vitesse de frottement est particulièrement homogène à la membrane. Par ailleurs, le régime turbulent n'est atteint que pour de forts débits ( $1000 \text{ L.h}^{-1}$ ). L'augmentation des débits, dans ces proportions, n'étant pas réaliste, une amélioration du transfert à la membrane pourrait être envisagée en générant localement des structures tourbillonnaires, soit en introduisant un micro-mélangeur statique en amont de la membrane, soit en modifiant le support pour créer des rugosités locales susceptibles de générer des structures turbulentes à l'image de ce qui peut être réalisé sur les échangeurs thermiques pour améliorer le coefficient d'échange thermique.

La limite de quantification pour le chloroforme dans l'air est déterminée à  $30 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec les membranes tubulaires, ce qui, compte-tenu des concentrations usuellement mesurées dans les atmosphères de piscines, est satisfaisant pour envisager une utilisation du MIMS pour la mesure du chloroforme dans l'air.

*Mesure des SPD dans l'eau : Influence du pH, de la force ionique et de la température*

*Les données de ce paragraphe sont en partie issues du travail de Nicolas GARANDEL, ingénieur d'étude en 2015 (Garandel 2015).*

L'influence du pH a été étudiée sur une large gamme, couvrant les valeurs usuellement mesurées dans les piscines. Pour compenser d'éventuelles variations dues à l'instabilité du système analytique, l'une des membranes du MIMS a été placée dans une solution de référence (DBCM à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 6,2$ ) et l'autre dans un échantillon (DBCM à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}$  variant de 6,2 à 9,5 par addition de NaOH). Lorsqu'un volume de NaOH est ajouté à la solution échantillon, le même volume d'eau ultrapure est ajouté à la solution de référence pour compenser l'effet de dilution ou les pertes de DBCM par évaporation dues à l'ouverture du flacon le temps de l'injection. L'échantillonnage est réalisé alternativement sur chaque voie, avec un changement toutes les 10 s. La Figure 45 montre l'analyse du signal brut correspondant à l'intensité mesurée dans la solution échantillon rapportée à celle mesurée dans la solution de référence. Il est intéressant de noter qu'en utilisant cette méthode de quantification le bruit du signal est d'environ 10 %. Par ailleurs aucune différence significative n'a été observée entre le signal de la solution de référence et celui de la solution échantillon sur la gamme de pH étudiée.



**Figure 45** : Effet du pH sur les signaux relatifs des ions a)  $m/z = 83$  et b)  $m/z = 129$  pour le BDCM

Dans certains cas, la chloration des piscines est réalisée en générant  $\text{Cl}_2$  *in situ* par électrolyse de chlorure de sodium. Pour assurer une désinfection optimale, les concentrations en NaCl recommandées par les fournisseurs de cellules d'électrolyse varient entre 4 et  $6 \text{ g.L}^{-1}$ . Les équations fondamentales gouvernant les processus de diffusion ne sont pas exactement basées sur les

concentrations en phase aqueuse mais sur les fractions molaires des analytes. Ainsi, en cas de force ionique élevée, la diffusion des analytes à travers la membrane pourrait être modifiée par rapport au cas de l'eau ultra-pure (force ionique nulle). La Figure 46 montre l'effet de la force ionique sur le signal pour les ions  $m/z = 83$  et  $m/z = 129$  d'une solution de DBCM. Les deux membranes ont été placées initialement dans deux solutions identiques de DBCM à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Une fois l'équilibre atteint, du NaCl a été ajouté à la solution échantillon pour augmenter la salinité jusqu'à  $10 \text{g.L}^{-1}$ . La Figure 46 montre que la force ionique n'a pas d'influence significative sur le signal du MIMS. Cependant, les concentrations testées ne permettent pas de conclure quant à l'utilisation du MIMS sur des piscines d'eau de mer ( $35 \text{g.L}^{-1}$ ).

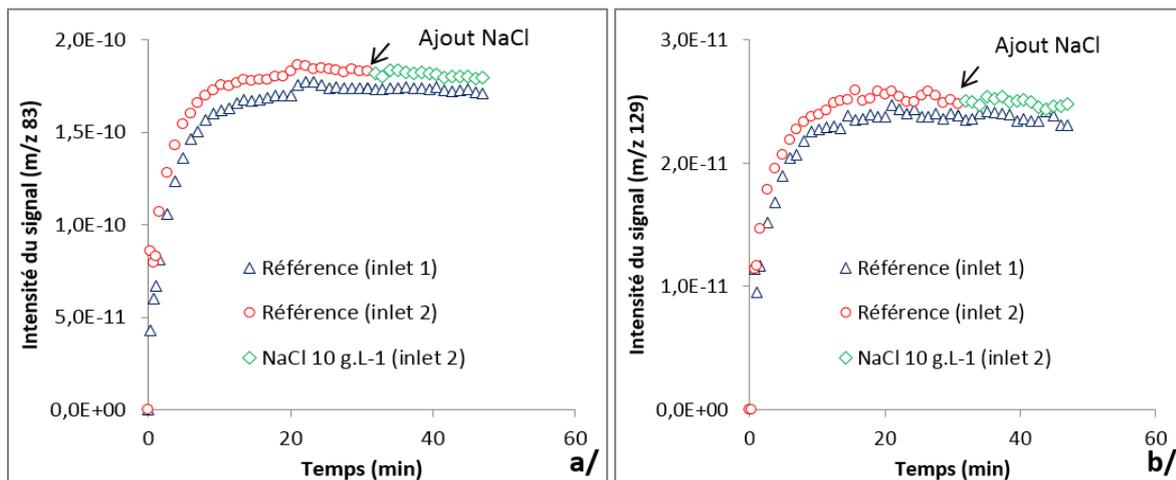


Figure 46 : Effet de la force ionique sur les signaux relatifs des ions a)  $m/z = 83$  et b)  $m/z = 129$  pour le DBCM

L'influence de la température a été évaluée en mesurant des solutions de TCM et TBM à différentes températures (15, 25 et 30 °C) et concentrations (6,5 et 13  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Tous les signaux mesurés montrent une dépendance à la température. L'augmentation de la température (de 15 à 30 °C) augmente le signal du spectromètre de masse (Figure 47). Cela peut facilement être expliqué par la dépendance à la température du coefficient de diffusion. Ainsi, une calibration spécifique du MIMS à la température de la piscine est nécessaire avant de procéder aux analyses. Une approche alternative peut consister à utiliser des lignes de prélèvement thermostatées pour éviter des biais liés à d'éventuelles variations de température pendant les campagnes.

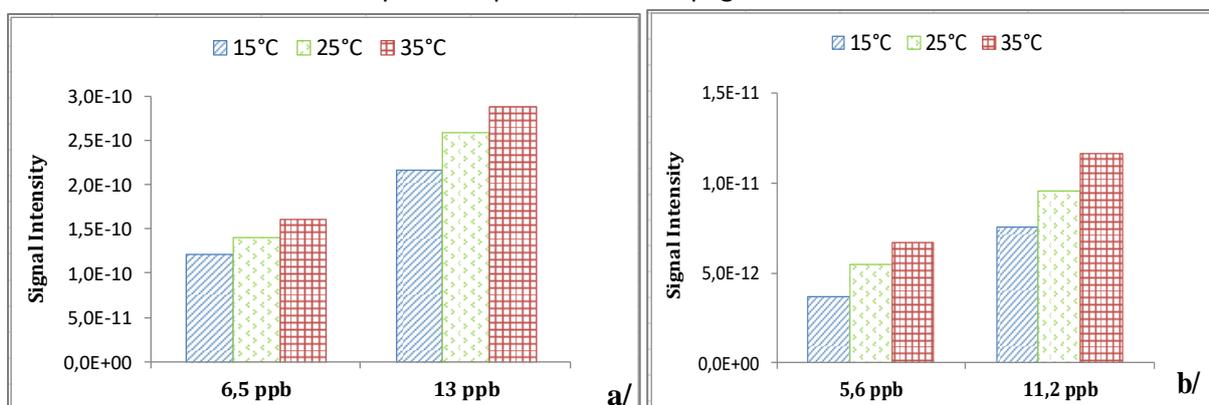
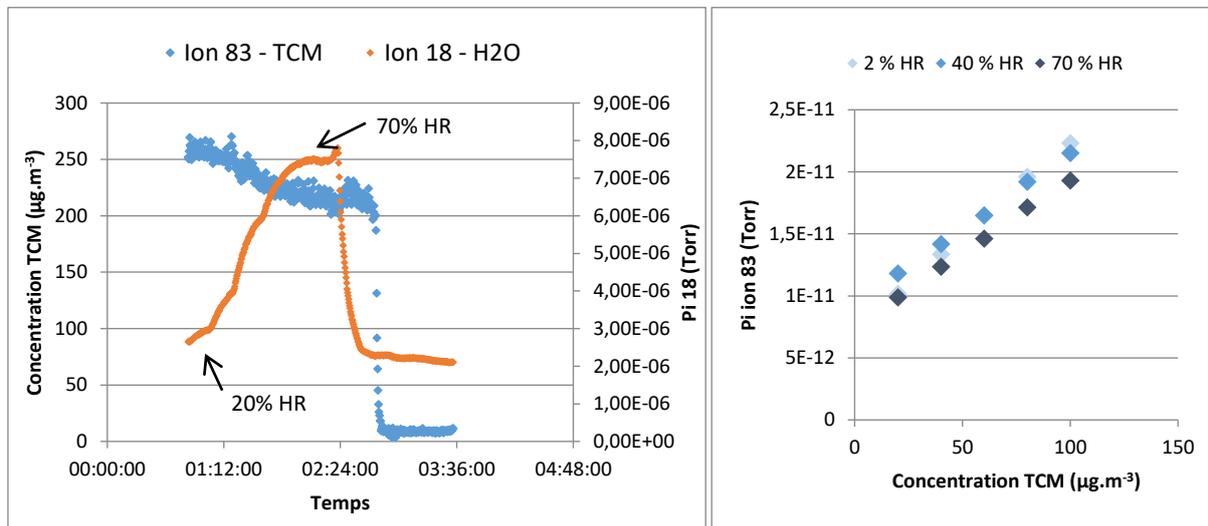


Figure 47 : Influence de la température sur a) le signal du chloroforme b) le signal du bromoforme

### Influence de l'humidité pour la mesure du chloroforme dans l'air

Compte-tenu des variations d'humidité dans les piscines, l'influence de l'humidité sur la détection du chloroforme est également évaluée. Très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant l'impact de l'humidité de l'air sur la détection des composés organiques volatils par MIMS.

La cellule du MIMS est alimentée par de l'air dont la concentration en chloroforme ( $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) et la température ( $25^\circ\text{C}$ ) sont maintenues constantes mais dont l'humidité varie entre 20 % et 70 %. Pour vérifier la variation d'humidité à la membrane, l'intensité de l'ion 18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) est également mesurée (Figure 48). Une légère déviation de l'intensité du signal du 83 est observée au cours de l'expérience. Cependant l'intensité ne remonte pas lorsque l'humidité relative est ramenée à 20% en fin d'expérience. La déviation du signal ne peut donc pas être clairement attribuée à la variation d'humidité relative. De plus, les trois courbes d'étalonnage réalisées à des humidités relatives différentes sont semblables. Seule la courbe réalisée à 70 % d'humidité relative ne se superpose pas exactement aux deux autres (Figure 48). L'impact de l'humidité relative sur la détection du chloroforme dans l'air est donc limité, et ne constitue pas un frein à l'utilisation du MIMS en piscine.



**Figure 48** : Analyse d'un flux de TCM à  $250 \mu\text{g.m}^{-3}$  à différentes humidités relatives ( $T = 25^\circ\text{C}$ , débit =  $100\text{L.h}^{-1}$ ) et tracé de droites d'étalonnage à 2, 40 et 70 % HR ( $T = 25^\circ\text{C}$ , débit =  $100 \text{L.h}^{-1}$ )

### Influence de l'épaisseur et de la surface des membranes

L'intensité du signal est en théorie proportionnelle à la surface de membrane (Équation 6, voir aussi chapitre 1).

$$I_{ss} = A.D.S.\frac{P_S}{L} \quad \text{Équation 6}$$

où  $I_{ss}$  est le flux d'analyte à l'état stationnaire,  $S$  la solubilité de l'analyte dans la membrane ( $\text{mol.torr}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ ),  $P_S$  la pression partielle de l'analyte (torr) et  $L$  l'épaisseur de la membrane (cm).

Le passage des membranes tubulaires aux membranes plates multiplie la surface exposée par 5. Cependant l'intensité du signal pour le chloroforme dans l'eau à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  passe de  $1,8.10^{-10}$  Torr à  $6.10^{-9}$  Torr, soit un rapport de plus de 30. Cette augmentation d'intensité est vraie pour tous les composés présents dans le milieu. Elle peut être liée à plusieurs facteurs, comme un changement de

turbulence à la membrane lié au changement de géométrie. Les membranes plates n'ont également pas la même épaisseur que les membranes tubulaires. Par ailleurs, les membranes ne sont peut-être pas constituées exactement par le même matériau dans les deux géométries. Cependant, une diminution du signal est observable au cours du temps d'utilisation (Figure 49). Ainsi, la vapeur d'eau pourrait également entrer dans le système en plus grande quantité, ce qui encrassait la source. Pour atténuer cette diminution, il est possible d'augmenter le voltage de la cage de la source. En effet, cela permet d'augmenter l'accélération des électrons entrant en collision avec les molécules, et donc de faire traverser le quadripôle plus rapidement aux ions formés. Dans le cas présent, le voltage est augmenté de 3 V à 7,5 V. Cette solution n'est cependant que provisoire car il se produit un encrassement continu. Le MIMS a dû finalement être renvoyé au fournisseur pour nettoyage, après environ une centaine d'heures d'utilisation des membranes plates.

Pour limiter l'encrassement de la source, des membranes de plus grande épaisseur sont également testées car plus la membrane est épaisse plus les concentrations des molécules à la source sont faibles (voir plus haut, Figure 39). Cependant, l'épaississement des membranes n'est pas suffisant pour limiter l'encrassement et augmente considérablement le temps de mise à l'équilibre des membranes. En effet, par résolution des équations de Fick, le temps de passage de 10% à 90% de l'intensité du signal peut être calculé selon la formule :

$$t_{10-90} = 0,237 \cdot \frac{l^2}{D} \quad \text{Équation 7}$$

où  $l$  désigne l'épaisseur de la membrane et  $D$  le coefficient de diffusion de la molécule dans la membrane (Kotiahio *et al.* 1991). Ainsi, un doublement de l'épaisseur de membrane se traduit par un quadruplement du temps de transition vers l'état stationnaire. Avec l'épaisseur de 0,50 mm, le temps de transition pour le chloroforme dans l'eau est d'environ 20 min. Doubler l'épaisseur de la membrane n'est donc pas envisageable si l'on veut conserver une bonne résolution temporelle.

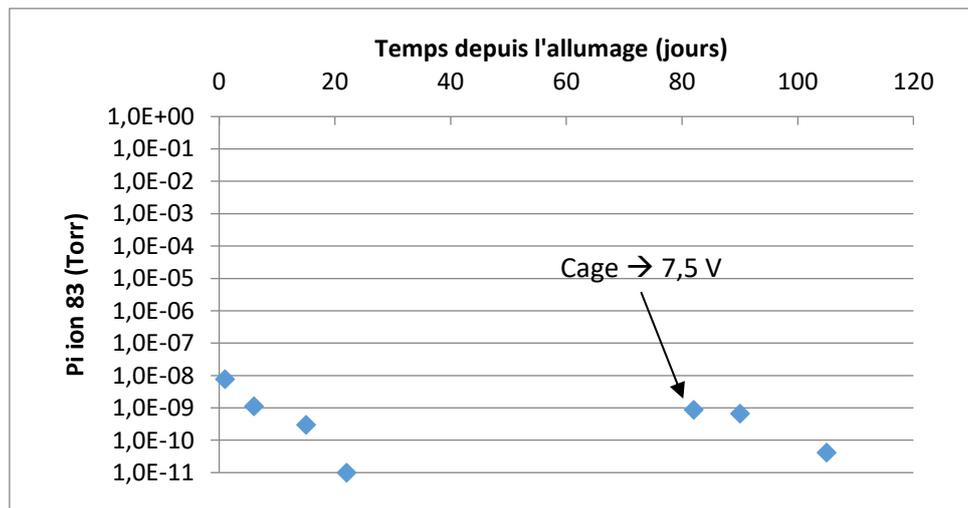
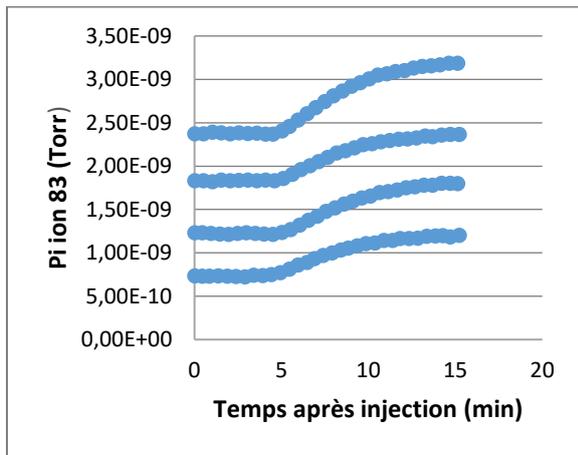


Figure 49 : Intensité du signal de l'ion 83 pour le chloroforme dans l'eau à 20 µg.L<sup>-1</sup> en fonction du temps

### 2.3.2.3 – Exemples d'application du MIMS pour l'analyse des SPD

#### Détermination des coefficients de diffusion des SPD dans les membranes denses

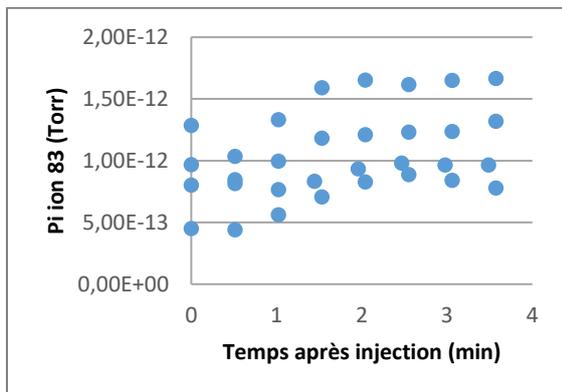
L'Équation 7 montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend uniquement de l'épaisseur de la membrane et du coefficient de diffusion de l'analyte dans celle-ci. Ainsi, le MIMS peut permettre de réaliser des mesures de coefficient de diffusion. En effet, la réalisation d'expériences dans des conditions suffisamment turbulentes permet de négliger la contribution de la diffusion dans la couche limite devant celle de la diffusion dans la membrane. La Figure 50 présente l'évolution du signal pendant la réalisation d'une courbe d'étalonnage du TCM, ainsi que les valeurs de coefficient de diffusion calculées pour différentes injections de chloroforme. Le coefficient de diffusion du chloroforme dans le PDMS calculé à partir de cette expérience est de  $1,28 \pm 0,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est cohérente avec celles rapportées dans la littérature (Favre *et al.* 1994).



Concentration (µg.L <sup>-1</sup> )	Pi ion 83 (x10 <sup>-10</sup> Torr)	t <sub>10</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	D (x10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
30	12,2	5,44	12,8	1,38
50	18,5	5,52	13,7	1,25
70	24,0	5,61	13,7	1,26
100	32,5	5,44	13,6	1,26

Figure 50 : Evolution temporelle du signal et valeurs calculées du coefficient de diffusion du TCM dans le PDMS (épaisseur de la membrane : 0,51 mm). Expériences menées dans l'eau à 250 mL.min<sup>-1</sup>.

La même étude a été réalisée avec une courbe d'étalonnage tracée dans l'air. Les résultats sont présentés en Figure 51. Le coefficient de diffusion du chloroforme dans le PDMS calculé à partir de cette expérience est de  $2,0 \pm 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les incertitudes de mesure sont plus élevées du fait des concentrations plus faibles à détecter. Cependant, il est notable que les valeurs calculées pour l'air et pour l'eau sont proches.



Concentration (µg.m <sup>-3</sup> )	Pi ion 83 (x10 <sup>-13</sup> Torr)	t <sub>10</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	D (x10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
40	8,3	1,02	2,04	2,50
50	9,8	0,51	2,47	1,30
70	12,5	1,53	3,06	1,66
100	16,5	1,02	2,04	2,50

Figure 51 : Evolution temporelle du signal et valeurs calculées du coefficient de diffusion du TCM dans le PDMS (épaisseur de la membrane : 0,25 mm). Expériences menées dans l'air.

Lorsque les expériences sont réalisées dans l'air, le signal du chloroforme augmente beaucoup plus rapidement après l'injection que lorsque les expériences sont menées dans l'eau (environ 1 min

dans l'air contre 5,5 min dans l'eau). Cela montre l'importance cinétique de l'étape de volatilisation du composé à la membrane. Par ailleurs, la proximité des valeurs calculées dans l'air et dans l'eau permet de s'assurer que la diffusion dans la couche limite est négligeable par rapport à la diffusion dans la membrane (voir Figure 39).

#### Analyse des cinétiques de chloration en temps réel

Le MIMS permet de suivre des cinétiques de manière plus précise qu'en réalisant des prélèvements ponctuels. Des exemples d'application ont déjà été réalisés notamment pour suivre la formation et/ou consommation de gaz lors de processus biologiques comme la formation de biogaz dans un méthaniseur (Ward *et al.* 2011) ou bien encore pour suivre la formation de chloroforme lors de réactions de chloration (Rios *et al.* 2000). Des essais ont été réalisés pour suivre la formation des SPCs lors de la chloration du BFA. Un exemple de suivi, réalisé avec les membranes plates, est présenté dans la Figure 52. A cause des difficultés liées à l'encrassement de la source, les étalonnages n'ont pas été réalisés. Seuls les signaux bruts des ions suivis sont donc présentés.

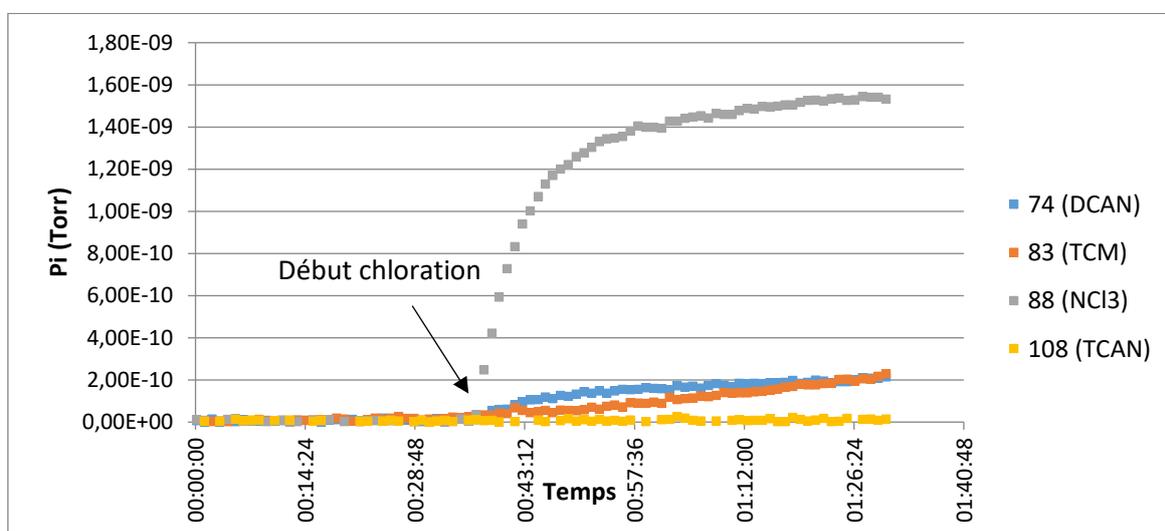


Figure 52 : Evolution des signaux de certains SPCs lors de la chloration du BFA dilué (COT = 4 mg.L<sup>-1</sup>)

L'observation des signaux donne néanmoins des informations sur les vitesses relatives de formation des SPCs. Ainsi, l'intensité de l'ion 88 (N<sup>37</sup>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>) augmente beaucoup plus rapidement que les autres ions, ce qui montre la formation très rapide de la trichloramine par rapport aux autres SPCs. L'ion 74 (ClCHCN<sup>+</sup>) augmente relativement rapidement, puis sa concentration semble rester stable à partir de 1,5 h de réaction, ce qui est en accord avec les mesures ponctuelles de DCAN réalisées lors d'expériences de chloration du BFA (voir chapitre 3). L'ion 83 (CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup>) formé par le TCM montre une formation lente et régulière. Les quantités de TCAN formées sont insuffisantes pour que des variations significatives de l'ion 108 (Cl<sub>2</sub>CCN<sup>+</sup>) soient observées.

#### Étude du comportement du banc de synthèse de trichloramine

L'analyse par le MIMS du flux généré par le banc de synthèse de trichloramine permet d'analyser plus facilement et rapidement l'influence de certains paramètres que la méthode INRS et de façon plus spécifique que la méthode KI (voir paragraphe 2.3.1. Évaluation et stabilité du banc de génération de trichloramine). Pour réaliser les analyses de chloramines dans l'air, l'une des membranes du MIMS est reliée à la sortie de l'enceinte (voir Figure 29). La méthode de référence utilisée pour quantifier la concentration en NCl<sub>3</sub> dans la phase gaz consiste toujours à faire barboter le flux d'air

dans une solution de KI 0,2 M (méthode iodométrique). Pour l'ensemble de ces essais, seules les membranes tubulaires ont été utilisées.

L'impact des filtres d'acide sulfamique est étudié dans un premier temps. Un flux concentré de trichloramine est généré (la concentration, estimée d'après les courbes d'étalonnage réalisées *a posteriori*, est voisine de  $3 \text{ mg.m}^{-3}$ ) alors que les deux absorbeurs d'acide sulfamique sont remplacés par des laveurs d'eau ultra-pure. Après stabilisation du flux, les laveurs sont remplacés progressivement par des absorbeurs d'acide sulfamique. L'intensité des ions spécifiques de la dichloramine diminuent sans surprise, puisque l'acide sulfamique piège cette molécule. En revanche, la diminution de l'intensité des ions spécifiques de la trichloramine (88, 119) est plus surprenante. Cela peut être lié à la forte concentration de la trichloramine dans le flux, et à une solubilisation de la trichloramine dans la solution d'acide sulfamique.

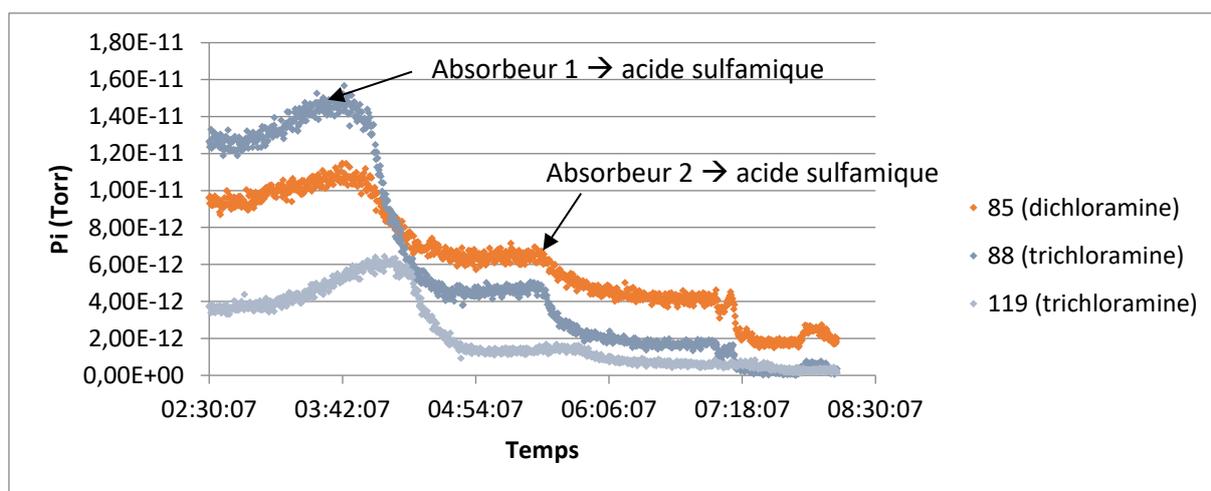


Figure 53 : Influence des absorbeurs d'acide sulfamique sur le flux de chloramines généré par le banc

L'effet du débit d'air de strippage sur la concentration générée de trichloramine est également observé (Figure 54). Il apparaît que la concentration générée en trichloramine est légèrement inférieure lorsque le débit d'extraction est de  $60 \text{ L.h}^{-1}$  par rapport à un débit d'extraction de  $30 \text{ L.h}^{-1}$ . Cependant, cette différence semble relativement faible. Elle n'a pas été quantifiée par des mesures utilisant du KI.

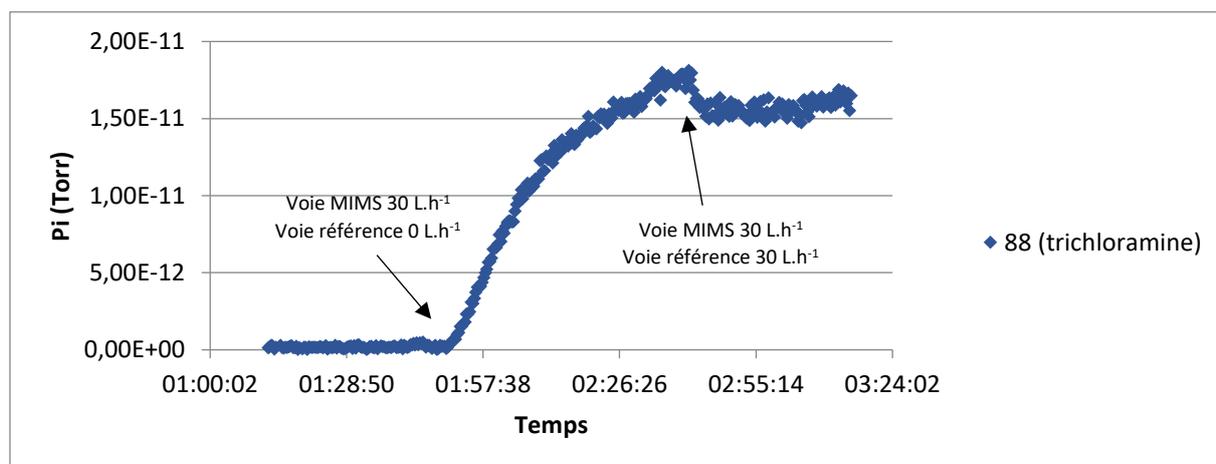


Figure 54 : Comparaison de la production de trichloramine en fonction du débit dans la colonne de strippage

## 2.4. Conclusion

Le MIMS est un instrument prometteur pour l'analyse des SPCs dans l'eau et l'air des piscines. Il est déjà opérationnel pour la mesure du chloroforme dans l'air et dans l'eau, puisque sa sensibilité est suffisante et que les variations des paramètres physico-chimiques de l'eau et de l'air n'influencent pas sa mesure de manière problématique.

Les études réalisées ont permis de démontrer que la limite de quantification du TCM dans l'eau est de  $3,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans l'air, la LOQ pour le chloroforme est de  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Dans l'air cependant, la limite de quantification de la trichloramine est de  $1 \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , ce qui n'est pas suffisant pour effectuer des mesures en piscine.

L'utilisation des membranes plates, qui offrent une surface d'échantillonnage plus importante, n'a pas amélioré la sensibilité du MIMS. En effet, elle s'accompagne d'un encrassement de la source qui diminue la sensibilité du MIMS. En pratique, les LOQ mesurées avec les membranes plates sont du même ordre que celles mesurées avec les membranes tubulaires mais augmentent rapidement avec l'encrassement.

Le pH et la force ionique des solutions mesurées n'ont pas d'influence sur le signal. En revanche, les variations de température modifient le signal. Cette dépendance n'est cependant pas limitante car les membranes peuvent être thermostatées pour empêcher les interférences dues à la température.

La sensibilité du MIMS doit néanmoins être améliorée avec deux objectifs principaux :

- Pouvoir mesurer les THM bromés dans l'eau. La sensibilité insuffisante du MIMS ne permet pas pour l'instant de détecter un ion spécifique des THM bromés, permettant la quantification par le calcul.
- Pouvoir quantifier la trichloramine à des niveaux de concentrations usuels en piscine

Pour cela, plusieurs solutions peuvent être envisagées, par exemple contrôler la température des membranes, ou optimiser les écoulements le long des membranes pour favoriser la turbulence.

Le MIMS a néanmoins montré ses avantages lors du développement du banc de génération de trichloramine en apportant des informations qualitatives pas ou peu observables avec les techniques usuelles de quantification (méthode au KI, protocole de l'INRS).

Le banc de génération de trichloramine produit un flux constant dans des conditions de température et d'humidité relative caractéristiques des piscines couvertes. Il pourra ainsi permettre de réaliser des nouveaux développements sur le MIMS afin d'améliorer ses performances. Il pourra également être utilisé pour développer et/ou valider des systèmes de contrôle ou de traitement de la trichloramine.



# Chapitre 3

## Chloration du Body Fluid Analog et modélisation des cinétiques de formation des sous-produits de chloration

### 3.1. Introduction

La détermination des constantes cinétiques de formation des SPCs dans l'eau des piscines est requise pour l'élaboration des modèles de prédiction. La cinétique de formation des SPCs à partir des précurseurs propres à l'eau de piscine (composants des substances laissées dans l'eau par les baigneurs) a fait l'objet de peu d'études. Les modèles élaborés sont principalement empiriques (Peng *et al.* 2016). Cependant, la chloration de beaucoup de précurseurs des SPCs, notamment azotés, a été étudiée de manière isolée.

La composition de la solution utilisée pour modéliser les apports des baigneurs ayant été fixée (BFA), l'étude laboratoire s'est attachée à décrire les cinétiques de formation des SPCs à partir des composants de cette solution. Pour cela, des cinétiques de chloration ont été réalisées sur le BFA ainsi que sur ses composants.

Par ailleurs, une étude sur un pilote d'un volume de 45 L a été réalisée afin d'étudier la chloration du BFA à une échelle intermédiaire entre l'approche laboratoire et le bassin expérimental. Ce pilote permet en outre d'étudier la formation de SPCs dans de l'eau du réseau, avec une concentration en chlore maintenue constante et proche des consignes usuellement utilisées dans les piscines françaises.

### 3.2. Matériel et méthodes

#### 3.2.1. Réalisation des cinétiques et prélèvements

##### *Cinétiques en batch*

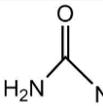
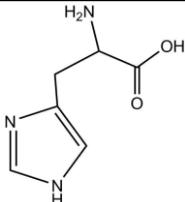
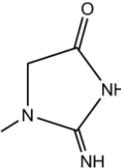
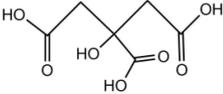
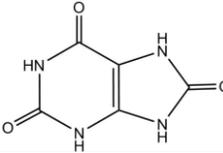
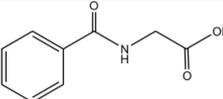
La solution de BFA est préparée suivant la composition de Judd et Bullock (2003) (Tableau 18), la veille du jour de chloration. Elle est stockée à +4 °C. Pour pallier la faible solubilité des acides urique et hippurique, ceux-ci sont solubilisés dans environ 20 mL d'eau ultra-pure auxquels est ajouté 1 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium 5 M. Après dissolution de tous les éléments le pH de la solution est ajusté à 7 par ajout de HCl.

Les solutions d'hypochlorite de sodium ( $\approx 1M$ , Fisher Scientific) sont régulièrement titrées par méthode iodométrique.

Les solutions chlorées sont préparées dans des fioles de 1 L en diluant le BFA ou la solution individuelle du composé dans de l'eau ultra-pure tamponnée à  $pH = 7,5 \pm 0,1$  par 50 mL de tampon phosphate 0,2 M. Le COT de la solution de BFA ainsi obtenue est d'environ  $4 \text{ mg C.L}^{-1}$ . Le chlore est ajouté et le volume complété au trait de jauge par de l'eau ultra-pure. La solution est agitée puis répartie dans des flacons en verre ambré de 60 mL, remplis sans espace de tête et placés dans un bain thermostaté à  $27 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ . L'ensemble des expériences de chloration réalisées, leurs références

associées, les conditions expérimentales et les paramètres suivis au cours de l'expérience est présenté en Annexe 1 (Tableau 31).

**Tableau 18** : Composition de la solution de Body Fluid Analogue (BFA)

Composé	CAS	Formule développée	Concentration (mM)	COT (mg.L <sup>-1</sup> )	% du COT total	T.N. (mg.L <sup>-1</sup> )	% du TN total
Chlorure d'ammonium	7664-41-7	NH <sub>4</sub> Cl	2,88.10 <sup>-2</sup>	0	0	0,40	5,9
Urée	57-13-6		1,90.10 <sup>-1</sup>	2,28	56,7	5,32	79,2
L-Histidine	71-00-1		6,01.10 <sup>-3</sup>	0,036	0,9	0,25	3,7
Créatinine	60-27-5		1,23.10 <sup>-2</sup>	0,594	14,8	0,52	7,7
Acide citrique	77-92-9		2,57.10 <sup>-3</sup>	0,185	4,6	0	0
Acide urique	69-93-2		2,24.10 <sup>-3</sup>	0,134	3,33	0,13	1,9
Acide hippurique	495-69-2		7,35.10 <sup>-3</sup>	0,793	19,7	0,10	1,5

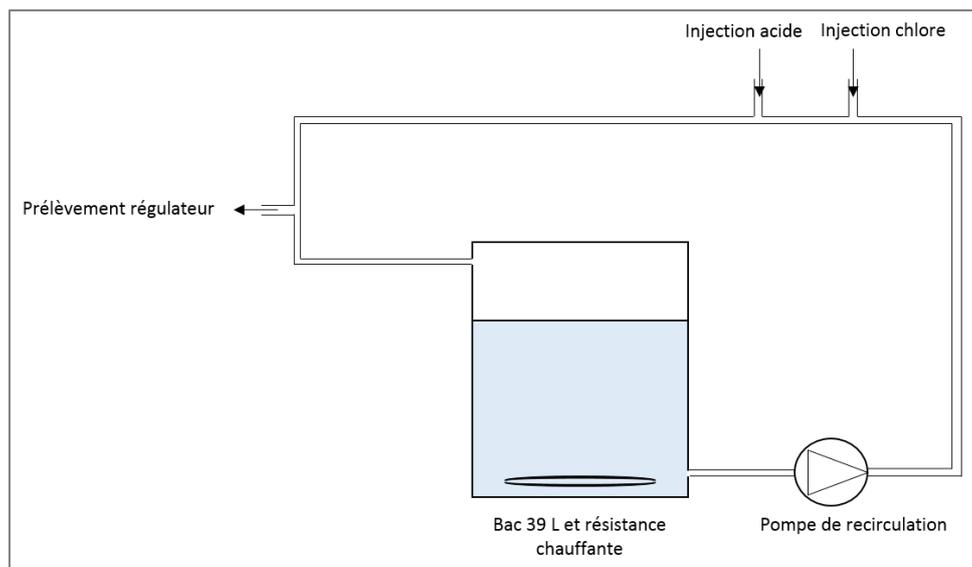
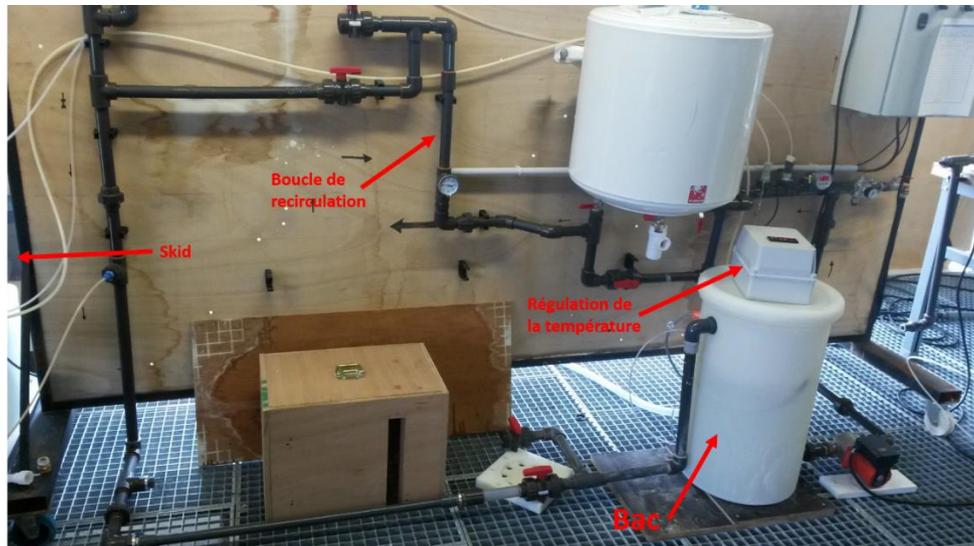
Pour la détermination de chaque point expérimental, un flacon de 60 mL est ouvert et 10 mL de solution sont introduits dans un vial headspace de 20 mL, neutralisés par l'ajout de 60 µL d'une solution de thiosulfate de sodium (0,2 M) et acidifiés avec 3 gouttes d'acide phosphorique (85 %, Merck).

### Pilote

Un pilote à échelle intermédiaire, entre le bassin expérimental et les expériences réalisées en réacteur discontinu, a été développé afin de pouvoir valider les modèles cinétiques à une plus grande échelle et étudier les contributions de l'eau du robinet.

Le pilote consiste en un bac fermé, muni d'une recirculation et d'une régulation en chlore et en en pH. Le volume d'eau total du système est de 45 L, dont 39 L dans le bac et 6 L dans la boucle de recirculation. La régulation en chlore et en pH est assurée par un système de mesure et d'injection en

ligne de type skid (ProMinent). La solution de chlore (eau de Javel 37° chlorométrique diluée avec de l'eau du réseau) alimentant le régulateur est titrée régulièrement à l'aide d'un appareil portatif (Hi96711, Hanna). Sur la durée des expériences, sa concentration reste constante, égale à  $1700 \pm 10 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ .



**Figure 55** : Photo et schéma du pilote pour la réalisation d'expériences de chloration à échelle intermédiaire

Le chlore est régulé à  $1 \pm 0,2 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  et le pH à  $7,2 \pm 0,1$ . La température est également régulée par l'intermédiaire d'une résistance chauffante placée dans le fond du bac. La température de l'eau est fixée à  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ .

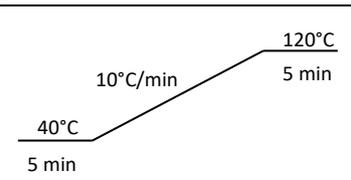
### 3.2.2. Méthodes d'analyse

Le chlore libre est mesuré par méthode colorimétrique à la DPD, à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1280. La limite de quantification est de  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}_2$ . Les solutions sont diluées si nécessaire afin d'atteindre une concentration en chlore libre inférieure à  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}_2$ .

Sur le pilote, le chlore libre est régulièrement mesuré dans l'eau à l'aide d'un spectromètre portatif (HI96711, Hanna) afin d'éviter toute dérive de la sonde de mesure de chlore. De même, le pH est régulièrement vérifié à l'aide d'un pH-mètre (WTW, Multi 3430).

Les THM et le DCAN sont analysés par headspace-GC-MS. L'injecteur utilisé est un injecteur Turbomatrix 40 (Perkin Elmer), connecté au GC Clarus 500 (Perkin Elmer) équipé d'une colonne FFAP-CP (25 m x 0,15 mm i.d. x 0,25µm), et au spectromètre de masse Clarus 500 (Perkin Elmer). Deux injections peuvent être réalisées : l'une en mode « headspace » permettant d'analyser les concentrations élevées (> 10 µg.L<sup>-1</sup>), l'autre en mode « trap » où les composés sont concentrés par adsorption sur un piège avant injection, permettant de mesurer les concentrations plus faibles (< 10 µg.L<sup>-1</sup>). Les caractéristiques de la méthode sont précisées ci-dessous.

**Tableau 19** : Paramètres d'injection headspace pour analyse des THM et HAN

<b>Paramètres injection mode headspace</b>	Température du four	60°C
	Temps de chauffage	10 min
	Température de l'aiguille	110°C
	Température ligne de transfert	110°C
<b>Paramètres supplémentaires injection mode trap</b>	Temps de purge	5 min
	Temps de désorption du piège	2 min
	Température de désorption	280°C
<b>Paramètres GC</b>	Rampe de température	
	Pression de la colonne	35 psi
	Type d'injection	Splitless
<b>Paramètres MS</b>	Délais d'allumage du filament	2 min
	Température de source	250°C
	Température du quadripôle	150°C
	Scan [50-350 amu]	2-18 min
	Masses SIR	74, 83, 85, 108, 129, 173
	Temps	3-17 min

Les limites de quantification sont précisées en annexe 2.

### 3.2.3. Modélisation cinétique

Les modélisations cinétiques ont été réalisées sur le logiciel COPASI (v.4.16.). Les équilibres acido-basiques sont supposés atteints instantanément. Les constantes d'équilibre associées et les sources sont indiquées dans le Tableau 20. Les constantes sont ajustées soit sur les données expérimentales de cette étude, soit sur des données rapportées dans la littérature. Ainsi, par exemple la constante cinétique de la réaction U1\_Cl2 (réaction entre l'urée et le dichlore) a été déterminée sur la base des expériences U90 et U\_DL\_170. Pour rappel, les conditions de réalisation des expériences sont détaillées dans l'Annexe 1 (Tableau 31).

**Tableau 20** : Constantes de réaction du modèle. Lorsque la constante est directement extraite d'une publication, la référence de celle-ci est donnée. Lorsque la constante a été déterminée par ajustement avec des données expérimentales, les références des expériences sont données. Si les données expérimentales proviennent d'une publication, la référence de l'expérience est indiquée en gras.

Réaction	Constante	Source	Référence Réaction
$H_2O = H^+ + OH^-$	$K_e=10^{-14} M$		(1)
$Cl_2 = HOCl + H^+ + Cl^-$	$K= 3,94.10^{-4} M^2 (25^\circ C)$	(Connick and Chia 1959)	(2)
$HOCl = ClO^- + H^+$	$K= 2,90.10^{-8} M (25^\circ C)$	(Morris 1966)	(3)
$NH_4^+ = NH_3 + H^+$	$K=5,75.10^{-10} M (25^\circ C)$	(Bates and Pinching 1950)	(4)
$C_6H_8O_7 = C_6H_7O_7 + H^+$	$K= 7,40.10^{-4} M$	(Bates and Pinching 1949)	(5)
$C_6H_7O_7 = C_6H_6O_7 + H^+$	$K= 1,73.10^{-5} M$	(Bates and Pinching 1949)	(6)
$C_6H_6O_7 = C_6H_5O_7 + H^+$	$K= 3,98.10^{-7} M$	(Bates and Pinching 1949)	(7)
$HOCl \rightarrow Cl^- + X$	$k= 4,42.10^{-7} s^{-1}$	BFA90	(8)
$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O$	$k=4,17.10^6 M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A1)
$HOCl + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$	$k= 2,77.10^2 M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A2)
$HOCl + NHCl_2 \rightarrow NCl_3 + H_2O$	$k= 1,70.10^3 M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A3)
$NH_2Cl + H_2O \rightarrow HOCl + NH_3$	$k= 2,11.10^{-5} s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A4)
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NH_2Cl + HOCl$	$k=7,60.10^{-7} s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A5)
$2 NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + NH_3$	$k= 5,22.10^{-3} M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A6)
$NHCl_2 + NH_3 + H^+ \rightarrow 2 NH_2Cl + H^+$	$k= 6,00.10^3 M^{-2}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A7)
$NHCl_2 + OH^- \rightarrow I$	$k= 1,11.10^2 M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A8)
$I + NHCl_2 \rightarrow HOCl + P$	$k= 2,78.10^4 M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A9)
$I + NH_2Cl \rightarrow P$	$k= 8,33.10^3 M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A10)
$NH_2Cl + NHCl_2 \rightarrow P$	$k= 1,52.10^{-2} M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A11)
$NHCl_2 + NCl_3 + OH^- \rightarrow 2 HOCl + P$	$k= 5,56.10^{10} M^{-2}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A12)
$NH_2Cl + NCl_3 + OH^- \rightarrow HOCl + P$	$k= 1,39.10^9 M^{-2}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A13)
$NHCl_2 + ClO^- \rightarrow NO_3^- + 5 H^+ + 4 Cl^-$	$k= 2,31.10^2 M^{-1}s^{-1}(25^\circ C)$	(Jafvert and Valentine 1992)	(A14)
$CO(NH_2)_2 + Cl_2 \rightarrow CONH_2NHCl + H_2O$	$k= 3,10.10^7 M^{-1}s^{-1}$	U90, <b>U_DL_710</b>	(U1_Cl2)
$HOCl + CO(NH_2)_2 \rightarrow CONH_2NHCl + H_2O$	$k= 8,44.10^{-2} M^{-1}s^{-1}$	U90, <b>U_DL_710</b>	(U1_HOCl)
$HOCl + CONH_2NHCl \rightarrow CO(NHCl)_2 + OH^-$	$k>10^{14} M^{-1}s^{-1}$	(Blatchley, and Cheng 2010)	(U2)
$HOCl + CO(NHCl)_2 \rightarrow NCl_2 CONHCl + OH^-$	$k>10^{15} M^{-1}s^{-1}$	(Blatchley, and Cheng 2010)	(U3)

$\text{HOCl} + \text{NCl}_2\text{CONHCl} \rightarrow \text{CO}(\text{NCl}_2)_2 + \text{OH}^-$	$k > 10^{15} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(Blatchley, and Cheng 2010)	(U4)
$\text{HOCl} + \text{CO}(\text{NCl}_2)_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NHCl}_2 + \text{NCl}_3$	$k > 10^{15} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(Blatchley, and Cheng 2010)	(U5)
$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{OCl} + \text{OH}^-$	$k = 0,260 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	C30, C90, <b>C_B_10</b>	(C1)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{OCl} + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl} + \text{Cl}^-$	$k > 10^{15} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	C30, C90, <b>C_B_10</b>	(C2)
$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CH}_3\text{NCICH}_2\text{COOH}$	$k = 65,7 \text{ s}^{-1}$	C30, C90, <b>C_B_10</b>	(C3)
$\text{CH}_3\text{NCICH}_2\text{COOH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{NCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	$k > 10^{15} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	C30, C90, <b>C_B_10</b>	(C4)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOCl} \rightarrow 0,007 \text{ TCM}$	$k = 0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	C30, C90	(C5)
$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$k = 0,586 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	H5, H10, H30S, H60, H90S	(H1)
$\text{HOCl} + \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 0,513 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	H5, H10, H30S, H60, H90S	(H2)
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{Cl}^-$	$k = 0,167 \text{ s}^{-1}$	H5, H10, H30S, H60, H90S	(H3)
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$k = 0,325 \text{ s}^{-1}$	H5, H10, H30S, H60, H90S	(H3bis)
$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$k = 7,04 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	H5, H10, H30S, H60, H90S	(H4)
$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3 + \text{CO}_2 + \text{Cl}^-$	$k = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	H5, H10, H30S, H60, H90S	(H4bis)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3 \rightarrow \text{DCAN}$	$k = 6,64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	H5, H10, H30S, H60, H90S	(H5)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3 + \text{CO}_2 + \text{Cl}^-$	$k = 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	H30, H90	(H6)
$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3 \rightarrow \text{TCM} + \text{K}$	$k = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	H30, H90	(H7)
$\text{HOCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5 + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	$k = 5,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	CA10, CA30, CA65, CA90S, CA90, <b>CA_B_20</b>	(CA1)
$2 \text{HOCl} + \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^-$	$k > 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	CA10, CA30, CA65, CA90S, CA90, <b>CA_B_20</b>	(CA2)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	$k > 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	CA10, CA30, CA65, CA90S, CA90, <b>CA_B_20</b>	(CA3)
$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_3 + \text{OH}^-$	$k > 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	CA10, CA30, CA65, CA90S, CA90, <b>CA_B_20</b>	(CA4)
$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{TCM} + \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3$	$k > 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	CA10, CA30, CA65, CA90S, CA90, <b>CA_B_20</b>	(CA5)
$\text{HOCl} + \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}$	$k = 5,31 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	UA5, <b>UA_L_20, UA_L_30</b>	(UA1)
$\text{HOCl} + \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3 + \text{CO}_2$	$k > 10^{15} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	UA5, <b>UA_L_20, UA_L_30</b>	(UA2)
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3 + 6 \text{HOCl} \rightarrow \text{A} + 0,05 \text{CNCl} + 0,035 \text{NCl}_3 + 0,063 \text{TCM}$	$k > 10^{15} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	UA5, UA90, <b>UA_L_30</b>	(UA3)
$\text{HOCl} + \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4\text{Cl}$	$k = 2,23 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	HA5, HA30	(HA1)
$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4\text{Cl} \rightarrow 0,018 \text{TCM}$	$k = 4,08 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	HA5, HA30	(HA2)
$\text{DCAN} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CIDCAM}$	$k = 0,29 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(Yu and Reckhow 2017)	(DCAN1)
$\text{DCAN} + \text{OH}^- \rightarrow \text{DCAM}$	$k = 1,55 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(Yu and Reckhow, 2017)	(DCAN2)
$\text{CIDCAM} + \text{HOCl} \rightarrow \text{DCAA} + \text{NHCl}_2$	$k = 0,20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(Yu and Reckhow, 2017)	(DCAN3)
$\text{DCAM} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CIDCAM}$	$k = 27,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(Yu and Reckhow, 2017)	(DCAN4)
$\text{DCAM} + \text{OH}^- \rightarrow \text{DCAA}$	$k = 0,17 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(Yu and Reckhow, 2017)	(DCAN5)

### 3.3. Résultats et discussion

#### 3.3.1. Consommation de chlore

La demande en chlore a été déterminée au cours d'une expérience avec un temps de contact de 270 h. Le chlore libre décroît rapidement pendant la chloration du BFA. Les doses initiales de chlore ont été calibrées de manière à garantir des concentrations résiduelles de chlore libre non nulles pendant les expériences de longue durée. Après 100 h de temps de contact, 65 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> de chlore libre ont été consommés. La concentration en chlore diminue ensuite beaucoup plus lentement. Cette diminution est liée à la dégradation du chlore en solution. La demande en chlore du BFA est estimée à 15 mg Cl<sub>2</sub>/mg C. Cette valeur est proche de celle de 18 mg Cl<sub>2</sub>/mg C rapportée par Kanan et Karanfil (2011) pour le même BFA à T = 26 °C et pH = 7. Le BFA présente donc une demande en chlore beaucoup plus élevée que celle des substances humiques par exemple, qui est estimée à 1,1 – 2,3 mg Cl<sub>2</sub>.mg C<sup>-1</sup> (Reckhow *et al.* 1990). En conséquence la demande en chlore de l'eau d'alimentation peut être négligée devant celle du BFA. Les composants du BFA ont été chlorés individuellement avec des doses initiales de chlore de 30 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> et 90 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> et des temps de contact de 170 h et 270 h respectivement. L'urée a consommé 53 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> après 270 h de chloration à 90 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, ce qui correspond à 69 % de la demande totale en chlore du BFA (Figure 56a et Annexe 4). La demande molaire en chlore de l'ammoniaque, 1,7 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup>, est en accord avec la valeur proposée par le modèle du breakpoint (1,5 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup>). La demande en chlore de la L-histidine a été évaluée à 10 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> après 170 h de réaction. Cette valeur est située entre les deux valeurs rapportées par la littérature : 12 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> (Hureiki *et al.* 1994) et 8 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> (Li *et al.* 2017). La demande en chlore mesurée pour la créatinine est plus élevée que la valeur rapportée par Tachikawa (2005) et Li (2007), égale à 2 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup>. Cette différence pourrait être expliquée par les temps de contacts différents qui ont été appliqués. Avec une demande molaire en chlore de 7, l'acide urique est un des composants du BFA le plus consommateur de chlore, mais sa contribution à la demande totale en chlore du BFA est relativement faible car sa concentration dans le mélange est peu élevée. La demande en chlore de l'acide citrique est également faible. Dickenson *et al.* (2008) ont mesuré une demande en chlore de 0,5 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> après 24 h de chloration. Dans cette étude, la valeur mesurée est de 4 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> après 160 h de réaction. Tout comme pour le cas de l'acide urique, la contribution de l'acide citrique à la demande totale en chlore du BFA est faible (1,1 %) car il est faiblement concentré dans le mélange. Peu de données sont disponibles concernant l'acide hippurique. Sa demande molaire en chlore est estimée ici à 1 mol Cl<sub>2</sub>.mol<sup>-1</sup> après 150 h de réaction, ce qui, compte tenu de la concentration de l'acide hippurique dans le BFA, constitue la contribution la plus faible à la demande en chlore du BFA.

La contribution de l'urée augmente pendant les 20 premières heures de réaction. En effet, l'ammoniaque réagit beaucoup plus vite que l'urée, ce qui explique sa contribution élevée à la demande en chlore au début de la réaction (40 %), et donc une contribution plus faible pour l'urée.

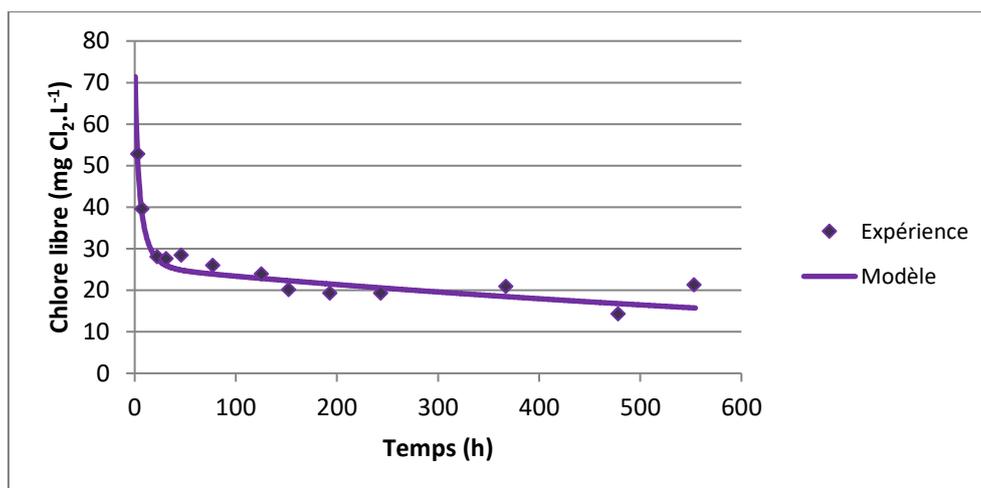
La L-histidine est moins réactive que l'ammoniaque et l'urée car très peu de chlore est consommé au cours des 3 premières heures de sa chloration à un ratio molaire chlore/histidine de 10. En ce qui concerne l'acide urique, Lian *et al.* (2014) rapportent une vitesse de chloration rapide. La vitesse de consommation du chlore par l'acide urique est proche de celle rapportée dans le cas de la glycine (Lian *et al.* 2014). Pour un ratio chlore/acide urique de 6,4, 85 % du chlore libre sont consommés après 60 min de réaction (Lian *et al.* 2014).

Le modèle inclut également une constante cinétique représentant la dégradation du chlore en solution. Cette constante a été calibrée sur une expérience à long temps de contact. Elle est en accord avec la valeur proposée par Lister (1956) pour la décomposition de l'hypochlorite de sodium ( $k = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ).

a)

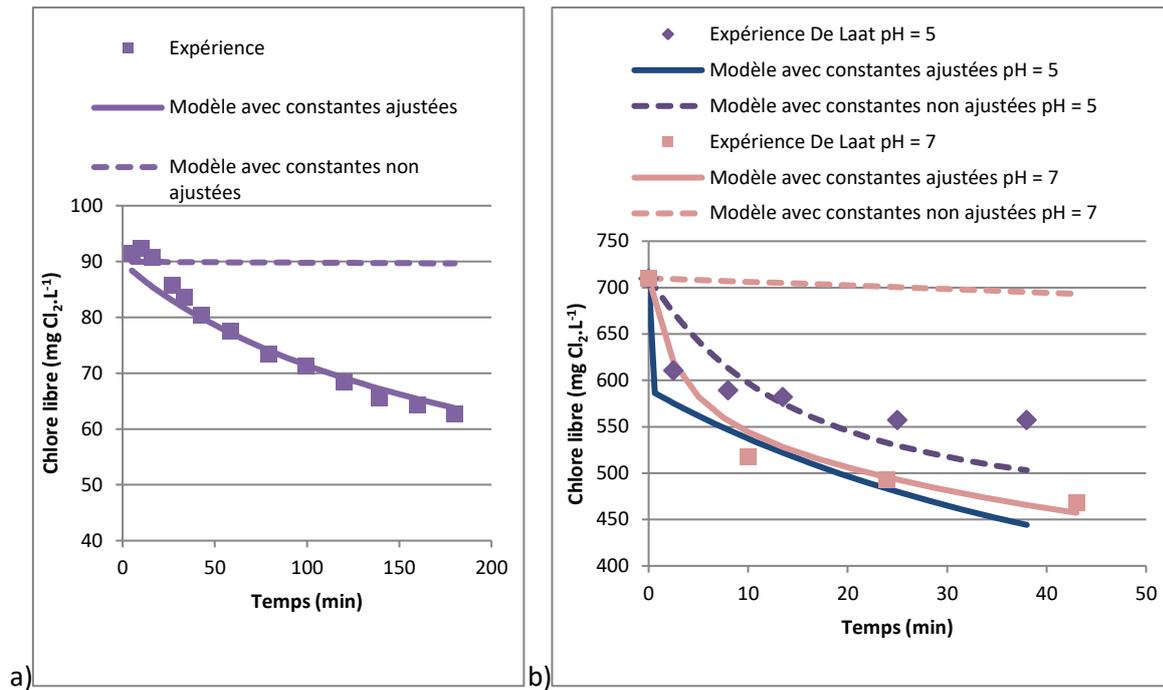
Composant du BFA	Demande en chlore ( $\text{mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )	Demande en chlore ( $\text{mol Cl}_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Concentration (mM)	Contribution à la demande en chlore du BFA (%)
Chlorure d'ammonium	3,5	1,7	$2,88 \cdot 10^{-2}$	5,2
Urée	53,9	4	$1,90 \cdot 10^{-1}$	77,8
Créatinine	5,2	6	$1,23 \cdot 10^{-2}$	7,5
L-Histidine	4,3	10	$6,01 \cdot 10^{-3}$	6,2
Acide citrique	0,7	4	$2,57 \cdot 10^{-3}$	1,1
Acide urique	1,1	7	$2,24 \cdot 10^{-3}$	1,6
Acide hippurique	0,5	1	$7,35 \cdot 10^{-3}$	0,8

b)



**Figure 56 :** Demande en chlore du BFA et de ses composants a) Demande en chlore du BFA vs demande en chlore des composants mesurée après 270 h de réaction avec une dose initiale de chlore de  $90 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  b) Modélisation de la consommation en chlore du BFA pour une dose initiale de chlore de  $90 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$

La chloration de l'urée a été très largement étudiée. Le mécanisme de chloration a été proposé par Samples (1959), puis modifié par Blatchley et Cheng (2010), qui ont suggéré que la première étape de réaction, cinétiquement déterminante, n'implique que le chlore sous forme moléculaire ( $\text{Cl}_2$ ) plutôt que sous forme d'acide hypochloreux. Blatchley et Cheng (2010) ont également mesuré une constante de réaction en suivant la formation de N-chlorourée par spectrophotométrie, à une longueur d'onde de 245 nm. Cependant, le mécanisme proposé avec cette constante n'est pas en accord avec les données expérimentales de cette étude (Figure 57). La concentration résiduelle en chlore après 600 h de réaction, simulée avec ce modèle est de  $0,045 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ . Une réaction de chloration de l'urée par l'acide hypochloreux a donc été ajoutée et la constante de réaction ajustée. La constante de réaction de  $\text{Cl}_2$  avec l'urée a également été ré-évaluée suite à ces modifications.



**Figure 57** : Chloration de l'urée et comparaison des modèles avec et sans ajustement des constantes des réactions U1\_Cl2 et U1\_HOCl pour différentes doses initiales de chlore et différents pH. a)  $[Cl_2]_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[Urée]_0 = 0,19 \text{ mM}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,5$ . b)  $[Cl_2]_0 = 710 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[Urée]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$  ou  $\text{pH} = 5,4$  (données De Laet *et al.*, 2011)

La demande en chlore de l'urée est estimée à 3,8 moles de Cl<sub>2</sub> par mole d'urée à pH = 7,5, ce qui est cohérent avec les données de la littérature (De Laet *et al.* 2011). Cependant, De Laet a observé que cette valeur est dépendant du pH : à pH = 4,5, la demande en chlore est de 2,5 moles de Cl<sub>2</sub> par mole d'urée. Le modèle présenté ici ne fonctionne pas en dehors de la gamme de pH 6,5 – 8. L'ajout d'une constante correspondant à la réaction de la forme ClO<sup>-</sup> avec l'urée pourrait probablement augmenter la plage de validité du modèle.

Les demandes en chlore des autres composés ainsi que des exemples de cinétiques de consommation de chlore sont présentés en annexe 3.

### 3.3.2. Formation du chloroforme (TCM)

#### 3.3.2.1. Formation du chloroforme à partir des composants du BFA

Tous les composants du BFA (voir Tableau 18) ont été chlorés individuellement à 30 et 90 mg.L<sup>-1</sup> Cl<sub>2</sub> pendant 150 h et 270 h respectivement. Pour certains composés, des expériences complémentaires à plus petites doses initiales de chlore ont été réalisées (voir Annexe 5).

Les composants du BFA ont des rendements molaires de formation de chloroforme très différents. L'urée, la créatinine, la L-histidine et l'acide urique ont des contributions relativement similaires (3-5 %), dues à leurs concentrations différentes dans le mélange. Les quantités de TCM formées par l'acide citrique au cours des expériences de chloration individuelles sont significativement plus grandes que celles produites par les autres composés. L'urée et la créatinine ont par exemple formé 10 µg.L<sup>-1</sup> de TCM après 150 h de chloration à 90 ppm, ce qui correspond à des potentiels de formation de 4,2.10<sup>-4</sup> mol TCM.mol<sup>-1</sup> et 7,2.10<sup>-3</sup> mol TCM.mol<sup>-1</sup> pour l'urée et la créatinine respectivement. Dans les mêmes conditions l'acide citrique a produit 250 µg.L<sup>-1</sup> de TCM (voir Annexe 5). Ainsi, une mole d'acide citrique produit 120 fois plus de chloroforme qu'une mole de créatinine, et 2000 fois plus de chloroforme qu'une mole d'urée. La capacité de l'acide citrique à former des quantités élevées de chloroforme en comparaison avec les autres composants du BFA a été soulignée dans plusieurs études (Blatchley *et al.* 2003, Dickenson *et al.* 2008). Des rendements de 50 % à 80 % ont été relevés (Larson and Rockwell 1979, Blatchley *et al.* 2003). D'après les expériences réalisées dans cette étude, il apparait clairement que l'acide citrique, qui est responsable de 80% du chloroforme formé, est le précurseur principal de ce sous-produit dans le BFA.

**Tableau 21** : Formation du chloroforme par les composants du BFA

Composé	Concentration (mM)	Rendement molaire en TCM (mmol TCM.mol <sup>-1</sup> )	Contribution à la formation de TCM par chloration du BFA (%)
Chlorure d'ammonium	2,88.10 <sup>-2</sup>	0	0
Urée	1,90.10 <sup>-1</sup>	0,40	2,7
Créatinine	1,23.10 <sup>-2</sup>	7,20	3,0
L-Histidine	6,01.10 <sup>-3</sup>	23,7	4,9
Acide citrique	2,57.10 <sup>-3</sup>	881	77
Acide urique	2,24.10 <sup>-3</sup>	63,4	4,9
Acide hippurique	7,35.10 <sup>-3</sup>	28,5	7,2

#### 3.3.2.2. Modélisation de la chloration de l'acide citrique

L'acide citrique a été chloré à 90 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> dans l'eau ultra-pure pendant 270 h à 27 °C. 2,5 µmol.L<sup>-1</sup> de TCM ont été formés au cours de cette expérience, ce qui correspond à un potentiel de formation de 0,9 ± 0,2 mol TCM.mol<sup>-1</sup> pour l'acide citrique.

Un mécanisme de chloration a été proposé par Larson et Rockwell (1979). Ce mécanisme conduit à la formation de l'acide 3-cétoglutarique par décarboxylation de l'acide citrique. L'acide 3-cétoglutarique produit de grandes quantités de TCM par la réaction haloforme (Fuson and Bull 1934, Deborde and von Gunten 2008, Dickenson *et al.* 2008). Le mécanisme de réaction résultant de ces données est présenté en Figure 58. A partir de l'étude de l'influence du pH sur la réaction, Larson et

Rockwell (1979) proposent une étape de décarboxylation cinétiquement limitante impliquant HOCl et le trianion citrate. Le pH optimum correspond en effet à la présence simultanée du trianion et de l'acide hypochloreux. En tenant compte des rendements en TCM bien plus élevés à pH = 7 rapportés par Larson et Rockwell, seuls le trianion et l'acide hypochloreux sont considérés comme réactifs lors de la première étape de réaction dans ce modèle. Aucune constante cinétique n'a encore été proposée pour l'étape de décarboxylation. La constante cinétique a été ajustée ici à partir des données expérimentales à différentes doses initiales de chlore (voir Annexe 4). Les données expérimentales publiées par Blatchley *et al.* (2003) ont également été utilisées pour ajuster la constante à l'aide d'expériences réalisées à différentes concentrations en acide citrique.

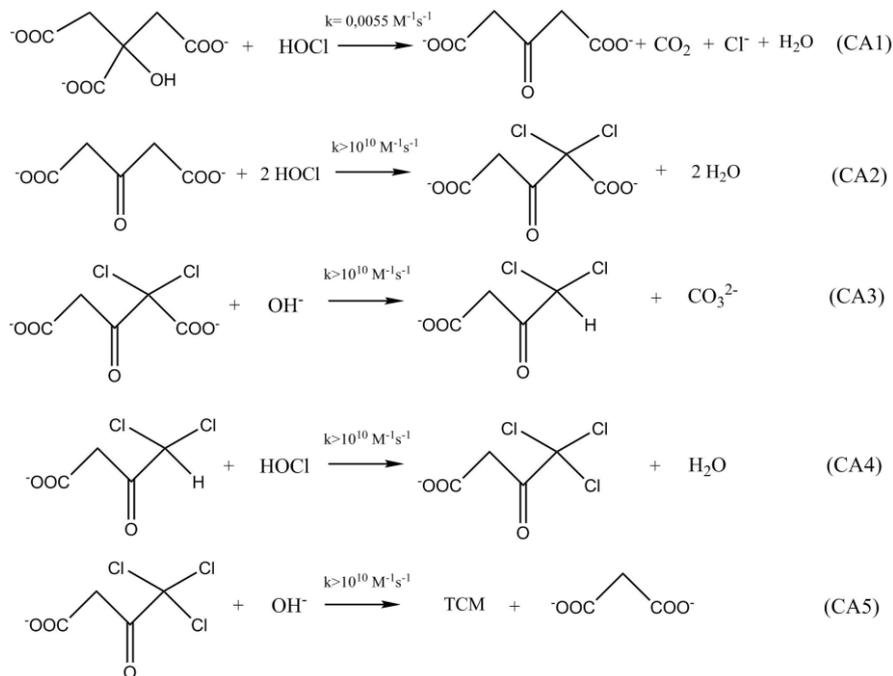
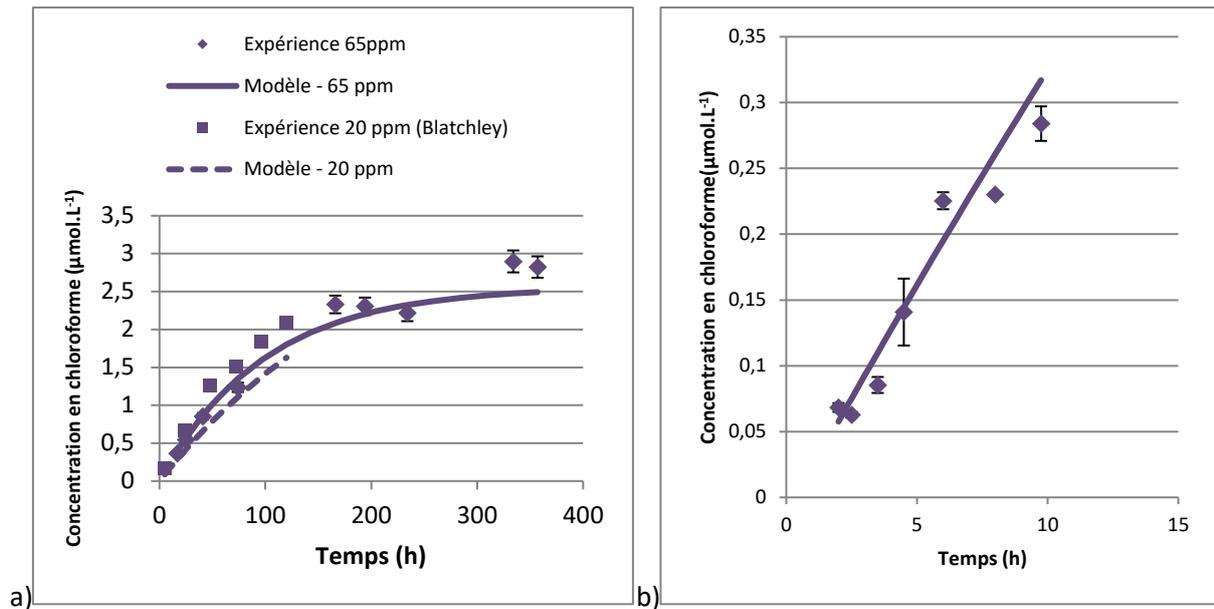


Figure 58 : Formation du chloroforme par chloration de l'acide citrique

La Figure 59 présente quelques résultats de la modélisation cinétique. Il est notable que le modèle convient pour des temps de réaction longs mais également pour des temps de contact plus courts. Cependant, l'adéquation avec les valeurs expérimentales de Blatchley n'est pas parfaite. En effet, les données expérimentales obtenues par Blatchley sont plus élevées que ce qui est prévu par le modèle (de l'ordre de 15 à 20 %).



**Figure 59** : Formation de chloroforme par chloration de l'acide citrique. a) Acide citrique ( $2.6 \cdot 10^{-6}$  M) chloré à  $65 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cl}_2$ ,  $T = 27^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,5$  et modèle (ligne pleine). Acide citrique ( $5.2 \cdot 10^{-6}$  M) chloré à 20 ppm  $\text{Cl}_2$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,0$ , données expérimentales de Blatchley *et al.*, 2003 et modèle (ligne pointillée). b) Focus sur le début de la réaction de chloration de l'acide citrique ( $2.6 \cdot 10^{-6}$  M) à 90 ppm  $\text{Cl}_2$ ,  $T = 27^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,5$ . Les barres d'erreurs sont indiquées sur la base de réalisation de répliquats ( $n = 3$ )

Des expériences à très long temps de contact ont été réalisées pour la chloration du BFA et de l'acide citrique à  $90 \text{ mg.L}^{-1}$ , afin d'évaluer la formation de chloroforme pour des temps de contact supérieurs à 1500 h (voir Figure 60). La concentration moyenne en chloroforme mesurée est de  $1,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , malgré une très nette dispersion des points expérimentaux une tendance à la baisse pour les temps de contact importants est observée. Ce phénomène pourrait s'expliquer par des pertes, non maîtrisées et répétables, de chloroforme au cours des expériences. Par ailleurs, la formation de bulles de gaz a été observée au cours des expériences, introduisant ainsi un espace de tête dans les flacons. Ce phénomène peut être attribué aux gaz formés pendant les réactions de chloration du BFA ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ). La formation de ces bulles pourrait expliquer une partie des pertes en chloroforme. L'eau ultra-pure utilisée pourrait également, en dégazant, être responsable de la formation d'une partie de l'espace de tête observé. Pour tenir compte des pertes en chloroforme, une constante cinétique de perte a été ajustée sur une expérience dédiée consistant à suivre l'évolution de la concentration d'une solution de chloroforme de concentration initiale  $1,68 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans l'eau ultra-pure tamponnée à  $\text{pH} = 7,5$  par un tampon phosphate (50 mM) répartie dans les réacteurs fermés identiques à ceux utilisés pour la réalisation des cinétiques de chloration, maintenus à  $27^\circ \text{C}$  pendant 500 h. La constante a été validée sur les expériences à temps de contact élevé réalisées sur le BFA et l'acide citrique, et intégrée au modèle.

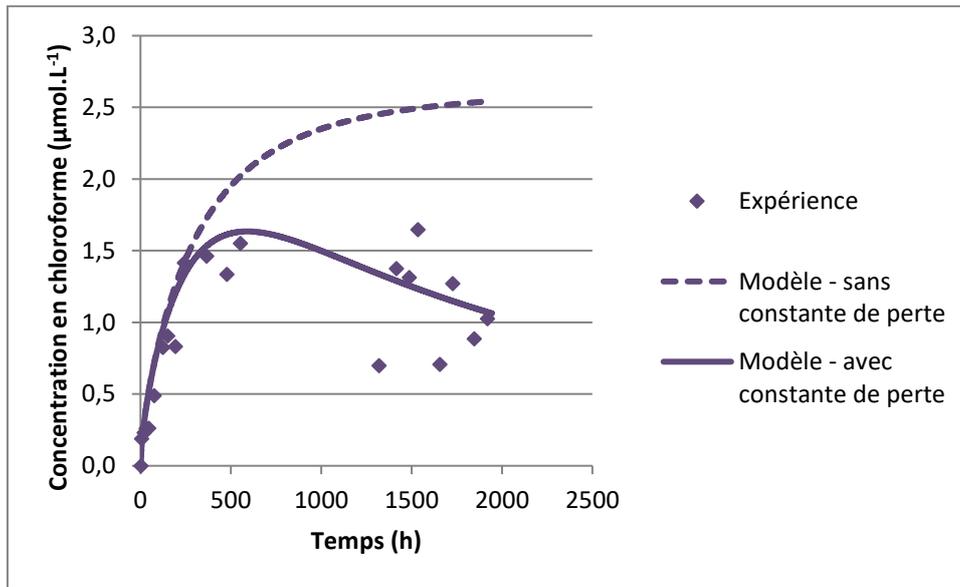


Figure 60 : Modélisation de la formation du chloroforme par chloration du BFA et pertes  $[Cl_2]_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$

Les contributions des autres composants du BFA ont également été modélisées à partir des expériences présentées en annexe 4. Les résultats présentés en Figure 61 montrent que la concentration prédite en chloroforme est légèrement supérieure aux concentrations mesurées. Les contributions minoritaires sont du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale. Cependant, les vitesses de formation du chloroforme par les autres composants sont relativement différentes. Les contributions de l'urée, de la créatinine, de la L-Histidine et de l'acide urique sont formées dans les 150 premières heures de réaction. A l'inverse, la contribution de l'acide hippurique est très faible pendant les 50 premières heures de réaction.

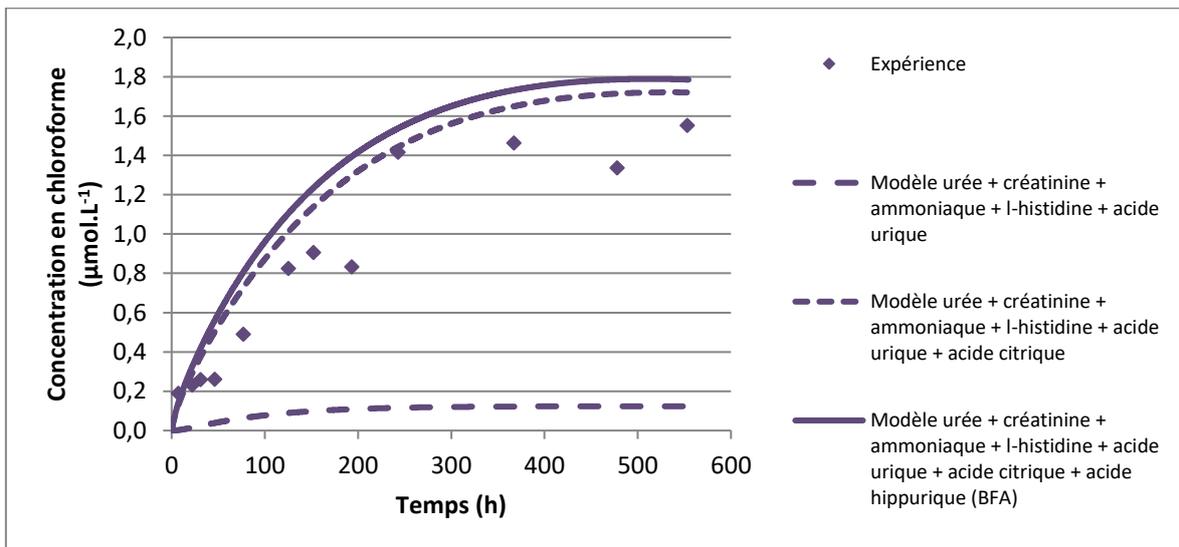


Figure 61 : Modélisation de la formation de chloroforme par chloration des composants du BFA,  $[Cl_2]_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.3.3. Formation du dichloroacétonitrile (DCAN)

Le BFA a été chloré à différentes doses initiales de chlore, et la formation de DCAN a été suivie pendant les premières 24 h de réaction. Le DCAN n'est pas stable en phase aqueuse. En effet il est dégradé par hydrolyse et réaction avec l'ion hypochlorite pour former respectivement du dichloroacétamide et du N-chloro-2,2-dichloroacétamide (Glezer *et al.* 1999, Yu and Reckhow 2015). Lors de la chloration de la solution de BFA, le DCAN atteint un maximum de concentration à environ  $1,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Peu de publications traitent des potentiels de formation relatifs de DCAN des composants du BFA. Tous les composants du BFA ont été chlorés individuellement, à la même concentration que dans le BFA (Tableau 18) à  $90 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$  et la concentration en DCAN a été suivie pendant 10 h. Il n'a été détecté que lors de la chloration de la L-histidine. Si dans la littérature, la formation de DCAN par chloration d'autres composants du BFA (créatinine) est évoquée (voir Figure 8), les rendements molaires ne sont pas précisés, et il est probable que les quantités formées lors de la chloration du BFA soient trop faibles pour être détectées. La formation de DCAN est différente pendant les chloration du BFA et de la L-histidine. Lors de la chloration du BFA, des quantités importantes de DCAN sont produites dès le début de la réaction. À l'inverse, la concentration de DCAN ne commence à augmenter qu'après 2 h de réaction lors de la chloration de la L-histidine seule (voir Annexe 5).

La L-histidine produit de grandes quantités de DCAN par réaction avec HOCl. La concentration maximum de DCAN mesurée pendant la chloration de la L-histidine à  $90 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$  est de  $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , soit un rendement de formation de  $166,6 \text{ mmol.mol}^{-1}$ , ce qui est proche de la concentration maximum de DCAN observée pendant la chloration du BFA ( $1,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). De plus, pour les expériences à fortes doses initiales de chlore (au-dessus de  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ), la concentration en DCAN augmente lentement pendant les deux premières heures puis augmente fortement pour atteindre le maximum de concentration avant de décroître à cause de la dégradation du DCAN (voir Figure 64).

La réactivité de la L-histidine avec le chlore a été étudiée dans la littérature dans le cadre de l'étude de la chloration des acides aminés. Ceux-ci forment généralement de grandes quantités de DCAN à cause du groupe amine facilitant la décarboxylation menant à la formation d'un groupe nitrile (Le Cloirec and Martin 1986, Trehy *et al.* 1986, Shah and Mitch 2012). Il est notable que les acides aminés combinés, formés par la condensation de plusieurs acides aminés, produisent moins de DCAN que les acides aminés libres tout en ayant une demande en chlore inférieure (Hureiki *et al.* 1994, Li *et al.* 2017). Dans le cas des acides aminés combinés, l'azote est engagé dans une liaison amide, ce qui le rend moins disponible pour l'étape de décarboxylation. Dans le cas de la L-histidine, Li *et al.* (2007) suggèrent également la chloration de l'amine secondaire située sur le cycle (Li and Blatchley 2007).

Il n'y a pas de constantes cinétiques proposées dans la littérature pour la formation de DCAN à partir de L-histidine. Cependant, Yu et Reckhow (2015) ont proposé un mécanisme complet ainsi qu'un modèle cinétique pour la dégradation du DCAN. Leurs constantes de vitesse sont directement incluses dans ce modèle (Yu and Reckhow 2015, 2017). L'adéquation de ces constantes avec la dégradation observée est présentée en Figure 62.

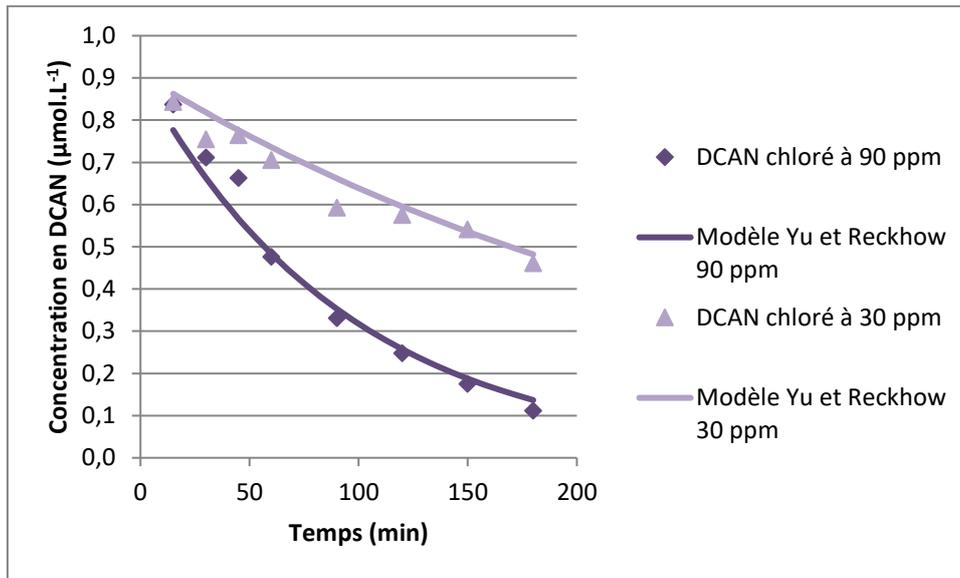


Figure 62 : Modélisation de la dégradation du DCAN à deux concentrations en chlore.  $[\text{DCAN}]_0 = 0,91 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $T = 27^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,5$

Li *et al.* (2017) ont proposé un mécanisme de chloration de la L-histidine expliquant la formation de DCAN et de TCM. Ce mécanisme a été utilisé pour ajuster des constantes cinétiques (voir Figure 63). Les constantes des réactions avec la L-histidine (H1) à (H7) ont été obtenues en ajustant le mécanisme incluant les constantes de dégradation avec les données des expériences de chloration à 5, 10, 30, 60 et 90  $\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}_2$  (voir Tableau 20 et Annexe 5). Les constantes des réactions (H1) à (H5) ont été ajustées sur les expériences H5, H10, H60, H30S, H90S. Ces expériences ont été réalisées spécifiquement pour suivre l'évolution de la concentration en DCAN dont la dégradation implique des temps de contact courts. (H6) et (H7) ont été ajustées sur les expériences H5, H10, H30 et H90 dont les temps de contact sont plus longs.

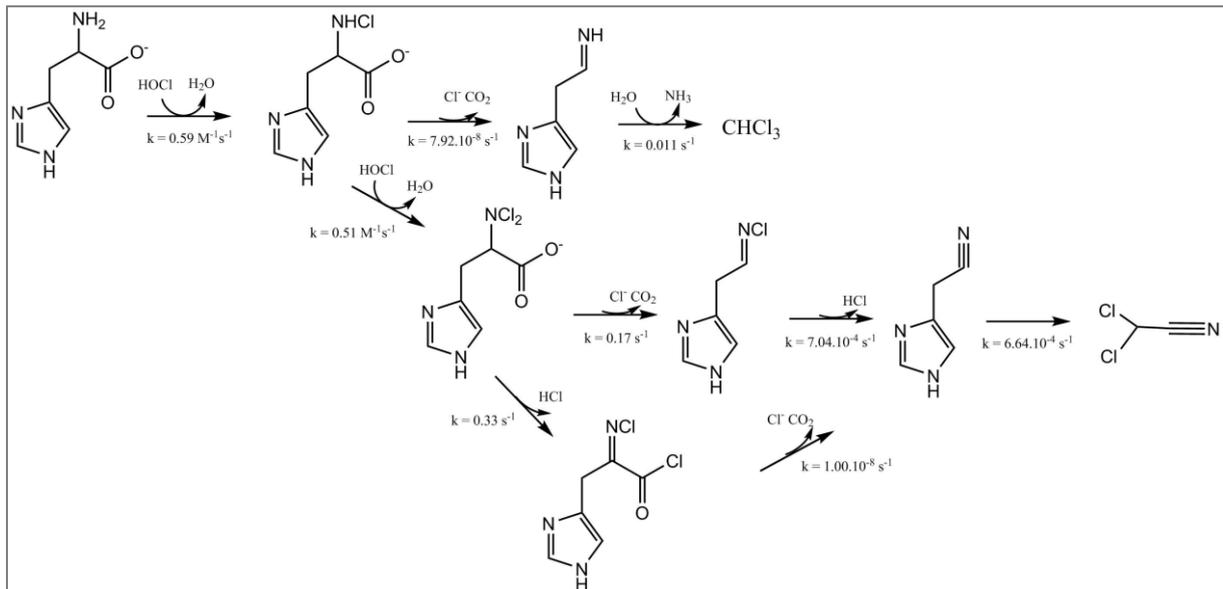
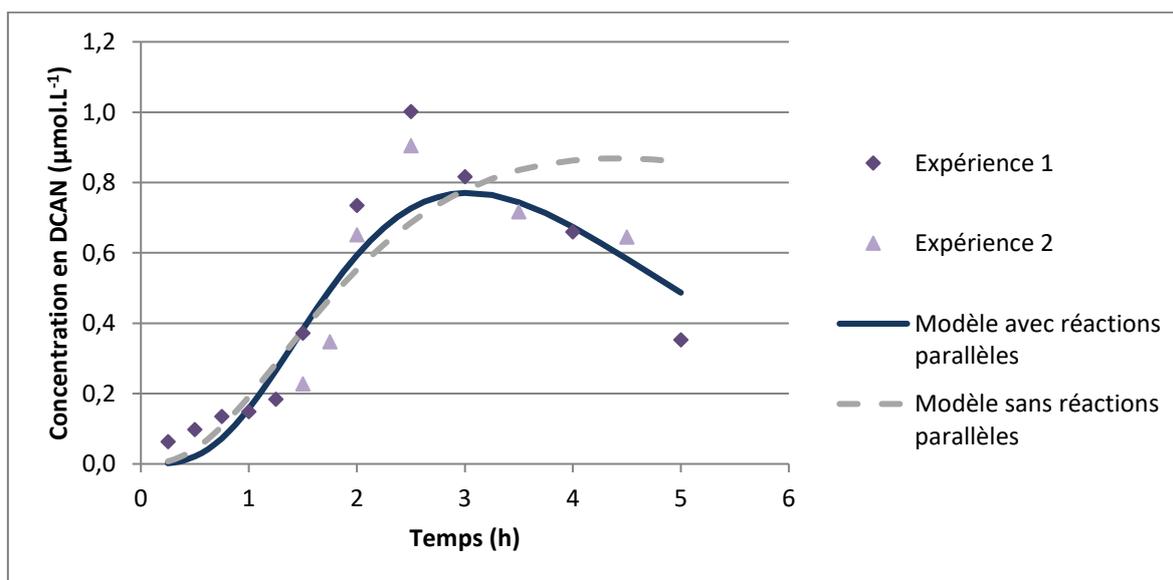


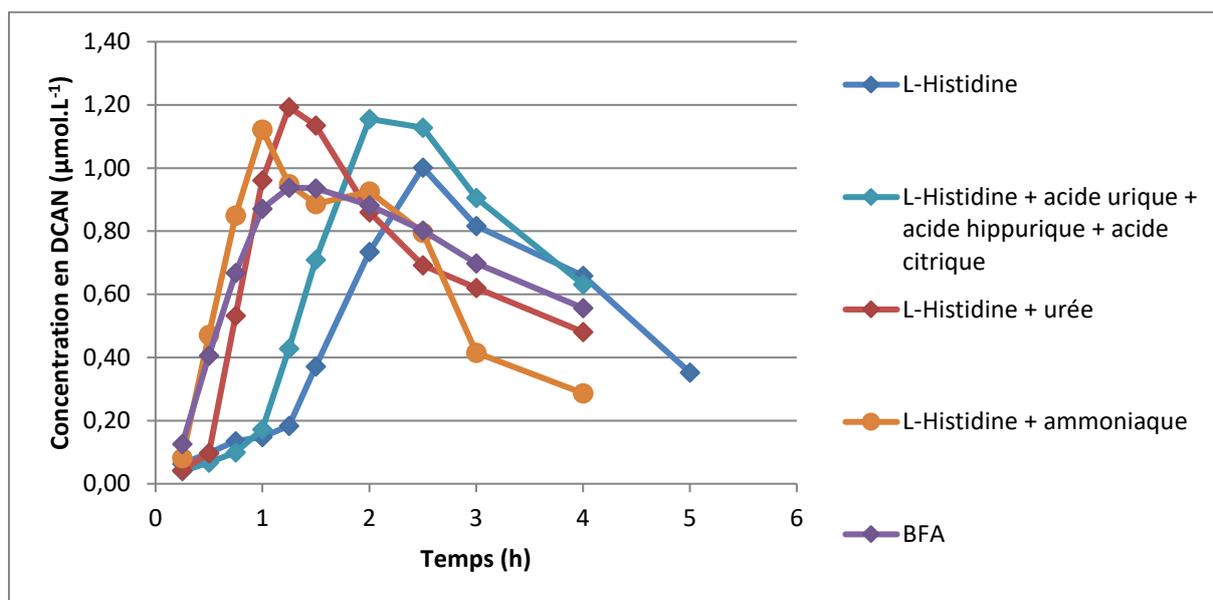
Figure 63 : Mécanisme de formation du DCAN et du TCM par chloration de la L-histidine (d'après Li *et al.*, 2017)

L'adéquation du modèle avec les points expérimentaux est satisfaisante, compte-tenu des fortes variations de pentes observées. La présence dans le mécanisme de deux voies réactionnelles parallèles, (H3),(H4) vs (H3bis),(H4bis), menant à la formation du groupement nitrile est en accord avec la modélisation cinétique. En effet, la présence de ces deux voies parallèles améliore significativement l'adéquation du modèle avec les expériences, en comparaison avec un schéma réactionnel linéaire dans lequel la voie bis est supprimée et les constantes de réactions à nouveau ajustées (Figure 64).



**Figure 64** : Résultats de la modélisation de la formation de DCAN par chloration de la L-histidine. pH = 7,5, T = 27 °C,  $[\text{L-histidine}]_0 = 6,01 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Cl}_2]_0 = 90 \text{ mg.L}^{-1}$

Pour approfondir l'étude de la formation du DCAN et de la réactivité de la L-histidine dans le BFA, des expériences de chloration de la L-histidine à  $90 \text{ mg.L}^{-1}$  en présence de différents composants du BFA ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans la Figure 65.



**Figure 65** : Chloration de la L-histidine à 90 mg.L<sup>-1</sup> Cl<sub>2</sub> en présence de différents composants du BFA (les concentrations sont celles indiquées dans le Tableau 18)

Il semble que l'ammoniacale ou l'un de ses sous-produits de chloration accélère la formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine. Cette accélération est également observée lors de la chloration de la L-histidine en présence d'urée. Cependant cette particularité n'est pas expliquée par les données mécanistiques disponibles. D'autres recherches seront nécessaires pour obtenir un modèle mécanistique en accord avec ces observations. Les acides urique, hippurique et citrique semblent quant à eux avoir peu d'influence sur l'évolution de la concentration en DCAN lors de la chloration du BFA.

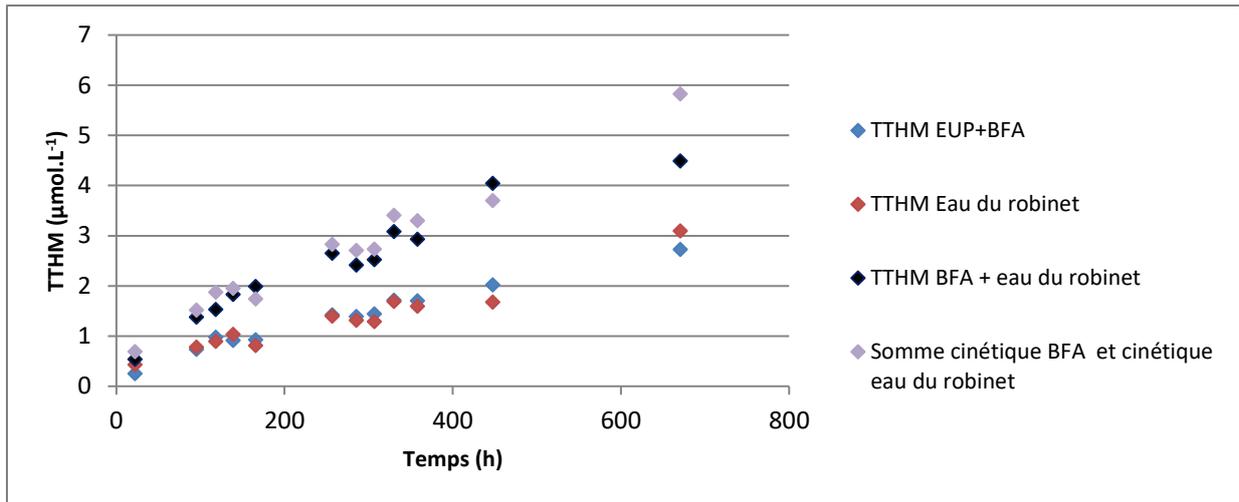
Afin de pouvoir réaliser un premier modèle de formation du DCAN dans le bassin, une constante apparente est ajustée pour la réaction  $C_6H_9N_3O_2 + HOCl \rightarrow DCAN$  sur les données de formation du DCAN par chloration du BFA.

### 3.3.4. Influence de l'eau du réseau

#### *Expériences en batch*

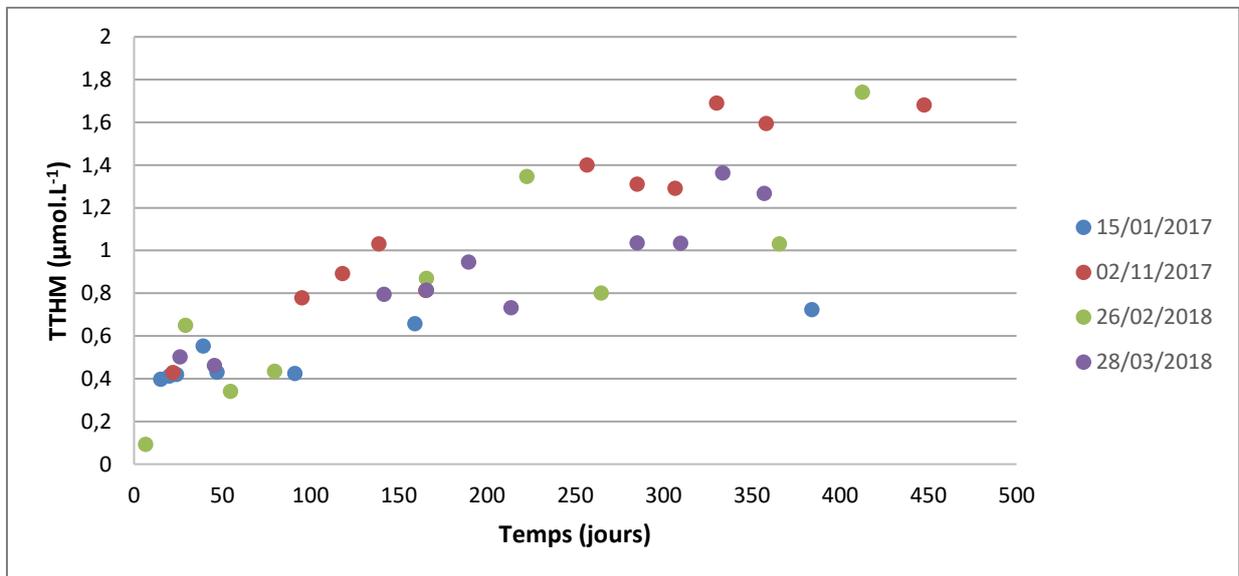
Dans les bassins, le BFA n'est pas le seul contributeur à la formation des SPCs et à la consommation du chlore. Par ailleurs, certains paramètres de l'eau d'alimentation influencent la formation des SPCs. Des expériences de chloration du BFA en laboratoire ont été menées en complément, afin d'essayer d'expliquer l'impact de l'eau d'alimentation sur la formation du TCM et du DCAN.

Le BFA a été chloré dans l'eau ultra-pure (EUP) et dans des eaux du robinet prélevées au CSTB (réseau de la ville de Nantes) à différentes périodes. Les eaux potables du réseau ont elles aussi été chlorées, sans ajout du BFA. Les résultats, présentés en Figure 66, montrent que l'eau potable peut former jusqu'à 50 % des THM totaux. De plus, les contributions de l'eau du réseau et du BFA sont additives, et les vitesses et profils de réaction semblent identiques.



**Figure 66** : Chloration du BFA dans l'EUP et l'eau du robinet, chloration de l'eau du robinet seule,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm, pH = 7,6

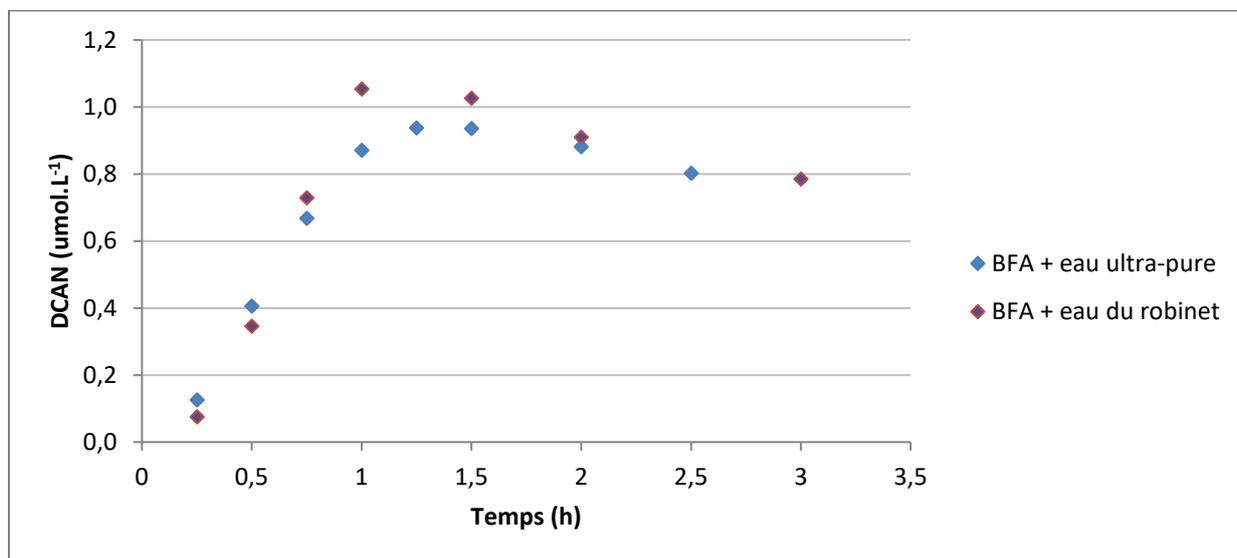
L'eau du réseau de Nantes est produite à partir de l'eau de la Loire, puisée à Mauves-sur-Loire, à 20 km en amont de Nantes. La comparaison des résultats de chloration de l'eau du réseau prélevée à différentes dates montre que les quantités de THM formées peuvent varier (Figure 67). Ainsi la concentration en TTHM formés avec 400 h de temps de contact peut varier de  $0,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$  (eau du réseau du 15/01/17) à plus de  $1,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$  (02/11/17). Ces variations saisonnières des potentiels de formation de SPCs pour les eaux brutes sont déjà rapportées dans des travaux antérieurs (Chen *et al.* 2008, Golea *et al.* 2017). Elles pourraient être expliquées ici par des variations de qualité de l'eau de la Loire. L'additivité des contributions de l'eau du robinet et du BFA est observée pour tous les répliques réalisés pendant les 300 premières heures de réaction. Pour des temps de contact supérieurs, il est observé un écart de 20 % par rapport à la valeur théorique dans certains cas.



**Figure 67** : Chloration de l'eau du réseau seule, à quatre dates différentes,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm, pH = 7,6

À l'inverse, le DCAN ne semble être formé que par les précurseurs du BFA : la chloration d'eau du robinet seule ne produit que des quantités de DCAN inférieures à la limite de quantification du GC-MS. Par ailleurs, les quantités de DCAN formées par chloration du BFA dans l'eau ultra-pure et dans

l'eau du robinet sont similaires (Figure 68). Bougeard *et al.* (2010) rapportent des potentiels de formation en HAN totaux situés entre 0,02 µg.mg NPOC<sup>-1</sup> et 2 µg.mg NPOC<sup>-1</sup> après 24h de chloration à 20 °C à un ratio Cl/NPOC de 3 : 1 pour les eaux traitées, prélevées avant l'étape de chloration. Ces valeurs semblent cohérentes avec le faible potentiel de formation de l'eau d'alimentation mesuré ici.



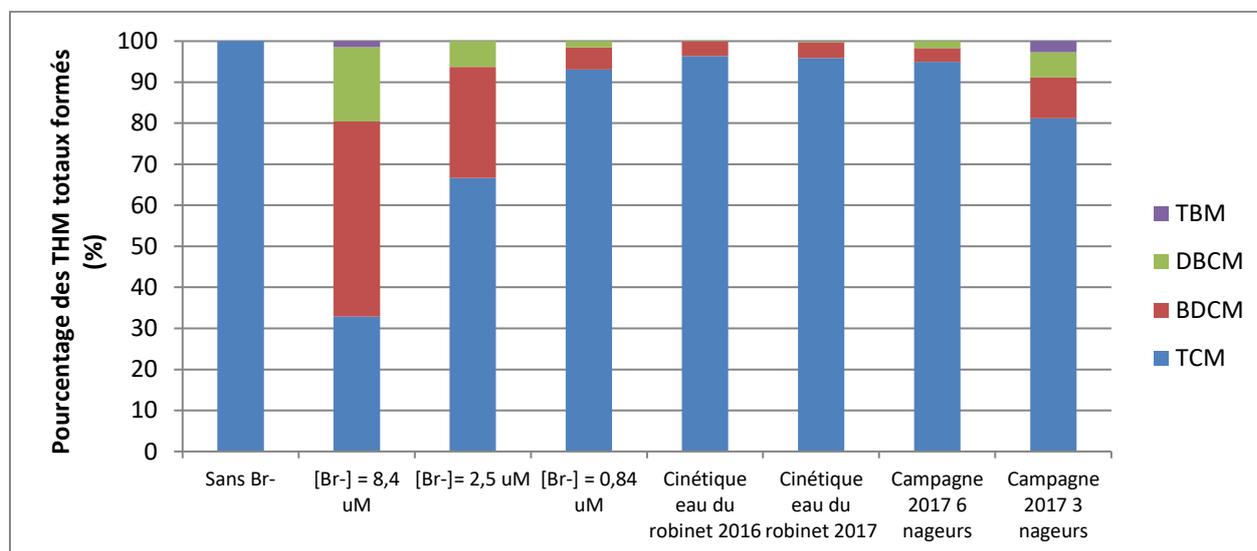
**Figure 68** : Formation de DCAN par chloration du BFA dans de l'eau ultra-pure et dans de l'eau du réseau

Les expériences de chloration réalisées dans l'eau ultra-pure présentées précédemment ne permettent pas de rendre compte de l'influence de certaines espèces présentes dans l'eau du réseau sur la formation des SPCs. Ainsi, l'influence des ions bromures sur la spéciation des THM, décrite dans la littérature (voir chapitre 1, paragraphe 1.2.4.2), n'est pas prise en compte lors des expériences en réacteurs fermés. Des expériences de chloration du BFA dans l'eau ultra-pure en présence d'ions bromures à différentes concentrations initiales ont donc également été réalisées (Figure 69) afin d'étudier l'influence de la qualité d'eau d'appoint sur la spéciation des THM. Les résultats montrent qu'à des concentrations inférieures à 2,5 µmol.L<sup>-1</sup>, la concentration en ions bromures influence fortement la spéciation des THM mais ne modifie que peu la quantité totale de THM formée. Pour des concentrations initiales en bromures inférieures à 1 µmol.L<sup>-1</sup>, l'effet sur la spéciation des THM est très limité et le chloroforme est très majoritairement formé. Les concentrations en bromures rapportées pour les eaux de surfaces peuvent atteindre quelques dizaines de micromoles par litre (Pan and Zhang 2013). Cependant les données rapportées pour l'Europe font état en majorité de concentrations inférieures à 2,5 µmol.L<sup>-1</sup> (Bougeard *et al.* 2010). Lors de l'étape de chloration à l'usine de production d'eau potable, les ions bromures réagissent rapidement avec HOCl pour former HOBr et Cl<sup>-</sup> selon la réaction :



Ainsi, les concentrations résiduelles en ions bromures dans l'eau potable sont probablement très faibles (Binghui *et al.* 2006), bien que les données concernant cette valeur soient rares. Pour estimer qualitativement la quantité d'ions bromures présents dans l'eau d'alimentation de la piscine, et compte tenu du caractère additif des contributions de l'eau du robinet et du BFA dans la formation des THM (voir Figure 66), la différence entre les concentrations formées lors de la chloration du BFA dans l'eau du robinet et celles formées par chloration de l'eau du robinet seule a été calculée. La

spéciation des THM formés par chloration du BFA dans la matrice eau du robinet est ainsi obtenue et peut être comparée aux résultats des chlurations dans l'eau ultra-pure suppléée en ions bromures (Figure 69). Bien que la quantité totale de THM formés lors de la chloration du BFA dans l'eau du robinet soit légèrement différente de celle obtenue lors de la chloration du BFA dans l'eau ultra-pure dopée en ions bromures, la comparaison semble montrer que la concentration en ions bromures dans l'eau du robinet est inférieure à  $2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .



**Figure 69** : Spéciation des THM formés à l'équilibre lors de la chloration du BFA avec différentes concentrations initiales en ions bromures, lors des chlurations du BFA dans la matrice eau du robinet et lors des campagnes de 2017. Les pourcentages sont calculés par ratio entre la concentration de l'espèce en  $\text{mol.L}^{-1}$  divisée par la somme des concentrations molaires des THM.

### Expériences sur l'unité pilote

Pour vérifier la validité des modèles à une échelle plus grande que celle des réacteurs discontinus de laboratoire, et en présence d'une concentration en chlore maintenue constante et proche des consignes généralement utilisées dans les piscines (concentration en chlore libre égale à  $1 \text{ mg Cl}_2.\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,2$ ), des expériences sont réalisées sur une unité pilote d'un volume de 45 L. Cette approche permet en outre une première étape de validation du modèle cinétique (établi sur la base d'expériences réalisées à fortes concentrations initiales en chlore) en considérant un réacteur alimenté par de l'eau du robinet et dont l'hydraulique peut être considérée comme parfaite. Ce pilote permet en outre de mesurer la quantité de chlore injectée et donne ainsi accès à la demande en chlore, paramètre non mesurable lors des expériences à l'échelle du bassin expérimental.

Les premières expériences consistent à alimenter le pilote en eau du robinet, et à mesurer la consommation en chlore et la formation de chloroforme issue de sa surchloration. Le réacteur pilote est mis en eau au début de la campagne. Par la suite, le circuit est fermé, aucune purge n'est mise en place. Le pilote peut ainsi être considéré comme un réacteur fermé parfaitement agité, les variations de volume liées au maintien du pH et de la concentration en chlore sont considérées négligeables face au volume total du pilote.

Après remplissage de l'unité pilote, le pH est ajusté en premier, puis le chlore est à son tour ajusté. La consommation de chlore commence à être mesurée après que la valeur de consigne a été atteinte. Le résultat est présenté dans la Figure 70.

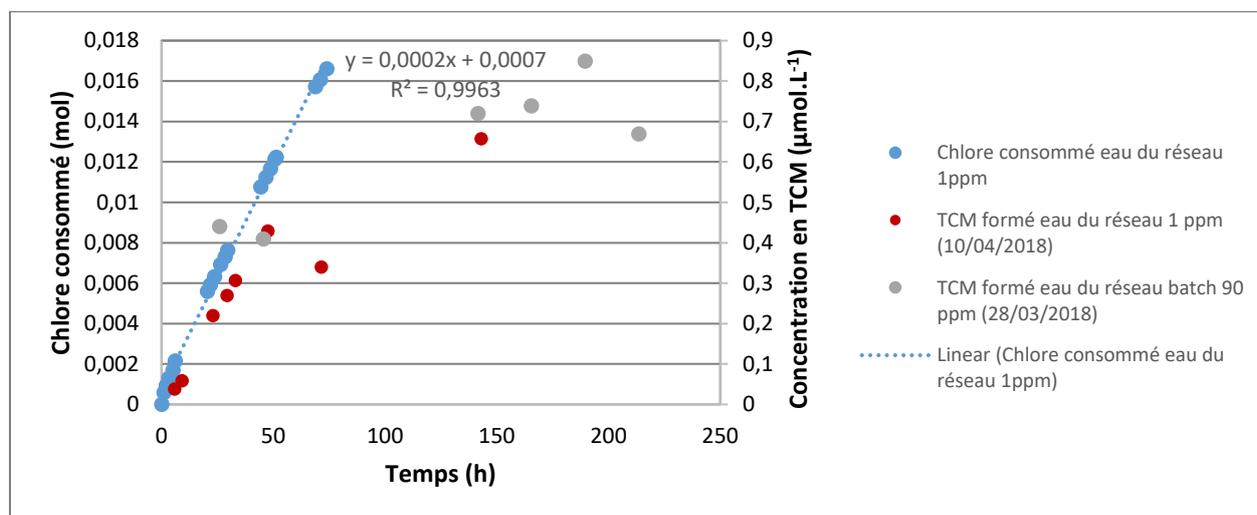


Figure 70 : Consommation de chlore et formation de chloroforme par l'eau du réseau (T = 32 °C)

La consommation de chlore a été suivie pendant 72 h. Pendant cette période, la quantité de chlore consommée augmente proportionnellement avec le temps et la vitesse de consommation ne semble pas diminuer. La vitesse apparente de consommation de chlore lors de ces 72 h de réaction est évaluée à  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ . Ainsi, la demande finale en chlore n'a pas été déterminée. La formation de chloroforme a été suivie pendant 150 h, durée au terme de laquelle la concentration en chloroforme atteint  $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $0,7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dans l'eau. Pour comparaison, les concentrations mesurées lors de la chloration de l'eau du robinet à  $90 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  en batch ont été représentées sur la Figure 70. La cinétique de formation du chloroforme ne semble pas influencée par la concentration en chlore. Ce résultat est surprenant car la quantité de THM formée par la chloration des MON est souvent corrélée positivement à la dose de chlore appliquée. Cependant, plusieurs études montrent que la réactivité des MON est différente dans les cas de rechloration (Boccelli *et al.* 2003, Mouly *et al.* 2010). Un essai en batch (voir résultats en Annexe 6) montre néanmoins que les concentrations en chloroforme formées par hydrolyse à pH = 7,5 sur le même intervalle de temps sont faibles (environ  $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). La chloration des matières organiques naturelles gouverne donc bien la formation du chloroforme. De plus, la cinétique de sa formation semble gouvernée par la concentration des précurseurs organiques.

#### Cinétique de consommation de chlore par le BFA et validation du modèle

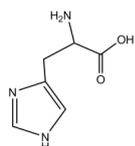
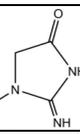
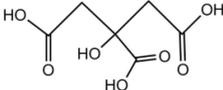
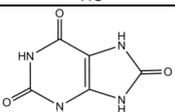
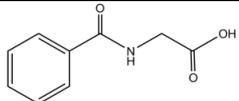
La consommation de chlore par le BFA a été évaluée sur le pilote, afin de valider le modèle cinétique par rapport à ce paramètre.

Des expériences préliminaires ont été réalisées afin de déterminer la quantité de BFA à injecter dans le bac. En effet, l'objectif initial était de suivre la consommation de chlore lors de l'injection en une fois dans le bac d'une quantité de BFA permettant d'atteindre la concentration finale du BFA dans le bassin expérimental à l'issue des campagnes. Autrement dit, le premier essai a été réalisé en injectant dans le réacteur pilote une quantité équivalente à la quantité totale de BFA injectée au cours d'une campagne sur le bassin expérimental, rapportée au volume du pilote. Ce volume s'élève à 30 mL

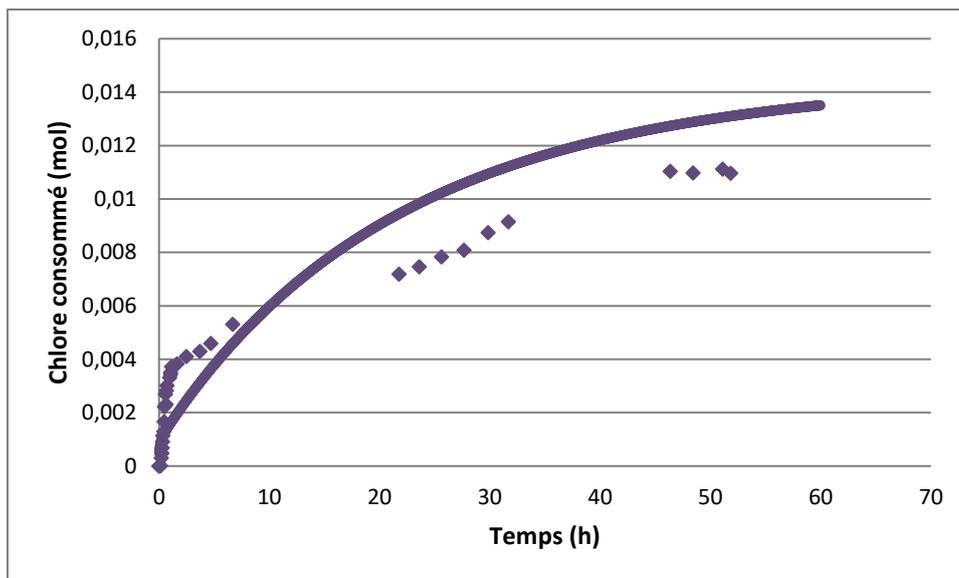
de BFA non dilué. Cependant, cette quantité s'est révélée trop importante pour permettre une régulation correcte. La concentration en chlore libre dans l'eau du réacteur pilote est rapidement tombée à 0,1 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> malgré une vitesse d'injection de chlore au maximum de la capacité de la pompe doseuse. De plus, la sonde de mesure du chlore libre s'est rapidement décalibrée, probablement à cause de la génération d'une forte concentration en chloramines dans l'eau.

Afin de pallier ces difficultés, la quantité de BFA injectée a été divisée par trois. Une seule injection de 10 mL de BFA non dilué est réalisée dans le bac après que le pH et le chlore libre ont atteint leurs valeurs de consigne respectives. Les concentrations des différents composés dans l'eau sont présentées dans le Tableau 22.

**Tableau 22** : Concentration des composants du BFA après dilution dans l'eau du pilote

Composé	N°CAS	Formule développée	Concentration cinétique pilote (mM)
Chlorure d'ammonium	7664-41-7	NH <sub>4</sub> Cl	8,31.10 <sup>-3</sup>
Urée	57-13-6		5,47.10 <sup>-2</sup>
L-Histidine	71-00-1		1,73.10 <sup>-3</sup>
Créatinine	60-27-5		3,54.10 <sup>-3</sup>
Acide citrique	77-92-9		7,40.10 <sup>-4</sup>
Acide urique	69-93-2		6,48.10 <sup>-4</sup>
Acide hippurique	495-69-2		2,12.10 <sup>-3</sup>

Le résultat du suivi de la consommation en chlore est présenté en Figure 71. Ce résultat est obtenu en soustrayant la consommation de l'eau d'appoint à la consommation totale mesurée lors de la chloration du BFA dans l'unité pilote, qui est alimentée par de l'eau du réseau.



**Figure 71** : Suivi de la consommation du chlore par le BFA en présence d'une régulation en chlore libre à  $1 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  et comparaison avec la consommation prévue par le modèle

La demande en chlore du BFA prévue par le modèle est validée, malgré une surestimation à 50 h de l'ordre de 15 %. Concernant la cinétique, elle est correctement modélisée après les 10 premières heures de réaction. Le palier est atteint expérimentalement après 45 h de réaction. Le modèle prévoit quant à lui un palier atteint à 60 h. Pendant les deux premières heures de réaction cependant, la quantité de chlore consommée rapidement est sous-estimée. Expérimentalement, une forte diminution de la pente est observée après la consommation de 4 mmol de chlore et 1 h de réaction. Le changement de pente est également observable sur le modèle, au même temps de réaction, mais après seulement 2 mmol de chlore consommées. Ces différences pourraient s'expliquer par la présence dans l'eau potable d'espèces consommant rapidement le chlore (Kiéné *et al.* 1998).

### 3.4. Conclusion

Les cinétiques de consommation du chlore, de formation du chloroforme et du dichloroacétonitrile lors de la chloration du BFA ont été étudiées. La demande en chlore du BFA a été estimée à  $15 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{mg C}^{-1}$ , ce qui est considérablement plus grand que la consommation de chlore des matières organiques naturelles (MON), qui s'élève par exemple pour les substances humiques à  $1,1 - 2,3 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{mg C}^{-1}$  (Reckhow *et al.* 1990). L'urée est responsable à 80 % de la consommation de chlore, bien que la contribution de l'ammoniaque soit importante en particulier en début de réaction. Le chloroforme est formé lentement, majoritairement par l'acide citrique (80 %). Le dichloroacétonitrile est formé quasi exclusivement par la L-Histidine. Le modèle cinétique proposé permettant de décrire la consommation de chlore, la formation de TCM et de DCAN a été établi sur la base des mécanismes de chloration les plus récemment proposés. Les constantes cinétiques de formation des SPC ont été déterminées sur de nombreuses expériences, réalisées à différentes doses initiales de chlore. Le modèle cinétique proposé a été établi sur la base des mécanismes de chloration les plus récemment proposés. Cependant, des réactivités différentes ont été observées pour la L-histidine (principal contributeur de la formation de DCAN) en fonction de son environnement. Des études mécanistiques plus poussées seraient nécessaires pour expliquer les différences observées et mieux modéliser la formation de DCAN.

La contribution et l'influence de l'eau d'alimentation ont été étudiées. D'une part, la concentration en ions bromures présents dans l'eau au moment de la chloration influence la spéciation des THM. D'autre part, la contribution de l'eau d'alimentation du bassin semble être non négligeable, particulièrement en ce qui concerne la formation de chloroforme. Pour analyser en détail cette contribution, une étude de la surchloration de l'eau du réseau à l'échelle laboratoire sur un temps relativement long (au moins un an) serait opportune. Les impacts des variations saisonnières de la qualité d'eau et des événements exceptionnels affectant le réseau et/ou l'usine de production sur la formation des SPCs dans les bassins pourrait ainsi être analysés plus finement.

Le modèle est validé à une échelle intermédiaire (pilote de 45 L) pour la consommation de chlore. Les résultats obtenus sur le pilote mettent également en évidence la nécessité de mettre en place un modèle représentant les contributions de l'eau d'appoint à la consommation de chlore et surtout à la formation de chloroforme.

# Chapitre 4

## Le bassin expérimental, conception, construction et validation des modèles

### 4.1. Introduction

La calibration et la validation des modèles élaborés nécessitent l'obtention de données expérimentales. Pour cela, un bassin expérimental a été conçu et construit pour permettre de simuler l'activité des piscines dans des conditions contrôlées. Cette approche présente l'intérêt de permettre de générer des données fiables et d'étudier de manière indépendante l'influence des paramètres opératoires sur la consommation de chlore et la formation des SPCs. De plus, les prélèvements et analyses peuvent être réalisés plus facilement qu'en présence de public. À terme, le bassin expérimental pourra également être utilisé pour évaluer des solutions de traitement d'eau ou d'air pour les piscines.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances du bassin expérimental à travers plusieurs campagnes de prélèvements qui ont eu lieu entre mai 2016 et septembre 2017. De plus, les données des mesures pourront être utilisées pour calibrer et valider les modèles visant à prédire la formation des sous-produits de désinfection dans les piscines.

L'hydraulique du bassin expérimental a été caractérisée par la réalisation de traçages. Ces manipulations ont fourni des données permettant de réaliser la modélisation des écoulements par une série de réacteurs idéaux. Deux modèles sont présentés : un modèle simple n'impliquant qu'un réacteur parfaitement agité continu permettant d'obtenir des résultats rapidement, et un modèle plus complexe, constitué d'un ensemble de réacteurs idéaux visant à tenir compte de l'hydraulicité réelle du bassin.

Le modèle hydraulique a été complété des constantes de vitesse de réaction dont la détermination est présentée dans le chapitre précédent.

Les constantes de transfert calculées suivant différents modèles publiés sont ajoutées au modèle simple afin de prendre en compte la volatilisation des composés et d'établir un premier bilan de l'adéquation du modèle avec les données expérimentales. Enfin, les constantes de transfert sont injectées dans le modèle complexe pour obtenir le modèle final. L'adéquation entre les données expérimentales et les valeurs calculées est également examinée.

### 4.2. Matériels et méthodes

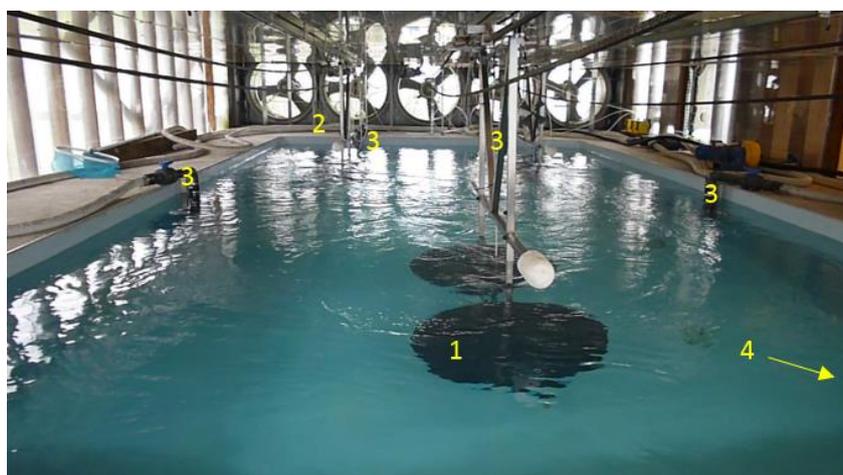
#### 4.2.1. Présentation du bassin expérimental

Le bassin expérimental est situé sur le site du CSTB à Nantes. Il est à l'échelle 1:10ème par rapport à un bassin standard. Son volume utile est de 42 m<sup>3</sup> et le volume du hall est de 66 m<sup>3</sup>. Les principales caractéristiques du bassin sont données dans le Tableau 23.

**Tableau 23** : Principales caractéristiques du bassin expérimental, simulation au 1:10 d'une piscine couverte

Caractéristique	Valeur
Volume utile	42,24 m <sup>3</sup>
Longueur	8 m
Largeur	4 m
Hauteur d'eau	1,32 m
Gestion de la température de l'eau	27° C ± 3°C
Nombre d'injections	4
Débit de recirculation d'eau	15 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> à 40 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
Vitesse d'air	2 m.s <sup>-1</sup> ± 0,2 m.s <sup>-1</sup> à 8 m.s <sup>-1</sup> ± 0,4 m.s <sup>-1</sup>
Traitement d'eau	Filtration sur filtre à sable, désinfection au chlore, régulation de pH
Volume de l'ambiance	66,1 m <sup>3</sup>
Diamètre des plaques mimant les nageurs	80 cm

Les proportions d'une piscine réelle ne sont pas exactement respectées sur le bassin expérimental, qui présente un ratio surface/volume plus faible qu'un bassin recevant du public. Cette disposition pourrait limiter le transfert eau-air des composés volatils par rapport à la situation dans les bassins réels. Pour compenser cet effet, un flux laminaire d'air à la surface du bassin est assuré par trois ventilateurs situés sur l'une des largeurs du bassin. L'augmentation du débit d'air permet de compenser le faible ratio surface/volume afin d'obtenir des potentiels de transfert eau-air similaires à une piscine publique. La mise en place de ce flux permet également d'améliorer en théorie l'intégration spatiale de l'échantillonnage de l'air en focalisant les molécules vers l'un des côtés du bassin.



**Figure 72** : Bassin expérimental. 1 : Plaque simulant les nageurs ; 2 : Ventilateurs ; 3 : Entrées d'eau ; 4 : Vers la boucle de recirculation

Le bassin est équipé d'un système permettant de simuler 1, 2, 3, 4 ou 6 nageurs. Ceux-ci sont représentés par des plaques circulaires dont les dimensions ont été calculées de manière à ce qu'elles apportent une puissance de 60 W, correspondant à la puissance mécanique moyenne d'un nageur à la vitesse retenue (0,4 m.s<sup>-1</sup>) (Hsu *et al.* 2009). Trois pompes péristaltiques permettent d'assurer la

distribution du BFA au niveau des plaques afin de reproduire au mieux la dispersion réelle. Les débits de BFA par nageur sont également variables, entre 50 et 330 mL.min<sup>-1</sup>. Les débits de chaque pompe sont vérifiés avant chaque campagne. Ils sont indiqués dans l'Annexe 7. Par ailleurs, des thermocouples permettent la mesure de la température de l'eau et de l'air (acquisition d'un point chaque minute).

Le BFA utilisé a une composition adaptée de celui de Judd et Bullock (voir Tableau 24), identique à celle utilisée dans le chapitre 3 pour la détermination des constantes cinétiques de formation. Il est préparé dans l'eau distillée afin de limiter la précipitation de l'acide urique. Le dihydrogénophosphate de sodium est remplacé par du chlorure de potassium afin de pouvoir vérifier la bonne distribution du BFA dans l'eau du pilote par mesure de la concentration des ions potassium. Une solution fraîche de BFA est préparée chaque semaine et stockée dans un bidon muni d'une pale d'agitation situé dans le local technique adjacent, d'où il est pompé vers le bassin.

**Tableau 24** : Composition du BFA adapté de Judd et Bullock, 2003 pour utilisation sur le bassin expérimental

Molécule	Formule chimique (numéro CAS)	Concentration
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl (7664-41-7)	1,00 g.L <sup>-1</sup>
Chlorure de potassium	KCl (7447-40-7)	1,34 g.L <sup>-1</sup>
Urée	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> (57-13-6)	7,4 g.L <sup>-1</sup>
Créatinine	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O (60-27-5)	0,9 g.L <sup>-1</sup>
Histidine	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (71-00-1)	0,605 g.L <sup>-1</sup>
Acide hippurique	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> (495-69-2)	0,855 g.L <sup>-1</sup>
Acide urique	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (69-93-2)	0,245 g.L <sup>-1</sup>
Acide citrique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (77-92-9)	0,32 g.L <sup>-1</sup>

Par ailleurs, un volume de purge est appliqué. Il est fixé à 50 L par baigneur pour les campagnes de 6 nageurs, soit un volume total de 3 m<sup>3</sup> d'eau renouvelée par jour. Ce renouvellement est effectué à intervalles réguliers (20 renouvellements de 150 L sur 24 h). Pour la campagne 3 nageurs, le renouvellement, initialement prévu à 100 L par baigneur est effectivement de 200 L par baigneur suite à un problème technique.

#### 4.2.2. Méthodes de prélèvement et d'analyse

Les différentes méthodes de prélèvement et d'analyse qui ont été utilisées au cours des campagnes sont détaillées.

##### Prélèvements dans l'eau

Les échantillons d'eau du bassin sont effectués à l'aide d'une canne de prélèvement. Le chlore dans les échantillons destinés à l'analyse des THM et de l'hydrate de chloral est immédiatement neutralisé par ajout d'une solution de thiosulfate de sodium pentahydraté à 46 g.L<sup>-1</sup>, puis ils sont acidifiés par de l'acide phosphorique et stockés à +4 °C dans des flacons pour l'analyse de l'espace de tête. Les échantillons destinés à l'analyse des HAN et HAA sont neutralisés à l'aide de la même solution que précédemment, acidifiés avec une solution de HCl à 25 %, et stockés en bouteilles ambrées

remplies sans espace de tête. Un flacon en verre ambré de 100 mL est également rempli sans espace de tête pour la réalisation des analyses de COT.

Par ailleurs, un prélèvement est également réalisé afin d'analyser le potassium présent dans l'eau, qui sert de traceur afin de surveiller la bonne injection du BFA au cours des campagnes. L'analyse est réalisée par le laboratoire INOVALYS, qui fournit également le flaconnage.

### **Prélèvements dans l'air**

Les prélèvements dans l'air pour analyse de la trichloramine sont effectués à l'aide d'un système de type pieuvre de prélèvement disposant de 6 points de collecte, située à la mi-largeur du bassin, devant les ventilateurs. Une autre ligne de prélèvement pour analyse des THM est également installée au même emplacement. Le débit de pompage pour l'analyse de la trichloramine est d'environ  $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , celui pour l'analyse des THM est d'environ  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les prélèvements pour l'analyse des THM sont réalisés sur des tubes Carbotrap® 349. Le temps de prélèvement est fixé à 1 h. Les Carbotrap® sont ensuite fermés à l'aide de bouchons à vis et stockés à température ambiante pour éviter une condensation de l'humidité qui pourrait entraîner une désorption des composés. Les prélèvements de trichloramine sont réalisés par la méthode INRS (INRS 2017) par adsorption sur un filtre en fibres de quartz imprégné d'une solution de trioxyde de diarsenic et de carbonate de sodium. La trichloramine est alors réduite en ions chlorure, qui sont récupérés par désorption des filtres dans de l'eau ultra-pure et analysés par chromatographie ionique (analyse réalisée par le laboratoire INOVALYS).

### **Analyse des SPCs par GC-MS**

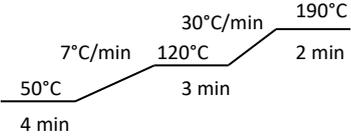
Les THM et le DCAN dans l'eau ont été analysés par la même méthode que les échantillons issus des expériences de cinétique de chloration (voir chapitre 3).

Pour l'analyse des HAA, une méthylation et une extraction des esters formés sont réalisées avant l'injection directement dans le flacon destiné à l'analyse (Cardador *et al.* 2008). 10 mL d'échantillon sont ajoutés dans un vial headspace contenant 5 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis le vial est serti. Ensuite, à l'aide d'une seringue on introduit successivement au travers du septum les solutions suivantes :

- 190  $\mu\text{L}$  d'une solution à 0,33M de TBA- $\text{HSO}_4$  (catalyseur)
- 100  $\mu\text{L}$  de pentane (phase d'extraction)
- 50  $\mu\text{L}$  de diméthylsulfate (agent méthylant)

Le flacon est ensuite vortexé pendant 3 min, ce qui est suffisant pour la réaction de méthylation et l'extraction, puis l'espace de tête (Head Space –HS) est analysé selon les conditions décrites dans le Tableau 25. L'analyse est réalisée en mode HS-Trap afin d'augmenter la sensibilité, le principe consiste à refocaliser les analytes présents dans l'espace de tête sur un piège adsorbant qui est ensuite rapidement désorbé vers la colonne.

**Tableau 25** : Paramètres d'injection pour analyse des HAA après dérivation par espace de tête (mode HS-trap)

<b>Paramètres injection mode trap</b>	Température du four	60°C		
	Temps de chauffage	35 min		
	Température de l'aiguille	110°C		
	Température ligne de transfert	110°C		
	Dry purge	5 min		
	Temps de désorption de la trap	2 min		
	Température de désorption	280°C		
<b>Paramètres GC</b>	Rampe de température			
	Pression de la colonne	35 psi		
	Type d'injection	Splitless		
<b>Paramètres MS</b>	Solvent delay	5 min		
	Full scan [50-300 amu]	5-40 min		
	Masses SIR	59, 108, 110	59, 93, 85	59, 129, 173
	Temps	5-12 min	12-15 min	15-40 min

Pour la mesure des concentrations de THM dans l'air par GC-MS, l'injecteur TDU (Thermo Desorption Unit) (Perkin Elmer) est utilisé. Des gammes d'étalonnage sont réalisées en injectant des quantités connues de THM dans un flux d'azote dirigé sur des cartouches Carbotrap®. L'influence de la vapeur d'eau sur l'adsorption est évaluée en réalisant une courbe de calibration pour laquelle le flux d'azote bulle dans 200 mL d'eau ultra-pure thermostatée à 27 °C avant d'être dopé avec les THM. Aucune influence n'est mesurée sur l'adsorption des composés. Les paramètres GC et MS sont identiques à ceux utilisés pour les mesures des THM dans l'eau. De manière analogue à l'analyse HS-Trap, les analytes désorbés des cartouches Carbotrap sont refocalisés sur un piège adsorbant interne à l'appareil avant séparation et analyse par GC-MS.

Les paramètres de l'injecteur TDU sont résumés dans le Tableau 26.

**Tableau 26** : Paramètres d'injection avec l'injecteur TDU

<b>Paramètres injection TDU</b>	Température de désorption du tube Carbotrap®	200 °C
	Durée de désorption	10 min
	Température de désorption de la trap	180 °C
	Température de refocalisation de la trap	50 °C
	Température de la ligne de transfert	200 °C

Les limites de quantification (LOQ) des différents SPCs sont indiquées dans l'annexe 2.

### 4.3. Campagnes d'essais

#### 4.3.1. Campagnes 1 et 2 : Première évaluation du bassin expérimental, validation du BFA et évaluation de la reproductibilité des campagnes

L'objectif de la première campagne, menée en 2016, est de valider les choix de composition et de flux du BFA, et plus généralement la représentativité du pilote comparé aux piscines couvertes françaises. Cette première campagne a été réalisée en configuration 6 nageurs et a consisté en une période de 24 jours de prélèvements. Cette durée a été choisie afin d'essayer d'approcher un état stationnaire du bassin en assurant au moins un renouvellement total du volume du système (réalisé en 14 jours dans le cas d'une configuration 6 nageurs). Les nageurs sont en activité 10 h par jour de 9 h à 19 h, tous les jours de la semaine. Deux prélèvements sont réalisés par jour ouvré, dans l'eau et dans l'air. Une deuxième campagne a été réalisée l'année suivante, dans les mêmes conditions, afin d'évaluer la reproductibilité des données générées sur le bassin.

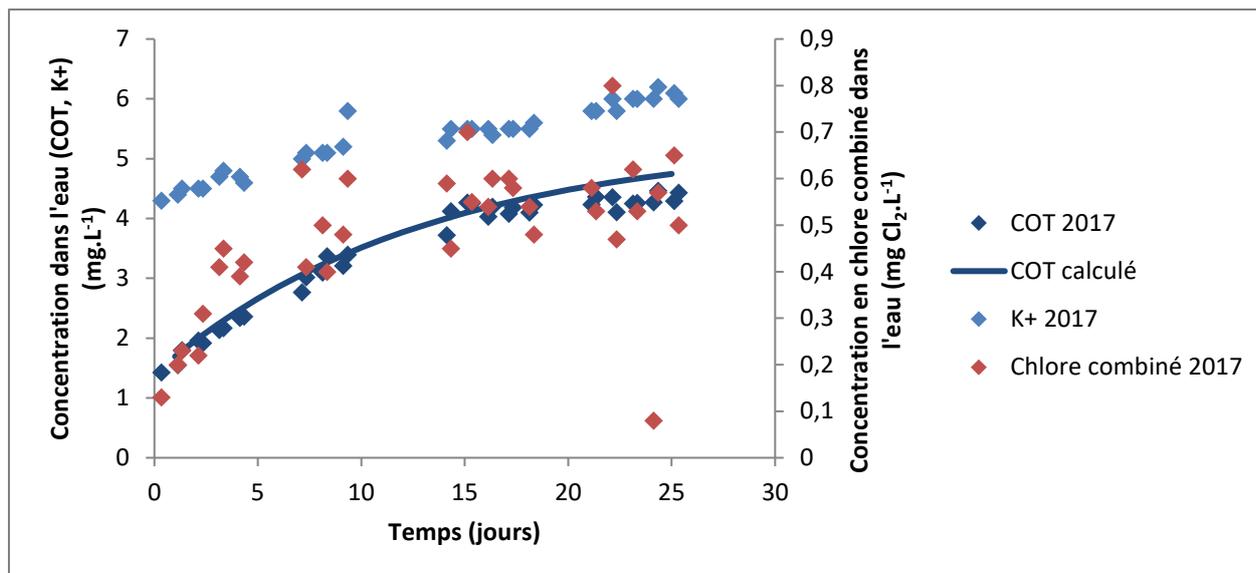
#### *Résultats et discussion*

##### **Représentativité du bassin**

##### Paramètres généraux

Le COT de l'eau d'alimentation est d'environ 1,5 mg C.L<sup>-1</sup>. En fin de campagne, il atteint une moyenne de 4,3 mg C.L<sup>-1</sup> en 2017 ; l'augmentation de COT mesurée est donc de 2,8 mg C.L<sup>-1</sup>. La valeur théorique d'augmentation du COT (si on néglige les pertes par volatilisation) est de 3,2 mg C.L<sup>-1</sup> après 25 jours de campagne. Ainsi, les pertes en carbone par volatilisation de SPCs (chloroforme par exemple) sont relativement faibles. Les paramètres régulés (température d'eau, pH, concentration en chlore libre) sont stables tout au long de la campagne. Seul le chlore libre peut dévier de la consigne pendant les premières 48 heures de campagne, le temps que la sonde de mesure soit calibrée et se stabilise.

L'évolution des concentrations en COT et potassium au cours de la campagne montre que le bassin atteint à peine l'équilibre hydraulique à l'issue des 25 jours de campagne (Figure 73).



**Figure 73** : Évolution des concentrations en COT, COT calculé, potassium et chlore combiné dans l'eau pendant la campagne 2017

Le COT mesuré dans l'eau en fin de campagne est supérieur lors de la campagne de 2017 avec une moyenne de  $4,3 \text{ mg.L}^{-1}$  contre  $2,7 \text{ mg.L}^{-1}$  pour 2016 (voir annexe 8). Cela peut être facilement expliqué par la différence de qualité d'eau d'alimentation entre les deux années : sur le réseau d'eau potable, le COT n'est pas constant au cours du temps et peut varier de  $0,5$  à  $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (ARS Loire-Atlantique 2016). En revanche, l'augmentation du COT liée à l'apport de BFA est similaire entre les deux campagnes et valide la reproductibilité de ce paramètre. Par ailleurs, la Figure 73 montre que l'évolution du COT est conforme à ce qui peut être prédit pour le bassin en l'assimilant à un réacteur CSTR, compte-tenu du fait que le COT du BFA est connu. L'augmentation du COT liée à l'apport de BFA et les pertes dues à la purge peuvent être calculées pour chaque jour, et une courbe peut ainsi être tracée, en prenant pour concentration initiale le COT de l'eau du réseau. La surestimation observée après le 20<sup>ème</sup> jour peut être expliquée par l'évaporation de l'eau qui n'a pas été prise en compte dans le modèle.

Les évolutions du COT au cours des campagnes de 2016 et 2017 sont présentées en annexe 8.

La température de l'air est globalement plus chaude en 2017 qu'en 2016 (températures moyennes de  $17,9^\circ\text{C}$  en 2016 et  $21,7^\circ\text{C}$  en 2017), avec en particulier des températures atteignant  $30^\circ\text{C}$  autour du 12<sup>ème</sup> jour de campagne de 2017 (voir annexe 8).

#### Concentration des SPC dans l'eau

Pour 5 des 7 composés analysés dans l'eau, les concentrations mesurées entre le 18<sup>ème</sup> et le 24<sup>ème</sup> jour de campagne, sont en adéquation avec celles rapportées pour les piscines couvertes françaises (Afsset 2010, Le Cossec *et al.* 2016). Il faut noter cependant que les concentrations mesurées se trouvent quasi-systématiquement dans la partie inférieure de la plage des concentrations référencées. Cela peut être expliqué par les hypothèses qui ont été posées pour la réalisation des campagnes d'essais : seule la pollution liquide d'origine humaine a été modélisée (pas de modélisation des apports en pollution particulaire), et le BFA ne contient que les principaux composants de l'urine et de la sueur. Des composants plus minoritaires, absents du BFA, pourraient avoir des contributions

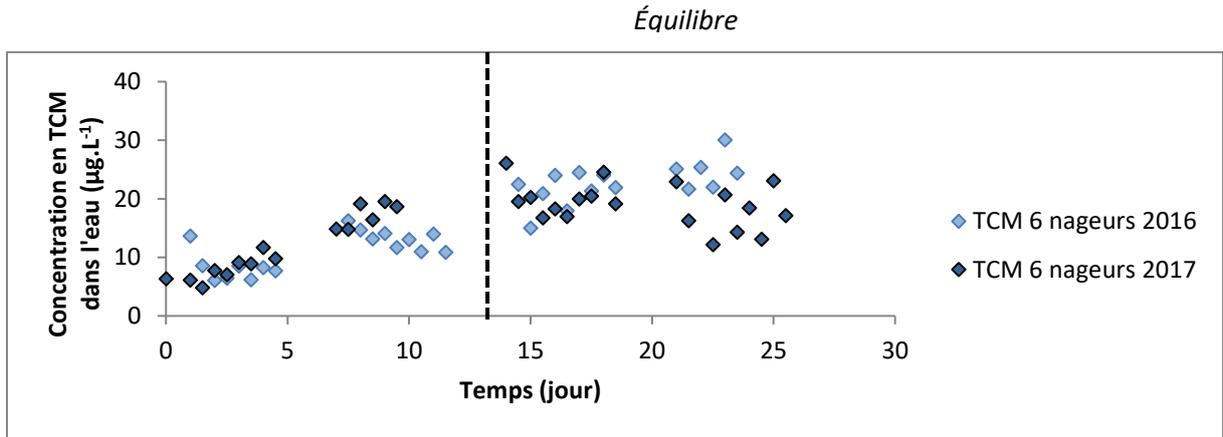
importantes pour la formation des SPCs. Les surfaces du bassin ont été méticuleusement nettoyées avant chaque campagne. Par ailleurs, comme évoqué dans le paragraphe précédent, les valeurs de chlore libre et de pH sont très stables et la régulation correctement effectuée. De plus, l'équilibre du bassin n'est pas encore atteint. Les concentrations des différents SPCs dans l'eau à la fin de l'essai sont présentées dans le Tableau 27.

**Tableau 27** : Concentrations des SPC dans l'eau du bassin expérimental en fin de campagne et valeurs rapportées pour les piscines françaises (Afsset 2010)

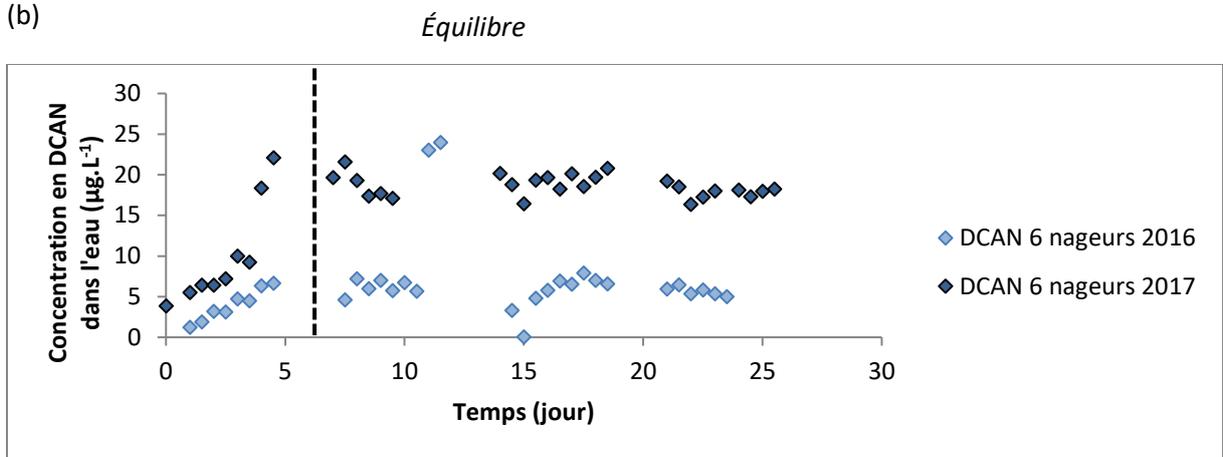
Composé	Concentration dans l'eau du bassin expérimental (2016)( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	Concentration piscines françaises ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
TCM	25	6 - 140
BDCM	1	2 - 9
DBCM	0,5	0,5 - 3
DCAN	6	2 - 120
DCAA	238	77 - 1000
TCAA	45	104 - 320
HC	122	97 - 430

Par ailleurs, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre varie selon les molécules : le DCAN, qui est formé rapidement mais également dégradé dans l'eau (voir Chapitre 3) atteint un pseudo-équilibre après 5 jours de campagne. Le TCM se stabilise après 20 jours de campagne. Sa formation est en effet beaucoup plus lente que celle du DCAN. Enfin les HAA tendent à s'accumuler dans l'eau du bassin, car ils ne sont pas volatils et ils s'hydrolysent lentement. La Figure 74 et l'annexe 8 présentent les comportements différents de ces molécules.

(a)



(b)



(c)

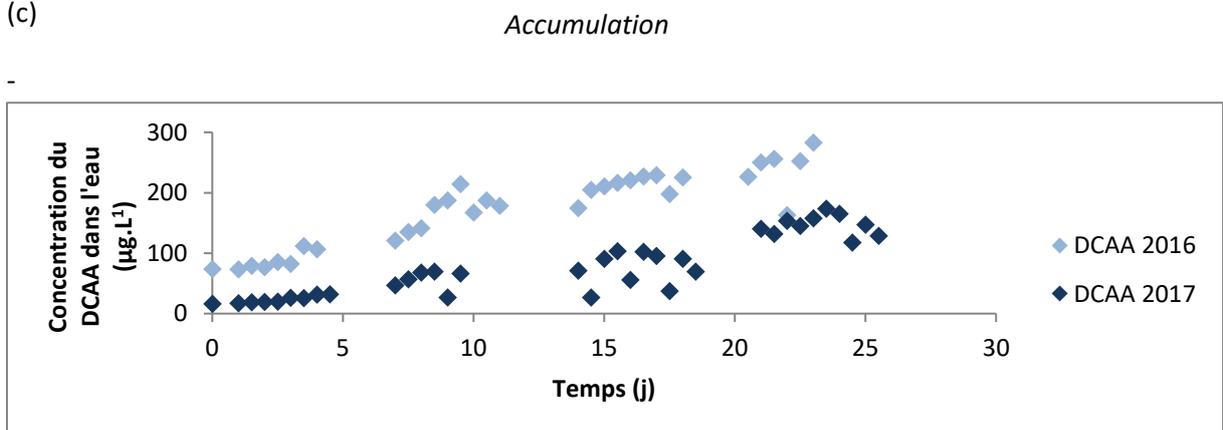
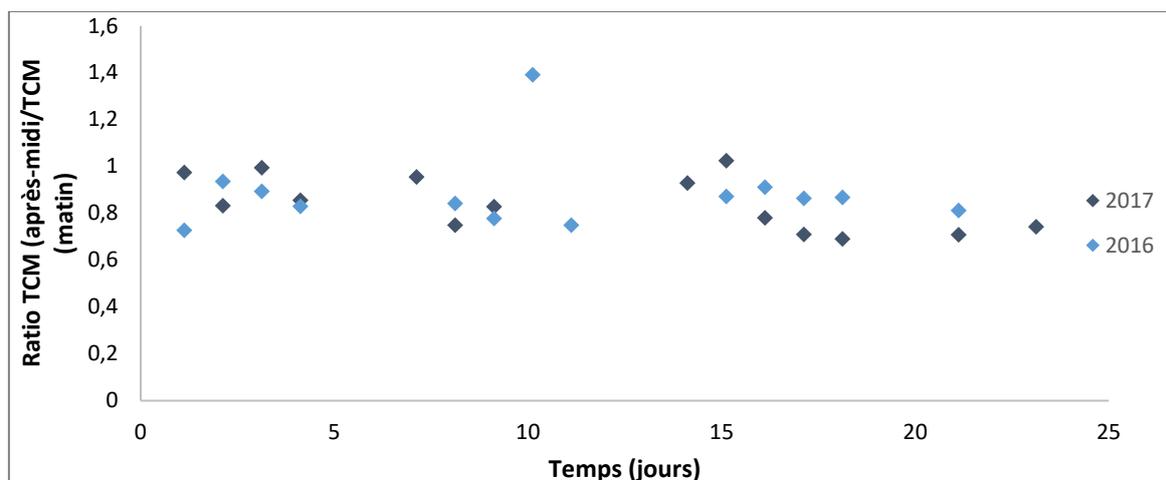


Figure 74 : Durées de mise à l'équilibre pour (a) le TCM (b) le DCAN (c) le DCAA

L'impact de l'énergie de mélange apportée par les baigneurs sur les concentrations en SPCs volatils est également observable sur le bassin expérimental. La concentration en TCM dans l'eau respecte des variations jour-nuit, à l'image de ce qui est rapporté pour les piscines réelles (Kristensen *et al.* 2010, Weng and Blatchley 2011). En effet, l'agitation de la surface de l'eau par les baigneurs favorise la volatilisation du TCM, de sorte que sa concentration dans l'eau diminue pendant la période d'occupation du bassin. A l'inverse, la nuit, la formation du TCM dans l'eau est prépondérante : le TCM

s'accumule donc dans l'eau et sa concentration augmente. La Figure 75 montre que le ratio TCM (après-midi) / TCM (matin) est quasiment constant au cours des deux campagnes menées.



**Figure 75** : Evolution du ratio de concentrations en chloroforme dans l'eau (après-midi/matin) au cours des campagnes 2016 et 2017

Concernant la reproductibilité, les résultats varient selon les familles de SPCs. La reproductibilité est excellente pour les THM, moyenne pour les HAA et l'HC, et mauvaise pour le DCAN (voir Figure 74 et annexe 8). Une partie des différences observées pourrait s'expliquer par des temps différents de chloration du bassin avant le début de l'injection du BFA et les prélèvements. En effet, des SPCs sont susceptibles de se former avant l'injection du BFA par réaction de la matière organique contenue dans l'eau d'alimentation. Les concentrations en SPCs bromés mesurées en 2016 et 2017 sont similaires (voir annexe 8).

#### Concentrations des SPCs dans l'air

Les concentrations des SPCs dans l'air sont faibles par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature. La concentration moyenne en TCM dans l'air est de  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , contre  $51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en moyenne rapportés pour les piscines parisiennes (Le Cossec *et al.* 2016). La concentration moyenne en trichloramine dans l'air n'a pu être déterminée que pour quelques points lors de la campagne de 2016. Ces faibles valeurs de concentration étaient attendues et sont dues au flux d'air imposé au-dessus du bassin ainsi qu'au caractère ouvert de celui-ci.

Lors de la campagne 2017, la concentration moyenne en trichloramine dans l'air est de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Elle est faible par rapport à la moyenne rapportée pour les piscines parisiennes ( $183 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) (Le Cossec *et al.* 2016). Seules 5% des piscines parisiennes étudiées par Le Cossec *et al.* présentent des concentrations en trichloramine dans l'air aussi faibles. L'explication est la même que pour le chloroforme.

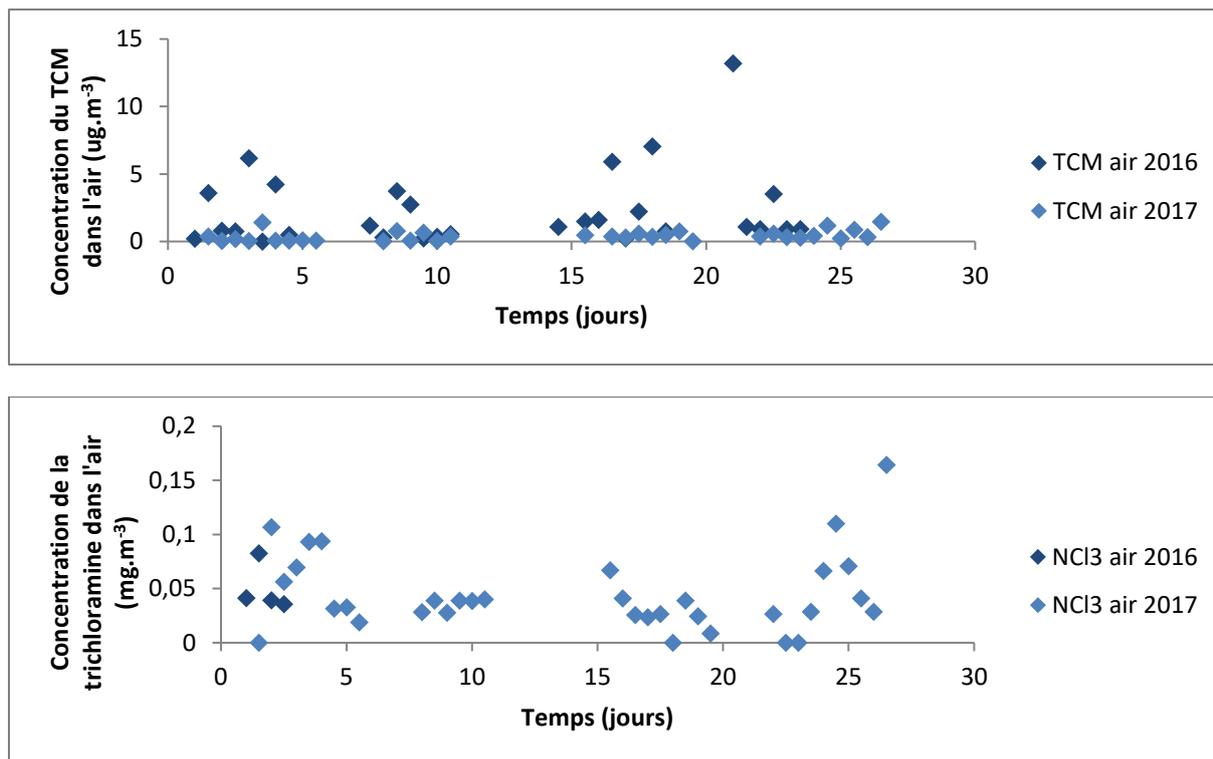


Figure 76 : Évolution du TCM et de la trichloramine dans l'air du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

#### 4.3.2. Campagne 3 : Évaluation de l'impact du nombre de baigneurs sur la formation des SPCs

L'objectif de cette troisième campagne, qui s'est déroulée entre juillet et août 2017, a été de simuler un bassin présentant une meilleure qualité d'eau et d'étudier l'impact sur les concentrations en SPCs. Ainsi, la fréquentation a été divisée par deux, et le volume de purge par baigneur a été multiplié par quatre.

##### *Matériels et méthodes*

Pour cette campagne, les débits en précurseurs ont été divisés par deux afin de simuler les fluides corporels de 3 nageurs. Par soucis de simplicité, les débits des pompes doseuses distribuant le BFA n'ont pas été changés (Annexe 7), mais la concentration des précurseurs dans le BFA a été divisée par deux par rapport au Tableau 24. De plus, les plaques circulaires mimant l'agitation de l'eau due à la nage ont été remplacées par des plaques de diamètre inférieur (50 cm contre 80 cm) dans l'objectif d'apporter la puissance mécanique moyenne équivalente à 3 nageurs.

La fréquence des prélèvements a été adaptée en fonction des résultats obtenus lors des premières campagnes. Les prélèvements ont été espacés (prélèvement une fois par jour, le matin) après la première semaine de campagne, puis à nouveau rapprochés (prélèvements deux fois par jour) en fin de campagne.

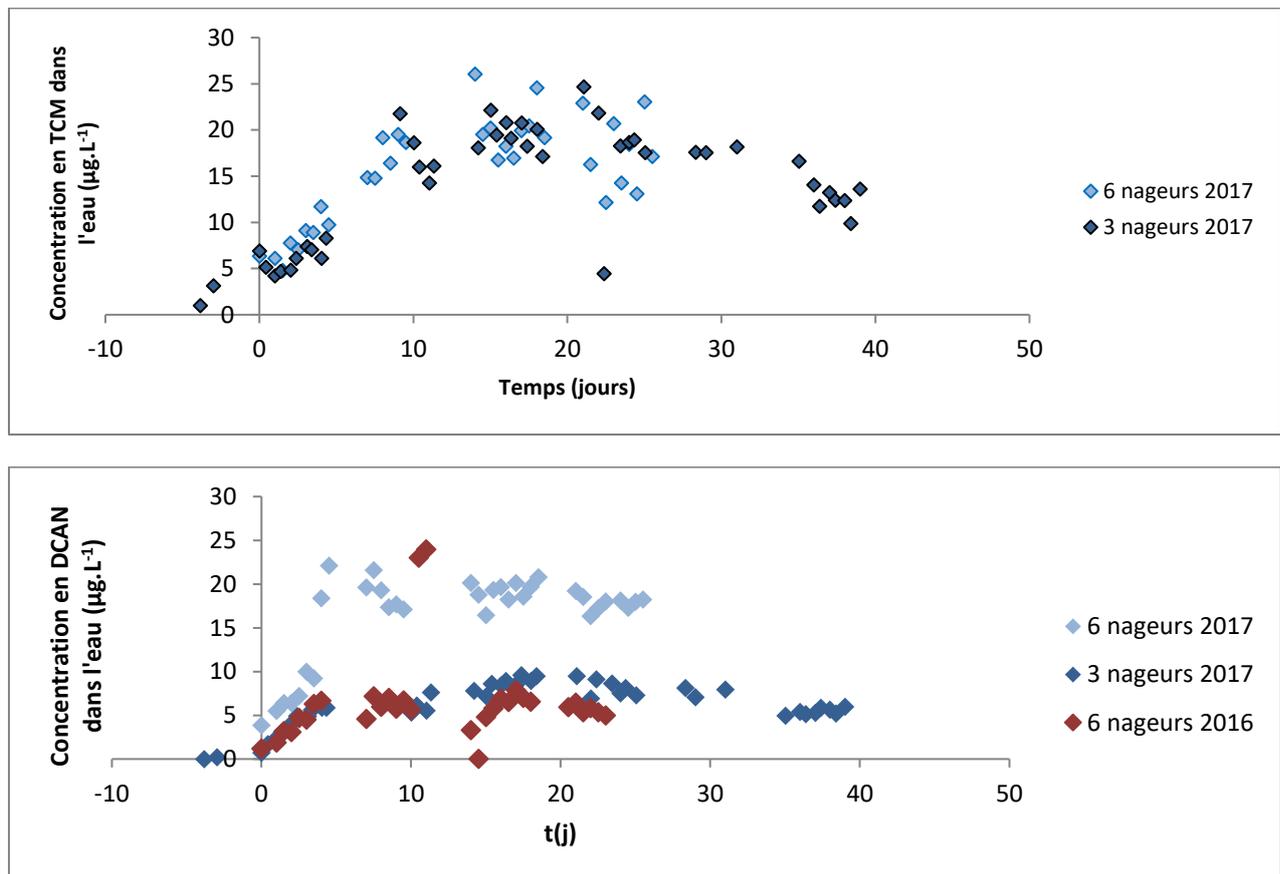
De plus, quelques prélèvements ont été effectués entre le début de la chloration du bassin et le début de l'injection de BFA. L'objectif de ces prélèvements est de déterminer quels SPCs se forment de manière significative par réaction du chlore avec les précurseurs contenus dans l'eau d'alimentation.

Par ailleurs, en fin de campagne (jours 35 à 39), le BFA a été renouvelé deux fois par jour à partir d'une solution stockée à 4 °C, à l'abri de la lumière, afin de vérifier si le BFA subit une dégradation lors de son stockage prolongé dans le local technique de la piscine.

Pour cette campagne, les analyses des THM dans l'eau, du DCAN et de l'hydrate de chloral ont été réalisées sur un appareil Agilent 7890A équipé d'un détecteur de masse 5975C et d'un passeur d'échantillon MPS2XL Gerstel. La colonne utilisée est une HP-5MS (30 m x 250 µm i.d. x 0,25 µm). Les paramètres d'acquisition et les limites de détection sont présentés dans l'annexe 9.

### Résultats et discussion

Aucune différence significative n'est observée entre le cas 3 nageurs et le cas 6 nageurs pour le TCM et l'hydrate de chloral (voir Figure 77 et annexe 10). Seul le DCAN présente des valeurs significativement différentes entre les deux campagnes de 2017. Cependant, les valeurs du DCAN obtenues pour la campagne 3 nageurs sont très proches de celles obtenues pour la campagne 6 nageurs réalisée en 2016. Ainsi, il est impossible de conclure formellement quant au comportement du DCAN avec ces données.



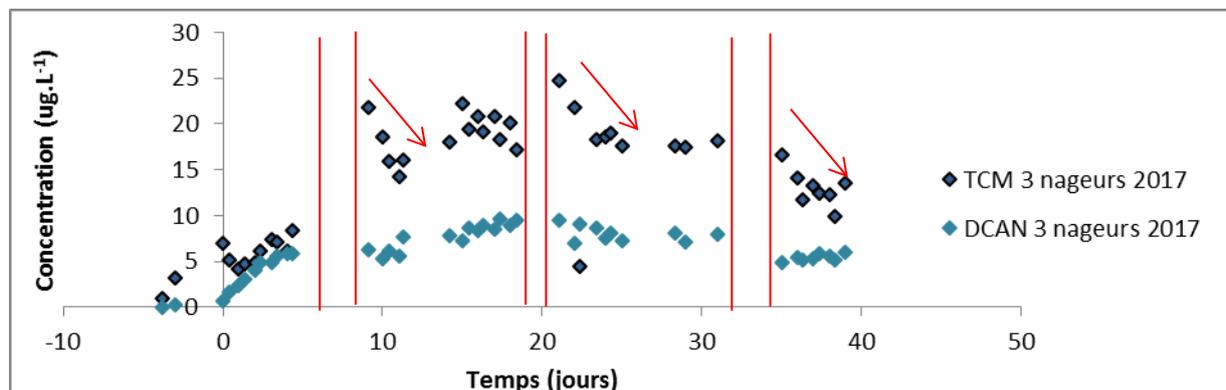
**Figure 77** : Comparaison des résultats des campagnes 3 et 6 nageurs de 2017 pour le TCM et le DCAN

Le chlore combiné diminue de manière significative avec la fréquentation : la moyenne du chlore combiné est de 0,27 mg.L<sup>-1</sup> pour la campagne 3 nageurs contre 0,47 mg.L<sup>-1</sup> pour la campagne 6 nageurs 2017 et 0,40 mg.L<sup>-1</sup> pour celle de 2016 (voir Figure 73 et annexe 8). D'une manière générale, les SPCs azotés semblent être influencés par la variation de fréquentation tandis que les SPCs carbonés

y sont insensibles. Cela peut être dû à des contributions différentes de l'eau d'alimentation (voir chapitre 3). En effet, les mesures prises avant le début de l'injection du BFA (temps négatifs sur les graphes) montrent que le chloroforme commence à se former par réaction avec ses précurseurs présents dans l'eau potable dès le début de la surchloration. En revanche, le DCAN n'est pas détecté dans les échantillons prélevés avant injection du BFA.

Le BDCM et le DBCM présentent des concentrations plus élevées lors de la campagne 3 nageurs que lors de la campagne 6 nageurs (voir annexe 9). Ces différences peuvent éventuellement s'expliquer par une différence de qualité d'eau d'appoint, qui serait plus chargée en bromure et/ou en acide hypobromeux lors de la campagne 3 nageurs. Cependant, les concentrations en ions bromures ou en acide hypobromeux n'ont pas été mesurées au cours des campagnes. Une autre explication peut également venir des volumes de purge différents utilisés lors des campagnes. Lors de la campagne 3 nageurs, le volume de purge est fixé à 200 L par baigneur soit 6 m<sup>3</sup> renouvelés par jour, contre 3 m<sup>3</sup> renouvelés lors de la campagne 6 nageurs. Les apports en brome seraient donc plus importants lors de la campagne 3 nageurs, et cette différence serait suffisante pour l'emporter sur la diminution du BDCM et du DBCM due au renouvellement.

Pendant le déroulement de la campagne, des événements ont conduit à l'arrêt du système des nageurs (pompe de BFA et système d'agitation) certains jours. Cela permet d'observer les conséquences d'un arrêt de la fréquentation sur les concentrations en SPCs (Figure 78). L'effet de l'agitation de l'eau est particulièrement visible sur le chloroforme puisque chaque redémarrage du système des nageurs s'accompagne d'un pic de concentration dans l'eau suivi d'une décroissance rapide. En effet, pendant l'arrêt des nageurs la chloration de l'eau continue à être assurée et le chloroforme continue donc à se former. En l'absence d'agitation, il s'accumule dans l'eau et les concentrations mesurées au redémarrage sont élevées, puis diminuent rapidement sous l'effet de l'agitation.



**Figure 78 :** Évolutions du chloroforme et du dichloroacétonitrile dans l'eau du bassin. Les lignes rouges déterminent les périodes d'arrêt des baigneurs. Les flèches rouges marquent la décroissance du chloroforme.

Les concentrations en DCAN dans l'eau ne semblent, au contraire, pas affectées par ces arrêts de distribution du BFA. Le DCAN est beaucoup moins volatil que le TCM. Sa constante de Henry est égale à 2,64 mol/(m<sup>3</sup>.Pa) contre 0,0027 mol/(m<sup>3</sup>.Pa) pour le TCM (Krasner and Wright 2005). Pourtant le DCAN est dégradé rapidement par hydrolyse et réaction avec le chlore (voir chapitres 1 et 3). Cela suppose soit une réaction lente du précurseur du DCAN dans le BFA, soit une contribution non négligeable de l'eau d'alimentation à la formation du DCAN.

Les prélèvements réalisés en fin de campagne, alors que le BFA est renouvelé deux fois par jour, ne font pas apparaître de concentrations en SPCs significativement différentes des autres points de la campagne. Ainsi, le stockage prolongé du BFA ne semble pas altérer son potentiel de formation des SPCs mesurés.

#### 4.4. Modélisation hydraulique du bassin

Le bassin expérimental peut être modélisé à l'aide d'un ensemble de réacteurs continus parfaitement agités. Cette hypothèse, avancée par Cloteaux *et al.* (Cloteaux *et al.* 2013), permet de calculer plus facilement les caractéristiques hydrauliques du système (temps de séjour par exemple) qu'en faisant une modélisation CFD (Computational Fluid Dynamics). Afin de réaliser la modélisation, des traçages de la distribution des temps de séjour doivent être effectués. Cependant, il est compliqué techniquement de réaliser des tracés de véritables distributions de temps de séjour, compte-tenu des débits d'alimentation à assurer ( $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  à  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) si le système est ouvert. Les traçages sont donc réalisés en circuit fermé. Cependant, un traçage a été réalisé en circuit ouvert avant le début des travaux de thèse, afin de vérifier l'accord entre les résultats en circuit ouvert, ceux en circuit fermé déconvolués par une méthode proposée par l'INRS, et les résultats de la CFD (Idlibi 2015).

##### 4.4.1. Réalisation des traçages

###### *Matériels et méthodes*

Les traçages sont réalisés à l'aide de chlorure de lithium (Sigma Aldrich, > 99 %). Une solution mère est réalisée dans une fiole jaugée de 2 L. Le chlorure de lithium est mis à sécher au moins 2 h à l'étude à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  avant d'être pesé. Compte-tenu des contraintes de la méthode analytique, la concentration cible à l'équilibre du bassin est fixée à  $2 \text{ mg Li}^+ \cdot \text{L}^{-1}$ . 500 g de chlorure de lithium sont donc pesés et dissous dans de l'eau ultra-pure, puis le volume est complété au trait de jauge.

L'injection est réalisée dans un by-pass situé sur le circuit de recirculation, après le filtre à sable.

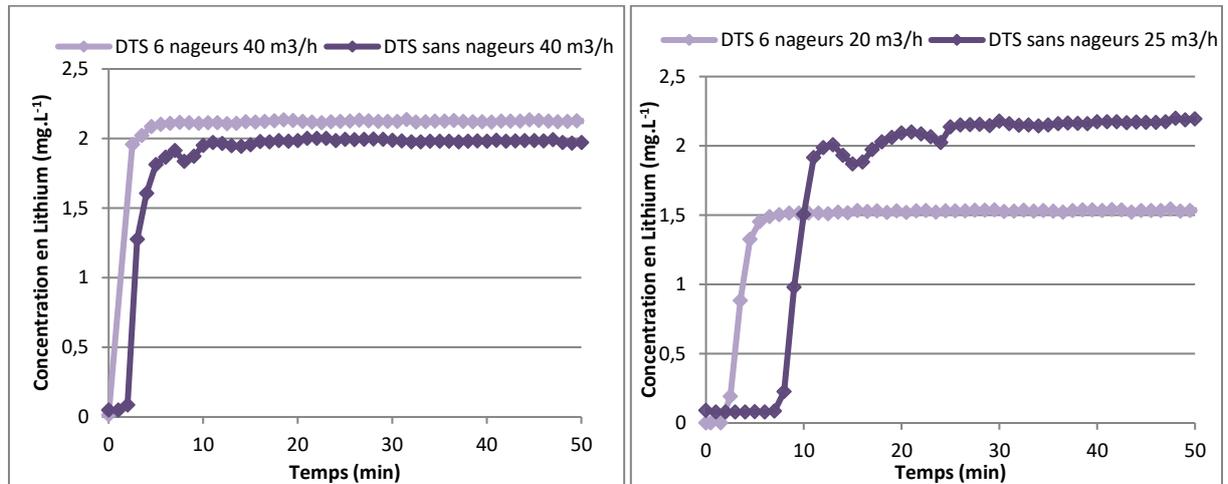
Les concentrations en  $\text{Li}^+$  sont mesurées par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) sur un appareil Varian (SpectrAA 220, Varian). Des courbes d'étalonnage sont réalisées entre  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le spectromètre est muni d'un passeur d'échantillon et est contrôlé par le logiciel SpectrAA. Pour chaque échantillon, trois réplicas de mesure sont réalisés.

Les échantillons sont prélevés manuellement au niveau de la goulotte de reprise du bassin toutes les minutes pendant les deux premières heures. Par la suite, les échantillons sont prélevés toutes les trois minutes par un passeur automatique (Cisco).

Dans le cas avec nageurs, le bassin n'est pas vidangé entre les deux expériences réalisées à des débits différents.

## Résultats et modélisation

Les résultats des traçages sont présentés dans la Figure 79.



**Figure 79** : Comparaison des expériences de traçage et de détermination de DTS réalisées avec et sans nageurs à un débit de 40 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> et à des débits de 20 et 25 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>

Lors de la réalisation de l'expérience à 20 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> avec 6 nageurs simulés, une partie de la solution n'a pas été injectée à cause d'un problème de fuite sur le by-pass, ce qui explique que la concentration finale en lithium n'est pas égale à 2 mg.L<sup>-1</sup>.

L'influence des nageurs est visible pour les deux débits. Dans les deux cas, l'équilibre est atteint plus tôt, et les ondulations de la courbe qui sont visibles juste avant le palier n'existent pas en présence de nageurs. Ces différences sont dues à l'énergie de mélange apportée par les nageurs. De plus, les ondulations sont probablement dues aux différentes entrées d'eau dans le bassin, qui sont situées à des distances différentes de la goulotte de reprise.

### 4.4.2. Modélisation

La modélisation hydraulique du bassin fermé est basée sur un premier schéma général de réacteurs parfaitement agités et de recirculation imposée (figure 82). Une quantité M est injectée à t = 0.

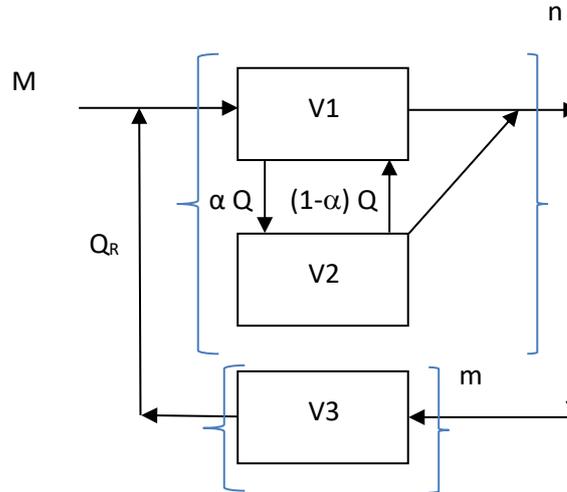


Figure 80 : Schéma de réacteurs initial utilisé pour la modélisation hydraulique

Un bilan réalisé sur les réacteurs V1, V2 et V3 donne les équations suivantes :

$$V_1 \cdot \frac{dC_1}{dt} = Q_r \cdot C_0 - (Q_r + Q) \cdot C_1 + (1 - \alpha) \cdot Q \cdot C_2 \quad \text{Équation 8}$$

$$V_2 \cdot \frac{dC_2}{dt} = -Q \cdot C_2 + Q \cdot C_1 \quad \text{Équation 9}$$

$$C_3 = \frac{\alpha \cdot Q \cdot C_2 + Q_r \cdot C_1}{\alpha \cdot Q + Q_r} \quad \text{Équation 10}$$

Où  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  sont les volumes des réacteurs parfaitement agités 1, 2 et 3 respectivement,  $Q_r$  est le débit d'alimentation du système,  $Q$  le débit d'échange entre les réacteurs 1 et 2,  $\alpha$  le taux d'échange entre ces deux réacteurs. Pour résoudre ces équations, étendues à des systèmes de  $n$  et  $m$  réacteurs, la transformée de Laplace est appliquée aux équations. Par ailleurs on pose :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q_r} \quad \tau_2 = \frac{V_2}{Q_r} \quad \tau_3 = \frac{V_3}{Q_r} \quad \beta = \frac{Q}{Q_r}$$

La solution de l'équation pour la concentration entrant dans le premier réacteur  $V_1$ , dans le domaine de Laplace s'écrit :

$$C_0(s) = \frac{1}{1 - \frac{1}{(\tau_3 \cdot s + 1)^m} \cdot \left( \frac{\frac{\tau_2}{(1 + \alpha \cdot \beta)} \cdot s + \beta}{(\tau_2 \cdot \tau_1 \cdot s^2) + ((1 + \beta)\tau_2 + \beta \cdot \tau_1) \cdot s + (1 + \alpha \cdot \beta) \cdot \beta} \right)^n} \frac{M}{Q_r}$$

Où  $M$  représente la quantité de traceur injectée. Un programme a été écrit sur le logiciel R par Dominique Wolbert afin de rechercher les paramètres optimaux d'ajustement aux résultats expérimentaux.

Les paramètres ajustés sont les suivants :  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $n$ ,  $\beta$ ,  $r_0 = M/Q_r$ . D'autres paramètres sont fixés manuellement après quelques tests préliminaires.

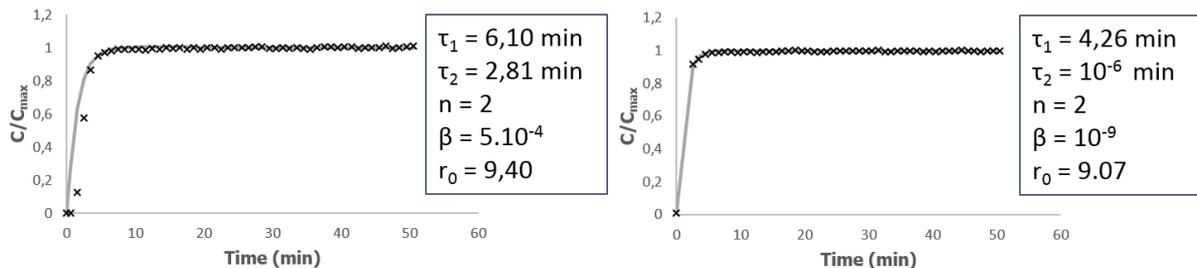
Ainsi, les valeurs suivantes sont attribuées :

$$\tau_3 = 0,001 \text{ min}$$

$$m = 10$$

$$\alpha = 0$$

Les résultats de l'ajustement des paramètres ainsi que les valeurs finales de ceux-ci sont présentés dans la Figure 81 pour le cas avec simulation des nageurs. Pour le cas sans nageurs, aucune combinaison de paramètres n'a donné de résultats satisfaisants.



**Figure 81 :** Comparaison entre les données de traçage et les valeurs de la modélisation hydraulique pour  $Q_r = 20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (gauche) et  $Q_r = 40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (droite)

Les résultats de l'ajustement sont satisfaisants. Par ailleurs, les valeurs de paramètres obtenues à  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  montrent que dans ce cas le bassin se comporte quasiment comme un réacteur parfaitement agité discontinu en présence de nageurs. On note toutefois que les valeurs de temps de séjour obtenues ne sont pas cohérentes avec le temps de séjour hydraulique global du bassin. Notre méthodologie semble présenter un biais qui n'a pas encore pu être identifié.

Pour la suite, nous avons considéré que la structure générale reste valable, nous avons conservé les proportions relatives mais imposé que la somme des volumes des  $n$  réacteurs  $V_1$  et  $V_2$  soit égale au volume physique du bassin.

La modélisation a été faite à pH et chlore libre constants. Après une phase de remplissage du bassin avec l'eau du réseau chlorée, un débit d'appoint constant en eau du réseau de  $0,125 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  a été maintenu. La présence des nageurs est modélisée par un débit de solution de BFA de  $0,6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  qui n'est alimenté que pendant 10 h par période de 24 h. Pour simuler l'incidence des nageurs sur le transfert, une constante apparente est ajoutée. Cette constante est multipliée par un facteur  $x = 2,015$  lorsque les nageurs sont présents, et elle est multipliée par un facteur  $x' = 0,275$  la nuit. Ces facteurs sont choisis de façon arbitraire, mais ils doivent être tels que :

$$x \cdot \frac{10}{24} + x' \cdot \frac{14}{24} = 1$$

Ainsi, la moyenne pondérée des deux constantes de transfert est égale à la valeur moyenne déterminée expérimentalement.

#### 4.4.3. Modèle simplifié

La modélisation hydraulique précédemment réalisée montre que le comportement du bassin est très proche de celui d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) en présence de nageurs. Dans ces conditions, un modèle plus simple est réalisé, qui consiste à simuler le bassin comme un seul RPAC. L'avantage de cette modélisation est qu'elle peut être implémentée directement sur le logiciel COPASI,

qui a été utilisé pour ajuster les constantes cinétiques. La méthode d'implémentation a été publiée par Freire (2014). Il s'agit d'ajouter des réactions d'entrée et de sortie reproduisant l'entrée et la sortie du réacteur. Ainsi, tous les réactifs sont créés par des précurseurs fictifs nommés « Inlet\_réactif » par une pseudo-réaction dont la constante de vitesse est égale à l'inverse du temps de séjour. La concentration des précurseurs fictifs est constante, égale à la concentration du précurseur dans le BFA ramenée au volume total d'eau injecté par jour. Par exemple, pour les campagnes en configuration 6 nageurs, le calcul suivant est effectué :

$$C_{Inlet\_reactif} = \frac{[Réactif]_{BFA}}{M_{Réactif}} \cdot \frac{V_{BFA,24h}}{V_{Purge,24h}}$$

Avec  $[Réactif]_{BFA}$  la concentration du réactif considéré dans le BFA ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $M_{Réactif}$  la masse molaire du réactif ( $\text{mg.mol}^{-1}$ ),  $V_{BFA,24h}$  le volume de BFA injecté en 24 h (6 L pour la configuration 6 nageurs) et  $V_{Purge,24h}$  le volume de purge sur 24 h (3006 L  $\approx$  3000 L pour la configuration 6 nageurs). Pour une configuration 6 nageurs, les concentrations d'entrée sont les suivantes :

**Tableau 28** : Calcul des concentrations des précurseurs fictifs pour l'implémentation d'un modèle de réacteur CSTR sur COPASI

Réactif	$[Réactif]_{BFA}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$M_{Réactif}$ ( $\text{mg.mol}^{-1}$ )	$C_{Inlet,réactif}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
Urée	7400	60060	$2,46.10^{-4}$
Créatinine	900	113120	$1,59.10^{-5}$
Histidine	605	155154	$7,80.10^{-6}$
acide urique	245	168110	$2,91.10^{-6}$
acide hippurique	855	179170	$9,54.10^{-6}$
acide citrique	320	192124	$3,33.10^{-6}$
ammonium chloride	1000	53491	$3,74.10^{-5}$
KCl	1340	74551	$3,59.10^{-5}$

De même, toutes les molécules présentes dans le réacteur (réactifs et produits) sont consommées par une pseudo-réaction dont la constante de vitesse est égale à l'inverse du temps de séjour.

#### 4.5. Transfert eau-air des sous-produits volatils

Afin de prendre en compte les pertes dues à la volatilisation pour les sous-produits, un coefficient de transfert de masse doit être calculé pour chacun d'eux. Ce calcul a été réalisé et publié pour les THM et la trichloramine (Schmalz *et al.* 2011, Lourencetti *et al.* 2012, Gérardin *et al.* 2015, Peng *et al.* 2016).

En première approximation, le modèle de la double couche peut être utilisé. Le coefficient de transfert de masse de l'espèce  $i$ ,  $K_{i,a-w}$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ), est alors donné par l'équation :

$$\frac{1}{K_{i,a-w}} = \frac{1}{k_{i,w}} + \frac{1}{H_c k_{i,a}} \quad \text{Équation 11}$$

Avec  $k_{i,w}$  : coefficient de transfert dans l'eau ( $m.s^{-1}$ ),  $k_{i,a}$  : coefficient de transfert dans l'air ( $m.s^{-1}$ ),  $H_c$  constante de Henry adimensionnée.

Pour les composés volatils, la constante de Henry est très élevée. Ainsi l'équation 11 peut se simplifier :

$$\frac{1}{K_{i,a-w}} = \frac{1}{k_{i,w}} \quad \text{Équation 12}$$

Plusieurs modèles ont été proposés pour le calcul de  $k_{i,w}$  et  $k_{i,a}$ . En effet, les conditions d'écoulement influencent cette variable. Ainsi, deux cas seront distingués pour réaliser ce calcul : i) le cas sans nageur où la surface du bassin est peu agitée et les écoulements lents, et ii) le cas avec nageurs où la surface de l'eau est plus agitée et le mélange dans le bassin important. Les modèles présentés ci-après rendent compte ainsi de différents exemples de calcul des constantes de transfert.

#### *Modèle de Guo et Roache (2003) : surface plane*

Guo et Roache (2003) proposent un modèle permettant de calculer le transfert de masse dans le cas d'une surface plane et peu agitée. Dans ce cas, le transfert est gouverné par la diffusion dans l'eau. Ainsi, Guo et Roache proposent de calculer la valeur de  $k_{i,w}$  (en  $m.h^{-1}$ ) et utilisant  $O_2$  comme référence. Ainsi :

$$k_{i,w} = k_{O_2,w} \sqrt{\frac{D_{i,w}}{D_{O_2,w}}} = 2,99 \sqrt{D_{i,w}} \quad \text{Équation 13}$$

Où  $D_{i,w}$  est le coefficient de diffusion de  $i$  dans l'eau, en  $m^2.h^{-1}$ . Pour la détermination de  $k_{i,a}$ , ces auteurs prennent en compte la contribution de l'écoulement via le nombre de Sherwood ( $S_h$ ), qui traduit le rapport entre le transfert de masse par convection et le transfert de masse par diffusion et peut être calculé à partir du nombre de Schmidt et du nombre de Reynolds.

$$k_{i,a} = \frac{S_h D_{i,a}}{L} \quad \text{Équation 14}$$

Où  $L$  est une longueur caractéristique de l'écoulement et  $D_{i,a}$  le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'air.

Pour le chloroforme, il est possible de prévoir un coefficient de diffusion dans l'eau de  $1,08.10^{-9} m^2.s^{-1}$  (Hayduk and Laudie 1974) et un coefficient de diffusion dans l'air de  $9,11.10^{-6} m^2.h^{-1}$  (Fuller *et al.* 1966). Ainsi, la valeur de  $k_{TCM,w}$  prédite par le modèle de Guo et Roache est de  $1,64.10^{-6} m.s^{-1}$ . Cette valeur est proche de celle qu'ils mesurent expérimentalement ( $1,59.10^{-6} m.s^{-1}$ ) en réalisant des expériences dans des enceintes de 50 L avec différentes vitesses d'air ( $0,126$  et  $0,216 m.s^{-1}$ ) (Guo and Roache 2003).

## Modèle de Lourencetti et al. (2012) : prise en compte des écoulements dans l'eau et l'air

Lourencetti et al. (2012) proposent un modèle proche du modèle de Higbie pour estimer la concentration des THM dans l'air des piscines couvertes. Le calcul de  $k_{i,w}$  est réalisé en prenant en compte la turbulence de l'écoulement. Pour cela, il faut connaître le nombre de Schmidt du composé, qui traduit le ratio entre diffusion et turbulence dans l'écoulement, et utiliser  $\text{CO}_2$  comme référence (modèle de Deacon). L'équation est la suivante :

$$k_{i,w} = k_{\text{CO}_2,w} \left( \frac{S_{i,w}}{600} \right)^{-0,5} \quad \text{Équation 15}$$

$k_{\text{CO}_2,w}$  est le coefficient de transfert du  $\text{CO}_2$  dans l'eau, égal à  $0,65 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$  pour des vitesses d'air inférieures à  $3,6 \text{ m.s}^{-1}$ , à  $20^\circ\text{C}$  et avec un nombre de Schmidt égal à 600 pour le  $\text{CO}_2$  (Livingstone and Imboden 1993).  $S_{i,w}$  est le nombre de Schmidt du composé. Il peut être calculé par la formule suivante :

$$S_{i,w} = \frac{v_{\text{water}}}{D_{i,w}} \quad \text{Équation 16}$$

Avec  $D_{i,w}$  coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans l'eau ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $v_{\text{water}}$  la viscosité cinématique de l'eau ( $v_{\text{water}} = 8,93 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Lourencetti et al. estiment la valeur de  $D_{i,w}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à partir de la régression proposée par Schwarzenbach et al (2003) avec la formule  $D_{i,w} = \frac{2,7 \cdot 10^{-4}}{M_i^{0,71}}$  (Schwarzenbach et al. 2003).

Pour la détermination de  $k_{i,a}$ , Lourencetti et al. utilisent l'eau comme espèce de référence. Ainsi,  $k_{i,a}$  est donné par la formule :

$$k_{i,a} = k_{\text{eau},a} \left( \frac{D_{i,a}}{D_{\text{eau},a}} \right)^{0,67} \quad \text{Équation 17}$$

Le coefficient de diffusion dans l'air de l'espèce  $i$  ( $D_{i,a}$ ) est également estimé par rapport à celui de l'eau en utilisant le rapport des masses molaires selon la formule :

$$\left( \frac{D_{i,a}}{D_{\text{eau},a}} \right) = \left( \frac{PM_i}{PM_{\text{eau}}} \right)^{-0,5} \quad \text{Équation 18}$$

Avec ces formules, Lourencetti et al. calculent un coefficient de transfert  $K_{\text{TCM},a-w}$  de  $5,19 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ .

### Modèle de Southworth (1979) : forts écoulements

Enfin, Southworth (1979) propose un modèle s'appliquant aux écoulements de rivières, pour lesquelles les vitesses d'écoulement sont élevées. Les expressions de  $k_{i,w}$  et  $k_{i,a}$  (en  $m.s^{-1}$ ) sont les suivantes :

$$k_{i,w} = 6,53 \cdot 10^{-5} \frac{V_{curr}^{0,969}}{Z^{0,673}} \sqrt{\frac{32}{M_i}} \quad \text{Équation 19}$$

$$k_{i,a} = 3,16 \cdot 10^{-3} (V_{wind} + V_{curr}) \sqrt{\frac{18}{M_i}} \quad \text{Équation 20}$$

Avec  $V_{curr}$  ( $m.s^{-1}$ ) la vitesse moyenne du courant dans l'eau,  $V_{wind}$  ( $m.s^{-1}$ ) la vitesse du vent,  $Z$  (m) la profondeur de l'eau,  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$  considérée.

### Modèle de Gérardin et al. (2015) : distinction de deux régimes pour une piscine couverte

Gérardin et al. (2015) ont développé un modèle prédictif de la concentration de trichloramine dans l'eau et dans l'air des piscines couvertes. Ils proposent de modéliser le transfert liquide-gaz en distinguant le cas de la piscine occupée et celui de la piscine vide.

Dans le cas de la piscine vide, les modèles choisis pour calculer  $k_{i,w}$  et  $k_{i,a}$  sont semblables à ceux proposés par Lourencetti et al. Cependant, c'est l'eau qui est utilisée comme référence pour les deux calculs. Les formules suivantes sont proposées :

$$k_{i,w,vide} = k_{eau,a} \left( \frac{D_{i,w}}{D_{a,eau}} \right)^{0,5} = 6,9 \cdot 10^{-4} S_{i,w}^{-0,5} \quad \text{Équation 21}$$

$$k_{i,a,vide} = k_{eau,a} \left( \frac{D_{i,a}}{D_{eau,a}} \right)^{0,5} = 0,725 \sqrt{D_{i,a}} \quad \text{Équation 22}$$

Dans le cas d'une piscine fréquentée, le modèle de Cussler (1997), basé sur des bilans de matière à l'échelle mésoscopique, est utilisé pour le calcul de  $k_{i,a}$  (Cussler 1997). On a ainsi :

$$k_{i,a,occupée} = 0,646 (Re)^{0,5} (S_{i,a})^{1/3} \left( \frac{D_{i,a}}{L} \right) \quad \text{Équation 23}$$

Où  $Re$  est le nombre de Reynolds de l'écoulement,  $S_{i,a}$  le nombre de Schmidt dans la phase gaz et  $L$  la longueur du bassin. Cette formule n'est valable qu'en régime laminaire, donc pour des nombres de Reynolds inférieurs à  $3 \cdot 10^5$ .  $k_{i,w}$  est calculé à partir d'un modèle de turbulence (Lamont and Scott 1970). La constante ainsi déterminée est fonction de la puissance dissipée par les baigneurs par kilogramme d'eau,  $E$  ( $W.kg^{-1}$ ) :

$$k_{i,w,occupée} = 0,4 (S_{i,w})^{-0,5} \left( \frac{E \mu_w}{\rho_w} \right)^{1/4} \quad \text{Équation 24}$$

Où  $\mu_w$  est la viscosité dynamique de l'eau ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et  $\rho_w$  la densité de l'eau ( $\text{kg.m}^{-3}$ ). Par ailleurs :

$$E = \frac{\omega_b}{\rho_w V_e} \quad \text{Équation 25}$$

Où  $\omega_b$  (W) est la puissance moyenne dissipée par les baigneurs, et  $V_e$  le volume dans lequel l'énergie du baigneur est dissipée.

Pour prendre en compte la contribution des régimes vide et occupé, les expressions sont pondérées par le taux d'occupation du bassin  $f_u$ , égal au nombre de baigneurs par unité de surface du bassin divisé par le nombre de baigneurs maximum autorisé par unité de surface (ce nombre maximum est égal à  $1 \text{ m}^{-2}$  d'après la réglementation française pour les piscines couvertes).

Finalement :

$$k_{i,w} = [6,9 \cdot 10^{-4}(1 - f_u) + 0,4 \left(\frac{E\mu_w}{\rho_w}\right)^{1/4} f_u] S_{i,w}^{-0,5} \quad \text{Équation 26}$$

$$k_{i,a} = 0,725\sqrt{D_{i,a}}(1 - f_u) + 0,646(Re)^{0,5} (S_{i,a})^{1/3} \left(\frac{D_{i,a}}{L}\right) f_u \quad \text{Équation 27}$$

A partir de la valeur du coefficient de transfert de masse  $K_{i,a-w}$  il est possible de calculer le taux d'émission de l'espèce  $i$  ( $R_i$ ), par la formule :

$$R_i = SK_{i,a-w}(C_{i,L} - H_C C_{i,G}) \quad \text{Équation 28}$$

Où  $S$  est la surface de la source (donc la surface du bassin ici),  $C_{i,L}$  la concentration de l'espèce  $i$  dans l'eau,  $C_{i,G}$  sa concentration dans l'air, et  $H_C$  la constante de Henry adimensionnée. Gérardin *et al.* appliquent un coefficient correctif à la valeur de la surface du bassin en cas de fréquentation pour tenir compte de l'agitation, des éclaboussures et des surfaces humides supplémentaires occasionnées en présence de public. Ce coefficient n'est pas appliqué ici avec le modèle simple, compte tenu de l'absence d'éclaboussures et de surfaces humides supplémentaires.

Compte-tenu des faibles concentrations de chloroforme mesurées dans l'air, on supposera  $C_{TCM,G} = 0$ . La constante de volatilisation déterminée pour le modèle est donc égale à :

$$k_{TCM,vol} = \frac{SK_{i,w}}{V_{bassin}} \quad \text{Équation 29}$$

Le Tableau 29 résume les constantes de volatilisation calculées pour le chloroforme à partir des modèles présentés ci-dessus. Les valeurs numériques suivantes sont retenues pour notre cas :  $S = 32 \text{ m}^2$  ;  $V_{bassin} = 40 \text{ m}^3$  ;  $V_{curr} = 2 \text{ m.s}^{-1}$  (Truijens and Toussaint 2005) ;  $Z = 1,3 \text{ m}$  ;  $E = 46,15 \text{ W.kg}^{-1}$  ;  $\mu_w = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ;  $R_e = 90900$

**Tableau 29** : Constantes de transfert de masse pour le chloroforme calculées à partir de différents modèles

Modèle	$k_{TCM,w} = K_{TCM,a-w} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$k_{TCM,vol} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Guo et Roache (2003)	$1,64.10^{-6}$	$1,31.10^{-6}$
Lourencetti (2012)	$5,19.10^{-6}$	$4,15.10^{-6}$
Southworth (1979)	$5,55.10^{-5}$	$4,44.10^{-5}$
Gérardin (2015) $f_u = 0$ (nuit)	$2,06.10^{-5}$	$1,65.10^{-5}$
Gérardin (2015) $f_u = 0,188$ (jour)	$1,32.10^{-4}$	$1,06.10^{-4}$

Les constantes calculées avec les modèles de Guo et Roache et Lourencetti sont relativement proches, et semblent correspondre à la configuration en l'absence de nageurs. En revanche, la constante calculée par le modèle de Southworth est 10 fois plus élevée. Elle correspond à la configuration de la piscine en présence de nageurs. Les constantes calculées par le modèle de Gérardin sont cohérentes avec la valeur proposée par Southworth.

Les constantes sont également calculées pour le dichloroacétonitrile à partir de ces modèles. Cette molécule étant beaucoup moins volatile que le chloroforme ( $H_c = 1,52.10^{-4}$ ), la constante de transfert de masse dans l'air  $k_{DCAN,a}$  n'est pas négligée dans le calcul de  $K_{DCAN,a-w}$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 30, avec  $H_{c, DCAN} = 1,52.10^{-4}$

**Tableau 30** : Constantes de transfert de masse pour le dichloroacétonitrile calculées à partir de différents modèles

Modèle	$k_{DCAN,w} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$k_{DCAN,a} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$K_{DCAN,a-w} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$k_{DCAN,vol} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Guo et Roache (2003)	$1,54.10^{-6}$	$2,84.10^{-3}$	$3,37.10^{-7}$	$2,69.10^{-7}$
Lourencetti (2012)	$5,19.10^{-6}$	0,382	$4,79.10^{-6}$	$3,83.10^{-6}$
Southworth (1979)	$5,78.10^{-5}$	$5,11.10^{-3}$	$7,66.10^{-7}$	$6,12.10^{-7}$
Gérardin (2015) $f_u = 0$ (nuit)	$2,26.10^{-5}$	$2,19.10^{-3}$	$3,27.10^{-7}$	$2,62.10^{-7}$
Gérardin (2015) $f_u = 0,188$ (jour)	$2,22.10^{-4}$	$2,30.10^{-3}$	$3,48.10^{-7}$	$2,79.10^{-7}$

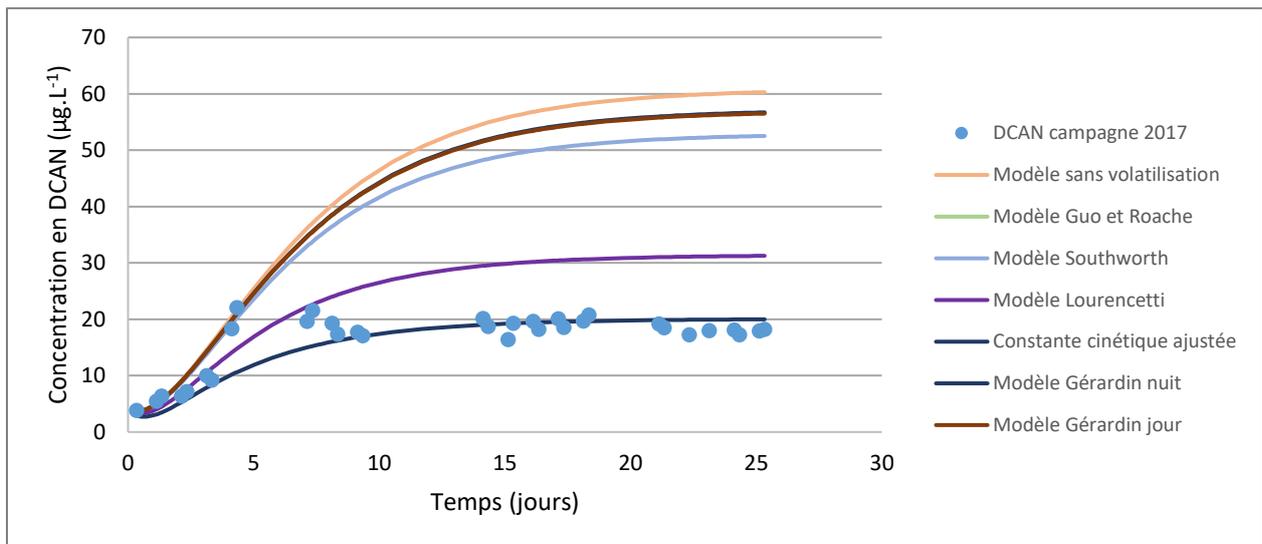
Les valeurs obtenues sont relativement proches, sauf pour le modèle de Lourencetti *et al.* dont la constante est plus élevée que pour les autres modèles. Il est remarquable que les constantes obtenues par le modèle de Gérardin pour la présence et l'absence de nageurs sont très proches. Ainsi il est probable que l'effet de l'agitation de l'eau due aux baigneurs sur la concentration en dichloroacétonitrile dans le bassin prédite par ce modèle soit très faible.

## 4.6. Validations des modèles

### 4.6.1. Modèle de réacteur simplifié

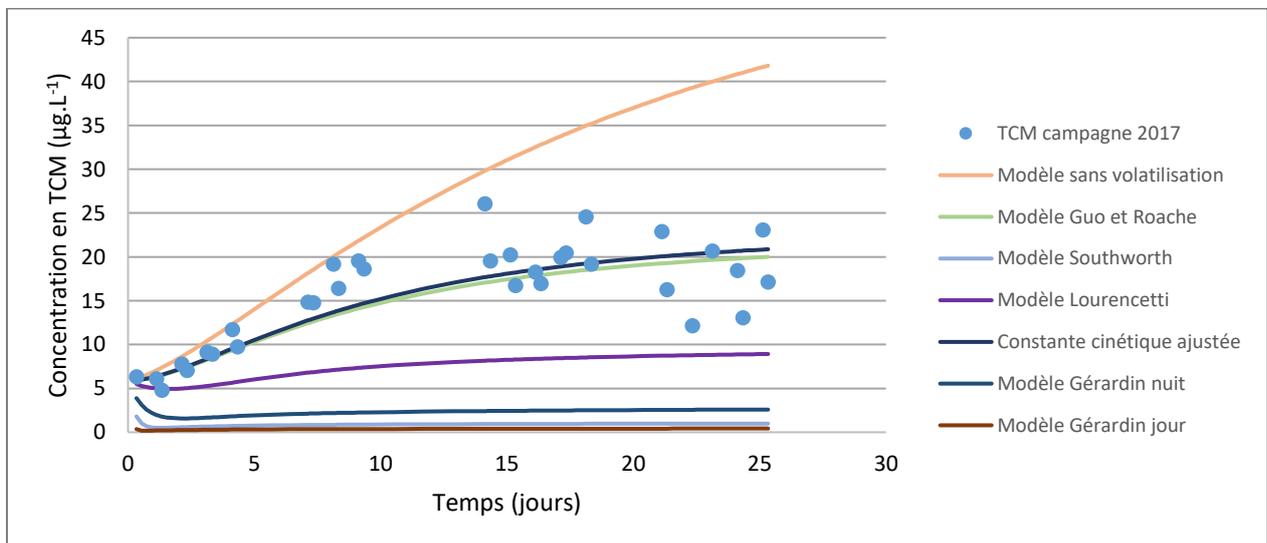
Dans un premier temps, le modèle hydraulique simplifié implémenté sur COPASI est utilisé.

La Figure 82 présente l'adéquation entre les données expérimentales et le modèle de prédiction complété par les différents modèles de volatilisation pour le dichloroacétonitrile. Dans tous les cas, la concentration prédite en dichloroacétonitrile est plus élevée que la concentration mesurée. Il est cependant remarquable que le modèle de Lourencetti donne des résultats proches de la réalité. Par ailleurs, l'effet de la volatilisation modélisée par Guo et Roache est très faible.



**Figure 82 :** Adéquation entre les données expérimentales et le modèle de prédiction, pour différentes constantes de volatilisation. La constante cinétique pour la réaction  $DCAN \rightarrow DCAN(\text{air})$ , déterminée par ajustement avec les données expérimentales, est égale à  $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Le même tracé est réalisé dans le cas du chloroforme. Les résultats sont présentés sur la Figure 83.



**Figure 83 :** Adéquation entre les données expérimentales et le modèle de prédiction, pour différentes constantes de volatilisation. La constante cinétique pour la réaction  $TCM \rightarrow TCM(\text{air})$ , déterminée par ajustement avec les données expérimentales, est égale à  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

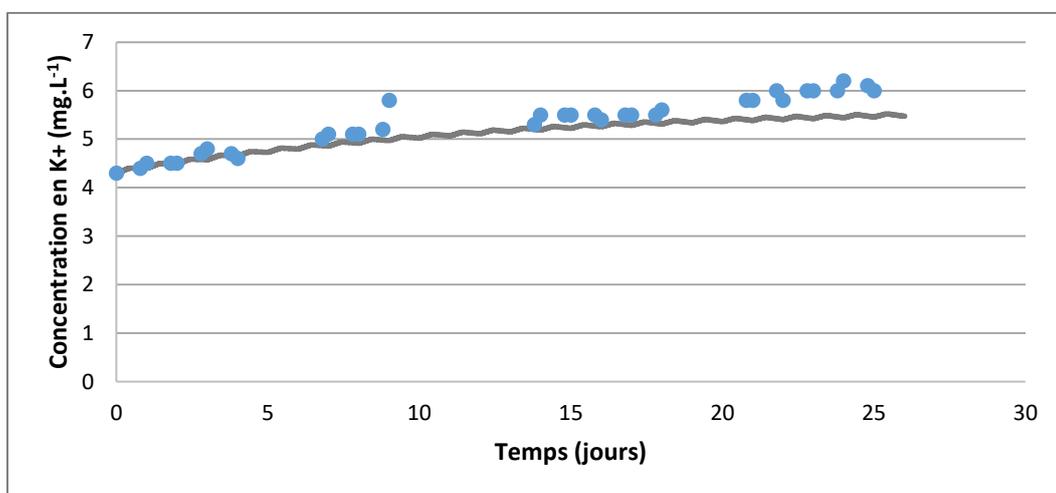
Dans ce cas, le modèle de Guo et Roache donne un résultat très proche de celui obtenu par ajustement de la constante. Celle-ci est plus faible que la constante obtenue pour la volatilisation du dichloroacétonitrile, ce qui est incohérent compte-tenu des volatilités relatives des deux composés. L'hypothèse la plus probable est que la concentration en chloroforme est sous-estimée, car seule la

contribution du BFA est prise en compte ici. Or, l'eau d'appoint a une contribution non négligeable à la formation de chloroforme (voir chapitre 3).

#### 4.6.2. Modèle de réacteur complexe

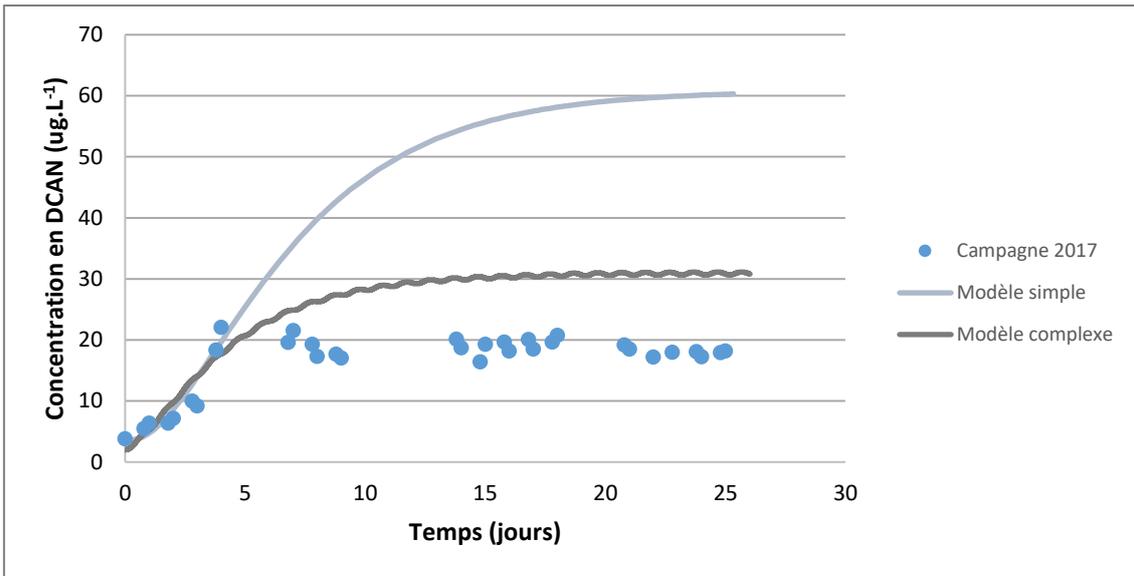
Les constantes cinétiques ont dans un second temps été couplées avec le modèle hydraulique développé sur la base des traçages et présenté dans le paragraphe 4.4.2. Le programme NEOSIM, développé par Dominique Wolbert, a été utilisé pour réaliser ce couplage. Avec ce programme, il est également possible de simuler les alternances de régime jour/nuit (voir paragraphe 4.4.2.)

La Figure 84 présente la simulation de l'augmentation de la concentration en  $K^+$  dans l'eau du bassin pendant une campagne 6 nageurs. Le potassium est un traceur de la phase liquide. Les données sont en accord avec les résultats expérimentaux, bien qu'un écart soit observé en fin de campagne. Un effet de concentration induit par une évaporation de l'eau, l'essai ayant eu lieu en juin 2017, pourrait être à considérer.



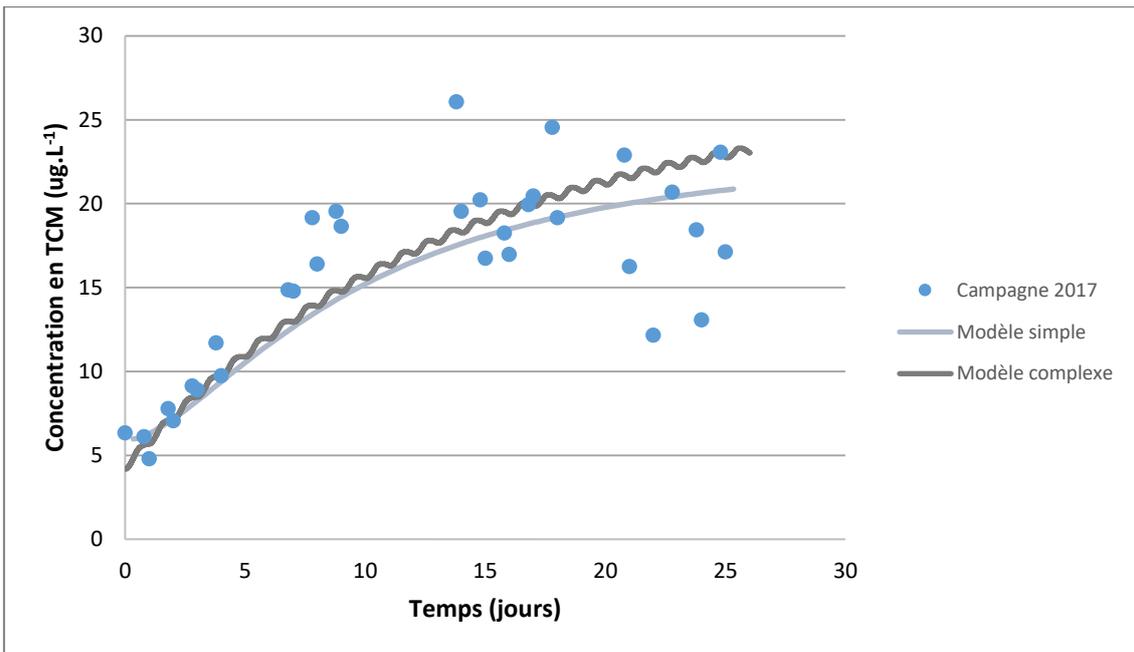
**Figure 84** : Simulation de l'évolution de la concentration en potassium dans l'eau du bassin pendant une campagne en configuration 6 nageurs, et comparaison par rapport aux résultats de la campagne 2017

La Figure 85 présente l'évolution de la concentration en dichloroacétonitrile prévue selon le modèle complexe, en comparaison avec les données expérimentales de la campagne 2017. Compte-tenu de la faible volatilité du composé, aucune constante de transfert n'a été ajoutée pour ce modèle à ce stade. L'adéquation avec les données expérimentales est satisfaisante, bien que la concentration finale soit légèrement surestimée, ce qui peut être dû à l'absence de modèle de transfert. Il est également remarquable que le modèle complexe prévoit une concentration finale significativement plus faible que le modèle simple. L'hydraulicité a donc une influence importante sur la dégradation du DCAN dans la piscine.



**Figure 85** : Simulation de l'évolution de la concentration en dichloroacétonitrile dans l'eau du bassin pendant une campagne en configuration 6 nageurs, et comparaison par rapport aux résultats de la campagne 2017

La Figure 86 présente la validation du modèle pour le chloroforme. La constante de transfert utilisée est celle qui a été ajustée sur le modèle simple.



**Figure 86** : Simulation de l'évolution de la concentration en chloroforme dans l'eau du bassin pendant une campagne en configuration 6 nageurs, et comparaison par rapport aux résultats de la campagne 2017

L'adéquation avec les données expérimentales est bonne. Les résultats du modèle simple et du modèle complexe sont globalement proches, mais le modèle simple ne permet pas de reproduire l'alternance jour/nuit et la modification de transfert eau-air due à la présence des baigneurs. La simulation prévoit bien une augmentation de la concentration en chloroforme pendant la nuit. En présence de nageurs cependant, la décroissance est très peu marquée. Cela est probablement dû au fait que la constante de transfert est faible. Cette constante permet néanmoins d'obtenir une bonne prédiction de la concentration à l'équilibre. Pour pouvoir utiliser des constantes de transfert plus

élevées et mieux modéliser les variations jour/nuit, il serait nécessaire de prendre en compte l'apport en chloroforme dû à la chloration de l'eau d'alimentation.

#### 4.7. Conclusion

Le bassin expérimental présente une qualité d'eau représentative des piscines couvertes françaises. Par ailleurs, il permet la réalisation des essais en conditions contrôlées. Les différentes campagnes montrent l'impact fort de l'agitation de la surface de l'eau liée à l'activité des nageurs sur les variations de concentrations en SPCs volatils. Ainsi un système mécanique simulant les baigneurs semble indispensable pour reproduire des variations de fréquentation de manière réaliste.

Des résultats significatifs concernant la qualité d'air n'ont pas pu être obtenus, car la semi-ouverture du hall réduit les concentrations des SPCs volatils à la limite de détection analytique. De plus, la température de l'air est soumise aux variations climatiques, ce qui peut affecter les transferts liquide-gaz de manière significative et non contrôlée. Afin de pouvoir étudier la qualité de l'air du bassin, des travaux de fermeture et d'isolation du hall sont en cours. A l'avenir, le temps de chloration de l'eau d'alimentation avant injection du BFA dans le bassin expérimental devra également être fixé, afin d'améliorer la reproductibilité des expériences compte tenu de la contribution de l'eau d'appoint à la formation de SPCs.

La modélisation hydraulique du bassin a mis en évidence la forte influence des baigneurs sur le mélange dans le bassin. En présence de nageurs, le comportement hydraulique est semblable à celui d'un CSTR. En l'absence de nageurs cependant, l'hydraulique du bassin est plus complexe et n'a pas pu être modélisée de façon satisfaisante.

Les évolutions des concentrations du chloroforme et du dichloroacétonitrile ont été modélisées. Deux modèles ont été étudiés : un modèle simple de CSTR sans alternance jour/nuit et un modèle plus complexe impliquant plusieurs CSTR qui a été calibré sur les traçages du bassin. Les résultats du modèle simple sont peu éloignés de ceux du modèle complexe. Il peut donc être utilisé pour donner rapidement un ordre de grandeur des concentrations en SPCs dans le bassin, car il est facile à implémenter. En revanche, il ne permet pas d'étudier l'effet jour/nuit.

Plusieurs modèles de transfert liquide-gaz ont été utilisés afin de finaliser le modèle. Les résultats, même s'ils dépendent du modèle de transfert utilisé, montrent que le dichloroacétonitrile est prédit de façon satisfaisante par le modèle. En revanche, le chloroforme ne peut être modélisé uniquement à partir des apports organiques des baigneurs. Comme évoqué dans le chapitre 3, la contribution de l'eau d'appoint ne peut être négligée et devra être ajoutée au modèle afin d'obtenir une prédiction correcte de la concentration en chloroforme.

## Conclusion générale

Cette étude a permis le développement d'un modèle de prédiction de la consommation en chlore, de la formation de chloroforme et de dichloroacétonitrile dans les piscines couvertes. Les méthodes employées font de ce modèle un outil robuste et simple à améliorer. En effet, contrairement à la majorité des modèles développés pour les piscines jusqu'ici, le modèle est basé sur une approche mécanistique pour la détermination des constantes cinétiques de formation des SPCs. Ainsi, il pourra être amélioré à l'aide des publications futures portant sur la détermination des mécanismes ou des cinétiques de réaction des précurseurs. L'étude bibliographique a montré que de nombreuses données concernant les réactions de chloration des précurseurs sont déjà publiées.

La détermination des constantes des cinétiques de chloration est l'une des applications possibles du MIMS démontrée par ce travail. Le MIMS réalise des mesures en temps réel, ce qui permet d'ajuster les constantes sur des données nombreuses et précises. Les limites de quantification du MIMS pour le chloroforme ( $3,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans l'eau et  $20 \mu\text{g.m}^{-3}$  dans l'air) rendent son utilisation envisageable pour le suivi de ce sous-produit en piscine réelle ou en bassin expérimental. En revanche, la limite de quantification de la trichloramine dans l'air,  $1 \text{ mg.m}^{-3}$ , est trop élevée pour envisager la quantification de ce composé avec le MIMS aux concentrations usuelles des piscines.

L'étude cinétique réalisée dans cette étude s'est attachée à décrire la consommation de chlore, la formation de chloroforme et de dichloroacétonitrile par chloration des matières organiques d'origine humaine. Pour cela, un Body Fluid Analogue (BFA) a été utilisé comme solution modélisant les apports organiques des baigneurs. Les contributions de chacun des composants du BFA ont été étudiées pour les paramètres modélisés. Ainsi, l'urée est responsable de 80 % de la demande en chlore du BFA, malgré une demande molaire moyenne ( $3,8 \text{ mol Cl}_2.\text{mol}^{-1}$  à  $\text{pH} = 7,5$ ), du fait de sa forte concentration dans le BFA. L'acide citrique est quant à lui le principal contributeur à la formation de chloroforme lors de la chloration du BFA. Le potentiel de formation de chloroforme par chloration de l'acide citrique est en effet très élevé, avec un rendement molaire d'environ  $0,9 \text{ mol TCM.mol}^{-1}$ . La L-histidine est le seul contributeur à la formation de dichloroacétonitrile. Ce sous-produit n'étant pas stable dans l'eau, il n'est pas possible de donner de valeur de potentiel de formation. En revanche, il a été montré dans cette étude que la présence d'ammoniaque modifie la cinétique de formation de dichloroacétonitrile par chloration de L-histidine. De ce fait, l'étude du mécanisme de réaction reste à poursuivre afin de pouvoir ajuster un modèle cinétique. Une constante apparente de formation du dichloroacétonitrile a cependant été déterminée, et semble convenir pour les conditions d'utilisation des piscines.

La contribution de l'eau du réseau à la consommation de chlore et à la formation de chloroforme a été étudiée en réacteurs discontinus mais également dans une unité pilote de 45 L. Il apparaît que l'eau du réseau est responsable d'une part non négligeable du chloroforme formé (celle-ci peut atteindre 50 %). Par ailleurs, la qualité de l'eau du réseau influence la spéciation des THM dans l'eau.

Pour obtenir les modèles de prédiction, les constantes cinétiques ont été couplées à un modèle hydraulique. Le bassin a été assimilé à une série de réacteurs parfaitement agités continus, dont les paramètres ont été ajustés par rapport à des expériences de traçage. La modélisation met en

évidence qu'en présence de nageurs, le bassin a un comportement hydraulique très proche d'un réacteur idéal parfaitement agité.

Le bassin expérimental développé au cours de cette étude a été caractérisé et évalué au cours de 3 campagnes de prélèvement. Les concentrations mesurées dans le bassin sont représentatives des piscines couvertes françaises. Par ailleurs, les résultats obtenus sont reproductibles pour la plupart des composés. Le bassin expérimental peut donc être utilisé pour faire des expériences dans des conditions proches de la réalité, pour valider des modèles ou pour tester des solutions de traitement d'eau et d'air. La ventilation du hall doit être améliorée, mais des travaux sont en cours. Les données expérimentales montrent que l'activité des nageurs peut faire diminuer de près de 20 % la concentration en chloroforme dans l'eau au cours de la journée. Les modèles de prédiction ont donc été enrichis de termes de transfert eau-air pour cette molécule volatile. Plusieurs modèles publiés ont été comparés pour le choix des termes de transfert. Les constantes de transfert convenant au modèle développé dans cette étude sont relativement faibles, ce qui provient probablement de la non prise en compte de la contribution de l'eau du réseau. Cependant, les prévisions des modèles sont en adéquation avec les mesures réalisées sur le bassin expérimental.

Dans la perspective de cette étude, plusieurs points devront être abordés. A court terme, la robustesse des modèles pourra être évaluée par la réalisation d'essais dans différentes conditions sur le bassin expérimental. Le MIMS pourra être utilisé pour suivre les variations de concentration en chloroforme dans l'eau et dans l'air. A moyen terme, des modifications devront être réalisées afin d'abaisser la limite de quantification de la trichloramine. Le MIMS peut néanmoins être utilisé pour quantifier la trichloramine formée dans des expériences de chloration en réacteur fermé afin de déterminer de manière plus précise la constante cinétique de formation de ce sous-produit. Les modèles hydrauliques peuvent également être améliorés, notamment pour ce qui est de la description du bassin en l'absence de baigneurs, qui s'éloigne du comportement hydraulique d'un réacteur parfaitement agité. La modification des constantes de transfert pourra être envisagée lorsque la contribution de la matière organique naturelle à la formation des SPCs (notamment des THM) aura été intégrée au modèle.

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Système d'alimentation et de traitement de l'eau d'une piscine .....	21
<b>Figure 2</b> : Schéma d'alimentation et du traitement de l'air d'une piscine couverte (d'après Afsset 2010 ).....	22
<b>Figure 3</b> : Répartition des coûts d'exploitation pour une piscine couverte (AITF-ATTF - EDF 2007) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Figure 4</b> : Répartition des coûts pour 1 m <sup>3</sup> d'eau (a) et principaux postes de dépenses en eau pour une piscine couverte (b) (ANDES - EDF collectivités 2011) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Figure 5</b> : Modèle de Jafvert et Valentine pour la chloration de l'ammoniaque (Jafvert and Valentine 1992).....	28
<b>Figure 6</b> : Courbe de breakpoint pour une dose [NH <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> =1 mg N.L <sup>-1</sup> , pH = 7,5.....	29
<b>Figure 7</b> : Mécanisme de réaction du chlore sur l'urée (Blatchley, and Cheng 2010) .....	29
<b>Figure 8</b> : Mécanisme de chloration de la créatinine (Tachikawa <i>et al.</i> 2005) .....	30
<b>Figure 9</b> : Mécanisme de formation de trichloramine et de dichlorométhylamine par chloration de la créatinine, basé sur un suivi par MIMS (Li and Blatchley 2007) .....	31
<b>Figure 10</b> : Mécanisme de formation du dichloroacétonitrile (DCAN), de la dichlorométhylamine (DCMA), de la trichloramine et de la chloropicrine (TCNM) par chloration de la créatinine (Zhang <i>et al.</i> 2018).....	32
<b>Figure 11</b> : Mécanisme de formation de CNCl et DCAN par chloration de L-Histidine (Li and Blatchley 2007).....	33
<b>Figure 12</b> : Mécanisme de formation de TCM et de DCAN par chloration de la L-histidine (Li <i>et al.</i> 2017).....	34
<b>Figure 13</b> : Mécanisme de chloration de l'acide urique proposé par Lian <i>et al.</i> (Lian <i>et al.</i> 2014) .....	34
<b>Figure 14</b> : Décarboxylation de l'acide citrique (d'après Larson et Rockwell, 1979) .....	35
<b>Figure 15</b> : Rapport molaire du brome incorporé dans les THM sur les halogènes totaux incorporés dans les THM en fonction du rapport [Br-]/chlore (Nokes <i>et al.</i> 1999) .....	37
<b>Figure 16</b> : Identification des produits d'hydrolyse du TCAN : (1) TCAN, (2) Trichloroacetamide, (3) TCAA, (4) 1+2+3 (Glezer <i>et al.</i> 1999) .....	39
<b>Figure 17</b> : Voies de dégradation des haloacétonitriles (d'après Yu et Reckhow, 2015).....	40
<b>Figure 18</b> : Prédiction du THM <sub>4</sub> FP et HAN <sub>4</sub> FP par le modèle de Chen et Westerhoff (2010) .....	42
<b>Figure 19</b> : Modélisation de la formation de chloroforme et de chloropicrine en fonction de la température par chloration d'une solution d'acide umique (TOC. = 4 mg.L <sup>-1</sup> , [Chlore libre] <sub>0</sub> = 700 mg.L <sup>-1</sup> ) (Zhang <i>et al.</i> 2013) .....	43
<b>Figure 20</b> : Corrélations entre les prédictions du modèle d'Adin <i>et al.</i> et les mesures de THM dans l'eau du lac de Tibériade (Adin <i>et al.</i> 1991) .....	44
<b>Figure 21</b> : Distribution des temps de séjours d'une piscine à hydraulité mixte (Cloteaux <i>et al.</i> 2013) .....	46
<b>Figure 22</b> : Modélisation de la concentration en trichloramine dans l'eau d'un bassin (Gérardin <i>et al.</i> 2015).....	48
<b>Figure 23</b> : Configurations de circulation « flow-through » et « flow-over » (LaPack <i>et al.</i> 1990) .....	51
<b>Figure 24</b> : Systèmes d'introduction de l'échantillon à la source. a) Direct Introduction Membrane Probe (Bauer and Cooks 1993) b) Membrane utilisée comme séparation avec le réacteur et la source (Rios <i>et al.</i> 2000) c) Système d'introduction avec gaz vecteur (Slivon <i>et al.</i> 1991).....	52
<b>Figure 25</b> : Exemple de MIMS équipé d'une trappe cryogénique (Creaser <i>et al.</i> 2000).....	53
<b>Figure 26</b> : Système d'injection du MIMS développé par Blatchley pour l'analyse des SPCs dans les eaux de piscines (Shang and Blatchley 1999).....	54

<b>Figure 27</b> : Approche générale de la démarche expérimentale et de la modélisation de la formation des sous-produits de chloration.....	58
<b>Figure 28</b> : Vue du MIMS et détail du support des membranes tubulaires, d'après (Hiden Analytical 2010).....	60
<b>Figure 29</b> : Détail du support des membranes plates et vue des supports installés sur le MIMS .....	60
<b>Figure 30</b> : Schéma du dispositif d'évaluation du MIMS pour l'analyse des SPCs dans l'air et dans l'eau .....	61
<b>Figure 31</b> : Montage utilisé pour la génération d'une atmosphère concentrée en trichloramine .....	63
<b>Figure 32</b> : Banc de production de trichloramine sans système de dilution.....	65
<b>Figure 33</b> : Étude de la stabilité du flux de trichloramine avant installation de la ligne de dilution, Cl/N = 10, débit d'azote = 18 L.h <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figure 34</b> : Evaluation de la concentration générée en trichloramine et de sa stabilité (T=26 °C, HR = 60 %).....	67
<b>Figure 35</b> : Comparaison de la méthode iodométrique et de celle proposée par l'INRS pour la quantification de la trichloramine dans le flux généré par le banc. La valeur en pointillé indique la concentration mesurée sur le filtre amont uniquement. ....	68
<b>Figure 36</b> : Résultats obtenus lors des deux expériences de validation du banc a) NCl <sub>3</sub> = 0,1 mg.m <sup>3</sup> , T = 22 °C, HR = 80 % b) NCl <sub>3</sub> = 0,5 mg.m <sup>-3</sup> , T = 26 °C, HR = 40 % .....	68
<b>Figure 37</b> : Spectres de masses des SPCs (EI = 70 eV) a) TCM dans l'eau (100 µg.L <sup>-1</sup> ) b) BDCM dans l'eau (100 µg.L <sup>-1</sup> ) c) DBCM dans l'eau (200 µg.L <sup>-1</sup> ) d) DCAN dans l'eau (900 µg.L <sup>-1</sup> ) e) TCAN dans l'eau (100 µg.L <sup>-1</sup> ) f) NCl <sub>3</sub> dans l'air (2 mg.m <sup>-3</sup> ).....	70
<b>Figure 38</b> : Exemples d'évolution du signal lors du tracé de courbes d'étalonnage pour le chloroforme dans l'eau (gauche, 5 µg.L <sup>-1</sup> - 100 µg.L <sup>-1</sup> ) et l'air (droite, 20 µg.m <sup>-3</sup> - 100 µg.m <sup>-3</sup> ) .....	72
<b>Figure 39</b> : Injection d'un mélange étalon des quatre THM ([THM] <sub>i</sub> = 4 – 65 ppb) et vérification des concentrations calculées pour le TCM .....	72
<b>Figure 40</b> : Courbe d'étalonnage du MIMS sur la trichloramine dans l'air (débit = 40 L.h <sup>-1</sup> ) et évolution de l'intensité de l'ion 52 dans l'air humide .....	73
<b>Figure 41</b> : Schéma de la couche de diffusion à la membrane et de son effet sur la concentration de l'analyte après la membrane. V est la vitesse du fluide à la membrane.....	74
<b>Figure 42</b> : Courbes de pertes de charge en fonction du nombre de Reynolds, dans le cas des membranes tubulaires pour l'air (gauche) et dans le cas des membranes plates avec l'eau (droite). Les marqueurs pleins correspondent à des simulations laminaires, les points vides à des simulations turbulentes. Les pointillés rouges délimitent les plages de réalisation des expériences. ....	75
<b>Figure 43</b> : Simulation des vitesses d'écoulement d'eau pour les membranes plates, et cartes de vitesse de frottement adimensionnée (U <sub>tau</sub> /U) sur la membrane plate pour les configurations laminaire (gauche) et turbulente (droite). U <sub>tau</sub> /U traduisant la friction du fluide à la membrane. ....	76
<b>Figure 44</b> : Influence du débit de recirculation sur la mesure du chloroforme dans l'eau par le MIMS (membranes plates) .....	76
<b>Figure 45</b> : Influence du débit pour la mesure du TCM dans l'air à 30, 100 et 300 L.h <sup>-1</sup> avec les membranes tubulaires (gauche) et à 100 et 200 L.h <sup>-1</sup> avec les membranes plates (droite).....	77
<b>Figure 46</b> : Cartes de vitesse de frottement adimensionnée pour les membranes plates et leur support, en régime laminaire (gauche) et en régime turbulent (droite) .....	77
<b>Figure 47</b> : Effet du pH sur les signaux relatifs des ions a) m/z = 83 et b) m/z = 129 pour le BDCM ....	78
<b>Figure 48</b> : Effet de la force ionique sur les signaux relatifs des ions a) m/z = 83 et b) m/z = 129 pour le BDCM.....	79
<b>Figure 49</b> : Influence de la température sur a) le signal du chloroforme b) le signal du bromoforme	79

<b>Figure 50</b> : Analyse d'un flux de TCM à 250 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à différentes humidités relatives ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , débit = 100 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et tracé de droites d'étalonnage à 2, 40 et 70 % HR ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , débit = 100 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ).....	80
<b>Figure 51</b> : Intensité du signal de l'ion 83 pour le chloroforme dans l'eau à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction du temps.....	81
<b>Figure 52</b> : Evolution temporelle du signal et valeurs calculées du coefficient de diffusion du TCM dans le PDMS (épaisseur de la membrane : 0,51 mm). Expériences menées dans l'eau à 250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . .....	82
<b>Figure 53</b> : Evolution temporelle du signal et valeurs calculées du coefficient de diffusion du TCM dans le PDMS (épaisseur de la membrane : 0,25 mm). Expériences menées dans l'air.....	82
<b>Figure 54</b> : Evolution des signaux de certains SPCs lors de la chloration du BFA dilué ( $\text{COT} = 4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) .....	83
<b>Figure 55</b> : Influence des absorbeurs d'acide sulfamique sur le flux de chloramines généré par le banc .....	84
<b>Figure 56</b> : Comparaison de la production de trichloramine en fonction du débit dans la colonne de strippage.....	84
<b>Figure 57</b> : Photo et schéma du pilote pour la réalisation d'expériences de chloration à échelle intermédiaire.....	89
<b>Figure 58</b> : Demande en chlore du BFA et de ses composants a) Demande en chlore du BFA vs demande en chlore des composants mesurée après 270 h de réaction avec une dose initiale de chlore de 90 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ b) Modélisation de la consommation en chlore du BFA pour une dose initiale de chlore de 90 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	94
<b>Figure 59</b> : Chloration de l'urée et comparaison des modèles avec et sans ajustement des constantes des réactions $\text{U1\_Cl}_2$ et $\text{U1\_HOCl}$ pour différentes doses initiales de chlore et différents pH. a) $[\text{Cl}_2]_0 = 90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $[\text{Urée}]_0 = 0,19\text{ mM}$ , $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7,5$ . b) $[\text{Cl}_2]_0 = 710\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $[\text{Urée}]_0 = 1\text{ mM}$ , $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7$ ou $\text{pH} = 5,4$ (données De Laat <i>et al.</i> , 2011).....	95
<b>Figure 60</b> : Formation du chloroforme par chloration de l'acide citrique.....	97
<b>Figure 61</b> : Formation de chloroforme par chloration de l'acide citrique. a) Acide citrique ( $2.6\cdot 10^{-6}\text{ M}$ ) chloré à 65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cl}_2$ , $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7,5$ et modèle (ligne pleine). Acide citrique ( $5.2\cdot 10^{-6}\text{ M}$ ) chloré à 20 ppm $\text{Cl}_2$ , $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7,0$ , données expérimentales de Blatchley <i>et al.</i> , 2003 et modèle (ligne pointillée). b) Focus sur le début de la réaction de chloration de l'acide citrique ( $2.6\cdot 10^{-6}\text{ M}$ ) à 90 ppm $\text{Cl}_2$ , $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7,5$ . Les barres d'erreurs sont indiquées sur la base de réalisation de réplicats ( $n = 3$ ).....	98
<b>Figure 62</b> : Modélisation de la formation du chloroforme par chloration du BFA et pertes $[\text{Cl}_2]_0 = 90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	99
<b>Figure 63</b> : Modélisation de la formation de chloroforme par chloration des composants du BFA, $[\text{Cl}_2]_0 = 90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	99
<b>Figure 64</b> : Modélisation de la dégradation du DCAN à deux concentrations en chlore. $[\text{DCAN}]_0 = 0,91\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 7,5$ .....	101
<b>Figure 65</b> : Mécanisme de formation du DCAN et du TCM par chloration de la L-histidine (d'après Li <i>et al.</i> , 2017).....	101
<b>Figure 66</b> : Résultats de la modélisation de la formation de DCAN par chloration de la L-histidine. $\text{pH} = 7,5$ , $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $[\text{L-histidine}]_0 = 6,01\text{ mM}$ , $[\text{Cl}_2]_0 = 90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	102
<b>Figure 67</b> : Chloration de la L-histidine à 90 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cl}_2$ en présence de différents composants du BFA (les concentrations sont celles indiquées dans le tableau 18).....	103
<b>Figure 68</b> : Chloration du BFA dans l'EUP et l'eau du robinet, chloration de l'eau du robinet seule, $[\text{Cl}_2]_0 = 90\text{ ppm}$ , $\text{pH} = 7,6$ .....	104

<b>Figure 69</b> : Chloration de l'eau du réseau seule, à quatre dates différentes, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, pH = 7,6 .....	104
<b>Figure 70</b> : Formation de DCAN par chloration du BFA dans de l'eau ultra-pure et dans de l'eau du réseau .....	105
<b>Figure 71</b> : Spéciation des THM formés à l'équilibre lors de la chloration du BFA avec différentes concentrations initiales en ions bromures, lors des chlorations du BFA dans la matrice eau du robinet et lors des campagnes de 2017. Les pourcentages sont calculés par ratio entre la concentration de l'espèce en mol.L <sup>-1</sup> divisée par la somme des concentrations molaires des THM. ....	106
<b>Figure 72</b> : Consommation de chlore et formation de chloroforme par l'eau du réseau (T = 32 °C) .	107
<b>Figure 73</b> : Suivi de la consommation du chlore par le BFA en présence d'une régulation en chlore libre à 1 mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> et comparaison avec la consommation prévue par le modèle .....	109
<b>Figure 74</b> : Bassin expérimental. 1 : Plaque simulant les nageurs ; 2 : Ventilateurs ; 3 : Entrées d'eau ; 4 : Vers la boucle de recirculation .....	112
<b>Figure 75</b> : Évolution des concentrations en COT, COT calculé, potassium et chlore combiné dans l'eau pendant la campagne 2017 .....	117
<b>Figure 76</b> : Durées de mise à l'équilibre pour (a) le TCM (b) le DCAN (c) le DCAA .....	119
<b>Figure 77</b> : Evolution du ratio de concentrations en chloroforme dans l'eau (après-midi/matin) au cours des campagnes 2016 et 2017 .....	120
<b>Figure 78</b> : Évolution du TCM et de la trichloramine dans l'air du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	121
<b>Figure 79</b> : Comparaison des résultats des campagnes 3 et 6 nageurs de 2017 pour le TCM et le DCAN .....	122
<b>Figure 80</b> : Évolution du chloroforme dans l'eau du bassin. Les lignes rouges déterminent les périodes d'arrêt des baigneurs. Les flèches rouges marquent la décroissance du chloroforme. ....	123
<b>Figure 81</b> : Comparaison des expériences de traçage et de détermination de DTS réalisées avec et sans nageurs à un débit de 40 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> et à des débits de 20 et 25 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> .....	125
<b>Figure 82</b> : Schéma de réacteurs initial utilisé pour la modélisation hydraulique.....	126
<b>Figure 83</b> : Comparaison entre les données de traçage et les valeurs de la modélisation hydraulique pour $Q_r = 20$ m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> (gauche) et $Q_r = 40$ m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> (droite) .....	127
<b>Figure 84</b> : Adéquation entre les données expérimentales et le modèle de prédiction, pour différentes constantes de volatilisation. La constante cinétique pour la réaction DCAN -> DCAN(air), déterminée par ajustement avec les données expérimentales, est égale à $8,3 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ . ....	134
<b>Figure 85</b> : Adéquation entre les données expérimentales et le modèle de prédiction, pour différentes constantes de volatilisation. La constante cinétique pour la réaction TCM -> TCM(air), déterminée par ajustement avec les données expérimentales, est égale à $1,2 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ . ....	134
<b>Figure 86</b> : Simulation de l'évolution de la concentration en potassium dans l'eau du bassin pendant une campagne en configuration 6 nageurs, et comparaison par rapport aux résultats de la campagne 2017 .....	135
<b>Figure 87</b> : Simulation de l'évolution de la concentration en dichloroacétonitrile dans l'eau du bassin pendant une campagne en configuration 6 nageurs, et comparaison par rapport aux résultats de la campagne 2017 .....	136
<b>Figure 88</b> : Simulation de l'évolution de la concentration en chloroforme dans l'eau du bassin pendant une campagne en configuration 6 nageurs, et comparaison par rapport aux résultats de la campagne 2017 .....	136
<b>Figure 89</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de l'urée, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, T = 27°C.....	159
<b>Figure 90</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de la créatinine, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, T = 27°C .....	159

<b>Figure 91</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de la créatinine, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, $T = 27^\circ C$	159
<b>Figure 92</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de la créatinine, $[Cl_2]_0 = 10$ ppm, $[creatinine]_0 = 18 \mu M$ , $T = 27^\circ C$	160
<b>Figure 93</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 5$ ppm, $T = 27^\circ C$	160
<b>Figure 94</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, $T = 27^\circ C$	160
<b>Figure 95</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, $T = 27^\circ C$	161
<b>Figure 96</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide citrique, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, $T = 27^\circ C$	161
<b>Figure 97</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide urique, $[Cl_2]_0 = 5$ ppm, $T = 27^\circ C$	161
<b>Figure 98</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide urique, $[Cl_2]_0 = 17$ ppm, [acide urique] = $50 \mu M$ , $pH = 7$ (Lian <i>et al.</i> 2014)	162
<b>Figure 99</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide urique, $[Cl_2]_0 = 28$ ppm, [acide urique] = $50 \mu M$ , $pH = 7$ (Lian <i>et al.</i> 2014)	162
<b>Figure 100</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide hippurique, $[Cl_2]_0 = 5$ ppm, $T = 27^\circ C$	162
<b>Figure 101</b> : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide hippurique, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, $T = 27^\circ C$	163
<b>Figure 102</b> : Consommation de chlore lors de la chloration du BFA, $[Cl_2]_0 = 65$ ppm, $T = 27^\circ C$	163
<b>Figure 103</b> : Formation de TCM lors de la chloration de la créatinine, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, $T = 27^\circ C$	164
<b>Figure 104</b> : Formation de TCM lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 5$ ppm, $T = 27^\circ C$	164
<b>Figure 105</b> : Formation de TCM lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 10$ ppm, $T = 27^\circ C$	164
<b>Figure 106</b> : Formation de TCM lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, $T = 27^\circ C$	165
<b>Figure 107</b> : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique, $[Cl_2]_0 = 10$ ppm, $T = 27^\circ C$	165
<b>Figure 108</b> : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, $T = 27^\circ C$	165
<b>Figure 109</b> : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, $T = 27^\circ C$	166
<b>Figure 110</b> : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, $T = 27^\circ C$	166
<b>Figure 111</b> : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide urique, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, $T = 27^\circ C$	166
<b>Figure 112</b> : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide hippurique, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, $T = 27^\circ C$	166
<b>Figure 113</b> : Formation de TCM lors de la chloration du BFA, $[Cl_2]_0 = 65$ ppm, $T = 27^\circ C$	167
<b>Figure 114</b> : Formation de TCM lors de la chloration du BFA, $[Cl_2]_0 = 90$ ppm, $T = 27^\circ C$	167
<b>Figure 115</b> : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 5$ ppm, $T = 27^\circ C$	168
<b>Figure 116</b> : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 10$ ppm, $T = 27^\circ C$	168
<b>Figure 117</b> : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 30$ ppm, $T = 27^\circ C$	169
<b>Figure 118</b> : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine, $[Cl_2]_0 = 60$ ppm, $T = 27^\circ C$	169
<b>Figure 119</b> : Formation de DCMA lors de la chloration de créatinine, $[Cl_2]_0 = 10$ ppm, $[creatinine]_0 = 18 \mu M$ (Li and Blatchley 2007)	169
<b>Figure 120</b> : Quantité de chloroforme formé par hydrolyse de l'eau du robinet à $pH = 7,5$	170
<b>Figure 121</b> : Évolution de la température de l'air en 2016 et 2017	172
<b>Figure 122</b> : Évolution du COT dans le bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017	172
<b>Figure 123</b> : Évolution du potassium dans le bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017	172

<b>Figure 124</b> : Évolution du chlore combiné dans le bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017.....	173
<b>Figure 125</b> : Évolution du BDCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	173
<b>Figure 126</b> : Évolution du DBCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	173
<b>Figure 127</b> : Évolution de l'HC dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	174
<b>Figure 128</b> : Évolution du DCAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	174
<b>Figure 129</b> : Évolution du TCAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	174
<b>Figure 130</b> : Évolution du BCAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	174
<b>Figure 131</b> : Évolution du BCAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017 .....	175
<b>Figure 132</b> : Évolution du BDCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 3 et 6 nageurs en 2017 .....	177
<b>Figure 133</b> : Évolution du DBCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 3 et 6 nageurs en 2017 .....	177
<b>Figure 134</b> : Évolution de l'HC dans l'eau du bassin pendant les campagnes 3 et 6 nageurs en 2017.....	177

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Valeurs des paramètres de fonctionnement et de qualité d'eau des piscines fixées par la réglementation.....	18
<b>Tableau 2</b> : Durées maximales de cycles imposées pour les piscines relevant du code de la santé publique.....	21
<b>Tableau 3</b> : Principaux virus et bactéries susceptibles d'être retrouvés dans les piscines (Afsset 2010) .....	23
<b>Tableau 4</b> : Quelques sous-produits de chloration et leurs risques associés .....	24
<b>Tableau 5</b> : Principaux composés azotés de l'urine et de la sueur (d'après WHO 2006).....	26
<b>Tableau 6</b> : Formulation du BFA de Judd et Bullock (2003) .....	27
<b>Tableau 7</b> : Apports en carbone et en azote d'après la classification de Keuten <i>et al.</i> (2012).....	27
<b>Tableau 8</b> : Formation des principaux SPCs par les composants du BFA. Les constantes cinétiques sont données si elles ont été déterminées. - = pas de formation ; + = formation de faibles quantités ; ++ = formation de quantités moyennes ; +++ = formation de grandes quantités ; nd= pas de données .....	35
<b>Tableau 9</b> : Constantes cinétiques de dégradation des SPCs.....	40
<b>Tableau 10</b> : Conditions de chloration pour les eaux brutes et flocculées pour Amy <i>et al.</i> (les astérisques indiquent les valeurs choisies comme références).....	41
<b>Tableau 11</b> : Paramètres opératoires de bassins utilisés pour la réalisation de modèles de prédiction .....	48
<b>Tableau 12</b> : Systèmes développés pour l'analyse des SPCs dans les eaux de piscines .....	55
<b>Tableau 13</b> : Paramètres du spectromètre de masse utilisé pour les analyses par MIMS.....	62
<b>Tableau 14</b> : Constantes de Henry des chloramines inorganiques et des différentes formes de chlore .....	63
<b>Tableau 15</b> : Etude des paramètres de synthèse de la trichloramine .....	65
<b>Tableau 16</b> : Liste des ions spécifiques et des ions utilisés pour la mesure des SPCs .....	71
<b>Tableau 17</b> : Limites de quantification des THM dans l'eau avec les membranes tubulaires (données N. Garandel, CSTB) .....	73
<b>Tableau 18</b> : Composition de la solution de Body Fluid Analogue (BFA) .....	88
<b>Tableau 19</b> : Paramètres d'injection headspace pour analyse des THM et HAN.....	90
<b>Tableau 20</b> : Constantes de réaction du modèle. Lorsque la constante est directement extraite d'une publication, la référence de celle-ci est donnée. Lorsque la constante a été déterminée par ajustement avec des données expérimentales, les références des expériences sont données. Si les données expérimentales proviennent d'une publication, la référence de l'expérience est indiquée en gras. ....	91
<b>Tableau 21</b> : Formation du chloroforme par les composants du BFA .....	96
<b>Tableau 22</b> : Concentration des composants du BFA après dilution dans l'eau du pilote .....	108
<b>Tableau 23</b> : Principales caractéristiques du bassin expérimental, simulation au 1:10 d'une piscine couverte .....	112
<b>Tableau 24</b> : Composition du BFA adapté de Judd et Bullock, 2003 pour utilisation sur le bassin expérimental .....	113
<b>Tableau 25</b> : Paramètres d'injection pour analyse des HAA après dérivation par espace de tête (mode HS-trap) .....	115
<b>Tableau 26</b> : Paramètres d'injection avec l'injecteur TDU .....	115
<b>Tableau 27</b> : Concentrations des SPC dans l'eau du bassin expérimental en fin de campagne et valeurs rapportées pour les piscines françaises (Afsset 2010) .....	118

<b>Tableau 28</b> : Calcul des concentrations des précurseurs fictifs pour l'implémentation d'un modèle de réacteur CSTR sur COPASI .....	128
<b>Tableau 29</b> : Constantes de transfert de masse pour le chloroforme calculées à partir de différents modèles .....	133
<b>Tableau 30</b> : Constantes de transfert de masse pour le dichloroacétonitrile calculées à partir de différents modèles .....	133
<b>Tableau 31</b> : Liste des expériences de chloration réalisées .....	157
<b>Tableau 32</b> : Limites de quantification des différents SPCs analysés à Rennes .....	158
<b>Tableau 33</b> : Débits des pompes doseuses distribuant le BFA pour les différentes campagnes.....	171
<b>Tableau 34</b> : Paramètres d'injection headspace pour analyse des THM et HAN.....	176
<b>Tableau 35</b> : Limites de quantification pour les composés analysés à Nantes.....	176

## Références

- Adin, A., Katzhendler, J., Alkaslassy, D., and Rav-Acha, C., 1991. Trihalomethane formation in chlorinated drinking water : A kinetic model. *Water Research*, 25 (7), 797–805.
- Afsset, 2010. Risques sanitaires liés aux piscines, partie 1 : piscines réglementées.
- AITF-ATTF - EDF, 2007. Piscines publiques - Guide technique.
- Allen, T.M., Cisper, M.E., Hemberger, P.H., and Wilkerson Jr., C.W., 2001. Simultaneous detection of volatile, semivolatile organic compounds, and organometallic compounds in both air and water matrices by using membrane introduction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 212, 197–204.
- Alouini, Z. and Seux, R., 1987. Kinetics and mechanisms of Hypochlorite oxidation of alpha-amino acids at the time of water disinfection. *Water Research*, 21 (3), 335–343.
- Amy, G., Siddiqui, M., Ozekin, K., Zhu, H.W., and Wang, C., 1998. Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-products : trihalomethanes, haloacetic acids, chloral hydrate, and bromate.
- Andersson, M., Hedman, L., Nordberg, G., Forsberg, B., Eriksson, K., and Rönmark, E., 2015. Swimming pool attendance is related to asthma among atopic school children: a population-based study. *Environmental Health*, 14 (1).
- ARS Loire-Atlantique, 2016. Qualité de l'eau distribuée en 2016 - Nantes Métropole, secteur Nantes - Régie.
- Baléo, J.-N. and Le Cloirec, P., 2000. Validating a prediction method of mean residence time spatial distributions. *American Institute of chemical engineers*, 46 (4), 675–683.
- Bates, R.G. and Pinching, G.D., 1949. Resolution of the dissociation constants of citric acid at 0 to 50°, and determination of certain related thermodynamic functions. *Journal of American Chemical Society*, 71, 1274–1283.
- Bates, R.G. and Pinching, G.D., 1950. Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50°C from E. m. f. studies of the ammonium salt of a weak acid. *Journal of the American Chemical Society*, 72 (3), 1393.
- Bauer, S. and Cooks, R.G., 1993. Performance of an ion-trap mass spectrometer modified to accept a direct insertion membrane probe in analysis of low level pollutants in water. *Talanta*, 40 (7), 1031–1039.
- Bernard, A., 2005. Respiratory health and baby swimming. *Archives of Disease in Childhood*, 91 (7), 620–621.
- Bessonneau, V., Derbez, M., Clément, M., and Thomas, O., 2011. Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 215, 76–85.
- Binghui, Z., Zhixiong, Z., and Jing, Y., 2006. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection. *Journal of Chromatography A*, 1118 (1), 106–110.
- Blanc, M. and Melet, G., 1992. Traitement d'air des piscines couvertes. *Chaud-froid plomberie*.
- Blatchley, E.R. and Cheng, M., 2010. Reaction Mechanism for Chlorination of Urea. *Environmental Science & Technology*, 44 (22), 8529–8534.
- Blatchley, E.R., Margetas, D., and Duggirala, R., 2003. Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination. *Water Research*, 37 (18), 4385–4394.
- Boccelli, D.L., Tryby, M.E., Uber, J.G., and Summers, R.S., 2003. A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions. *Water Research*, 37 (11), 2654–2666.
- Bocchini, P., Pozzi, R., Andalò, C., and Galletti, G.C., 2001. Experimental Upgrades of Membrane Introduction Mass Spectrometry for Water and Air Analysis. *Analytical Chemistry*, 73 (16), 3824–3827.

- Bougeard, C.M.M., Goslan, E.H., Jefferson, B., and Parsons, S.A., 2010. Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine. *Water Research*, 44 (3), 729–740.
- Bradford, W.L., 2014. What Bathers Put Into a Pool: A Critical Review of Body Fluids and a Body Fluid Analog. *International Journal of Aquatic Research and Education*, 8 (2), 168–181.
- Brodbeck, J.S. and Cooks, R.G., 1985. An Exceedingly Simple Mass Spectrometer Interface with Application to Reaction Monitoring and Environmental Analysis. *Analytical Chemistry*, 57, 1153–1155.
- Burns, J., Mason, C., Mueller, N., Ohlander, J., Zock, J.-P., Drobnic, F., Wolfarth, B., Heinrich, J., Omenaas, E., Stensrud, T., Nowak, D., and Radon, K., 2015. Asthma prevalence in Olympic summer athletes and the general population: An analysis of three European countries. *Respiratory Medicine*, 109 (7), 813–820.
- Callewaert, C., Buyschaert, B., Vossen, E., Fievez, V., Van de Wiele, T., and Boon, N., 2014. Artificial sweat composition to grow and sustain a mixed human axillary microbiome. *Journal of Microbiological Methods*, 103, 6–8.
- Cardador, M.J. and Gallego, M., 2011. Haloacetic Acids in Swimming Pools: Swimmer and Worker Exposure. *Environmental Science & Technology*, 45 (13), 5783–5790.
- Cardador, M.J., Serrano, A., and Gallego, M., 2008. Simultaneous liquid–liquid microextraction/methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1209 (1–2), 61–69.
- Cavarec, A., 2017. Comparaison et validation de méthodes d'analyse pour la mesure de la trichloramine dans les ambiances de piscines couvertes.
- Chattaway, F.D., 1908. The action of chlorine upon urea whereby a dichlorourea is produced. *Proceedings of the Royal Society of London*, 81.
- Chen, B. and Westerhoff, P., 2010. Predicting disinfection by-product formation potential in water. *Water Research*, 44 (13), 3755–3762.
- Chen, C., Zhang, X., Zhu, L., Liu, J., He, W., and Han, H., 2008. Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis. *Science of The Total Environment*, 397 (1–3), 140–147.
- Chen, M.-J., Duh, J.-M., Shie, R.-H., Weng, J.-H., and Hsu, H.-T., 2016. Dynamic real-time monitoring of chloroform in an indoor swimming pool air using open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *Indoor Air*, 26 (3), 457–467.
- Chowdhury, S., Alhooshani, K., and Karanfil, T., 2014. Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Research*, 53, 68–109.
- Chowdhury, S., Champagne, P., and McLellan, P.J., 2009. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Science of The Total Environment*, 407 (14), 4189–4206.
- Cimetière, N., Garandel, N., and Humeau, P., 2015. *Analysis of chlorinated by-products in swimming pool water by membrane introduction mass spectrometry - influence of water physicochemical parameters.*
- Cloteaux, A., Gérardin, F., and Midoux, N., 2013. Influence of Swimming Pool Design on Hydraulic Behavior: A Numerical and Experimental Study. *Engineering*, 05 (05), 511–524.
- Connick, R.E. and Chia, Y. -t., 1959. The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 81 (6), 1280–1284.
- Cownman, G.A. and Singer, P.C., 1996. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 30, 16–24.
- Creaser, C.S., Weston, D.J., and Smith, B., 2000. In-Membrane Preconcentration/Membrane Inlet Mass Spectrometry of Volatile and Semivolatile Organic Compounds. *Analytical Chemistry*, 72 (13), 2730–2736.

- Croué, J.-P. and Reckhow, D.A., 1989. Destruction of chlorination byproducts with sulfite. *Environmental Science & Technology*, 23, 1412–1419.
- Cussler, E.L., 1997. *Diffusion mass transfer in fluid systems*. 3rd ed. Cambridge University Press.
- De Laat, J., Feng, W., Freyfer, D.A., and Dossier-Berne, F., 2011. Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Research*, 45 (3), 1139–1146.
- De Laat, J., Merlet, N., and Dore, M., 1982. Chlorination of organic compounds : chlorine demand and reactivity in relationship to the trihalomethane formation. *Water Research*, 16, 1437–1450.
- Deborde, M. and von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42 (1–2), 13–51.
- Dewulf, J., Van Langenhove, H., and Heireman, B., 1998. The air/water exchange of volatile organic compounds from waters in the transient and turbulent regime. *Water Research*, 32 (7), 2106–2112.
- Dickenson, E.R.V., Summers, R.S., Croué, J.-P., and Gallard, H., 2008. Haloacetic acid and Trihalomethane Formation from the Chlorination and Bromination of Aliphatic  $\beta$ -Dicarbonyl Acid Model Compounds. *Environmental Science & Technology*, 42 (9), 3226–3233.
- Direction départementale de la Côte d'Or, 2013. Fiches pratiques - Les Piscines.
- Dyck, R., Sadiq, R., Rodriguez, M.J., Simard, S., and Tardif, R., 2011. Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: A level III fugacity model. *Water Research*, 45 (16), 5084–5098.
- Favre, E., Schaetzel, P., Nguyen, Q.T., Clément, R., and Néel, J., 1994. Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(diimethylsiloxane) membranes : a transport analysis. *Journal of Membrane Science*, 92, 169–184.
- Fisk, M.Z., Steigerwald, M.D., Smoliga, J.M., and Rundell, K.W., 2010. Asthma in Swimmers: A Review of the Current Literature. *The Physician and Sportsmedicine*, 38 (4), 28–34.
- Florentin, A., Hautemanière, A., and Hartemann, P., 2011. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214 (6), 461–469.
- Font-Ribera, L., Villanueva, C.M., Nieuwenhuijsen, M.J., Zock, J.-P., Kogevinas, M., and Henderson, J., 2011. Swimming Pool Attendance, Asthma, Allergies, and Lung Function in the Avon Longitudinal Study of Parents and Children Cohort. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 183 (5), 582–588.
- Freire, F.G., 2014. Example of an isothermal continuous reactor with COPASI.
- Freyfer, D.A., 2012. Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine - Effet de l'ozonation. Université de Poitiers.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D., and Giddings, J.C., 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and engineering chemistry*, 58 (5), 19–27.
- Fuson, R.C. and Bull, B.A., 1934. The Haloform Reaction. *Chemical Reviews*, 15 (3), 275–304.
- Gallard, H. and von Gunten, U., 2002a. Chlorination of natural organic matter : kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research*, 36, 65–74.
- Gallard, H. and von Gunten, U., 2002b. Chlorination of Phenols: Kinetics and Formation of Chloroform. *Environmental Science & Technology*, 36 (5), 884–890.
- Gang, D.D., Segar Jr, R.L., Clevenger, T.E., and Banerji, S.K., 2002. Using chlorine demand to predict TTHM and HAA9 formation. *Journal AWWA*, 94 (2), 76–86.
- Garandel, N., 2015. Analyse de sous-produits de chloration dans les eaux de piscines par MIMS - Influence des paramètres physicochimiques de l'eau. *Rapport interne CSTB*.
- Gérardin, F., Cloteaux, A., and Midoux, N., 2015. Modeling of variations in nitrogen trichloride concentration over time in swimming pool water. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 452–462.
- Glezer, V., Batsheva, H., Tal, N., Iosefzon, B., and Lev, O., 1999. Hydrolysis of haloacetonitriles : linear free energy relationship, kinetics and products. *Water Research*, 33 (8), 1938–1948.

- Goeres, D., Palys, T., Sandel, B., and Geiger, J., 2004. Evaluation of disinfectant efficacy against biofilm and suspended bacteria in a laboratory swimming pool model. *Water Research*, 38 (13), 3103–3109.
- Golea, D.M., Upton, A., Jarvis, P., Moore, G., Sutherland, S., Parsons, S.A., and Judd, S.J., 2017. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research*, 112, 226–235.
- Guillam, M.-T., Thomas, N., Nedellec, V., Derbez, M., Kirchner, S., and Segala, C., 2007. Les piscines couvertes en France : caractéristiques, fréquentation et qualité de l'air. *Observatoire de la Qualité de l'air intérieur*.
- Guo, Z. and Roache, N.Z., 2003. Overall Mass Transfer Coefficient for Pollutant Emissions from Small Water Pools under Simulated Indoor Environmental Conditions. *The Annals of Occupational Hygiene*, 47 (4), 279–286.
- Hand, V.C. and Margerum, D.W., 1983. Kinetics and Mechanisms of the Decomposition of Dichloramine in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 22, 1449–1456.
- Hayduk, W. and Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *The American Institute of Chemical Engineers Journal*, 20 (3), 611–615.
- Hiden Analytical, 2010. Hiden HPR-40 MIMS System for dissolved species analysis.
- Higbie, R., 1935. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transaction of the American Institute of Chemical Engineers*, 31, 365–389.
- Hoch, G. and Kok, B., 1963. A Mass Spectrometer Inlet System for Sampling Gases Dissolved in Liquid Phases. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 101, 160–170.
- Holzwarth, G., Balmer, R.G., and Soni, L., 1984. The fate of chlorine and chloramines in cooling towers. *Water Research*, 18 (11), 1421–1427.
- Hong, H.C., Wong, M.H., and Liang, Y., 2009. Amino Acids as Precursors of Trihalomethane and Haloacetic Acid Formation During Chlorination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56 (4), 638–645.
- Hsu, H.T., Chen, M.J., Lin, C.H., Chou, W.S., and Chen, J.H., 2009. Chloroform in indoor swimming-pool air: Monitoring and modeling coupled with the effects of environmental conditions and occupant activities. *Water Research*, 43 (15), 3693–3704.
- Hua, G. and Reckhow, D.A., 2012. Evaluation of bromine substitution factors of DBPs during chlorination and chloramination. *Water Research*, 46 (13), 4208–4216.
- Hua, G., Reckhow, D.A., and Kim, J., 2006. Effect of Bromide and Iodide Ions on the Formation and Speciation of Disinfection Byproducts during Chlorination. *Environmental Science & Technology*, 40 (9), 3050–3056.
- Hureiki, L., Croue, J.-P., and Legube, B., 1994. Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Research*, 28 (12), 2521–2531.
- Idlibi, M.M., 2015. Etude de l'impact des conditions opératoires d'une piscine de référence sur le comportement hydrodynamique et le transfert liquide-gaz des sous-produits de désinfection. *Rapport de stage de M2, CSTB*.
- INRS, 2017. Trichlorure d'azote et autres composés chlorés M-104.
- Jacobs, J.H., Spaan, S., van Rooy, G.B.G.J., Meliefste, C., Zaat, V.A.C., Rooyackers, J.M., and Heederik, D., 2007. Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers. *European Respiratory Journal*, 29 (4), 690–698.
- Jafvert, C.T. and Valentine, R.L., 1992. Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environmental Science & Technology*, 26 (3), 577–585.
- Jmaiff Blackstock, L.K., Wang, W., Vemula, S., Jaeger, B.T., and Li, X.-F., 2017. Sweetened Swimming Pools and Hot Tubs. *Environmental Science & Technology Letters*, 4, 149–153.
- Johnson, R.C., Cooks, R.G., Allen, T.M., Cisper, M.E., and Hemberger, P.H., 2000. Membrane Introduction Mass Spectrometry : trends and applications. *Mass Spectrometry Reviews*, 19, 1–37.

- Judd, S. and Black, S.H., 2000. Disinfection by-product formation in swimming pool waters a simple mass balance. *Water Research*, 34 (5), 1611–1619.
- Judd, S. and Bullock, G., 2003. The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere*, 51 (9), 869–879.
- Kadmi, Y., 2015. Etude, modélisation et simulation de la formation de sous-produits de chloration émergents dans l'eau potable. Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes.
- Kana, T.M., Darkangelo, C., Hunt, M.D., Oldham, J.B., Bennett, G.E., and Cornwell, J.C., 1994. Membrane Inlet Mass Spectrometer for Rapid High-Precision Determination of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar in Environmental Water Samples. *Analytical Chemistry*, 66, 4166–4170.
- Kanan, A. and Karanfil, T., 2011. Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Research*, 45 (2), 926–932.
- Ketola, R.A., Kotiaho, T., Cisper, M.E., and Allen, T.M., 2002. Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 37 (5), 457–476.
- Keuten, M.G.A., Peters, M.C.F.M., Daanen, H.A.M., de Kreuk, M.K., Rietveld, L.C., and van Dijk, J.C., 2014. Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. *Water Research*, 53, 259–270.
- Keuten, M.G.A., Schets, F.M., Schijven, J.F., Verberk, J.Q.J.C., and van Dijk, J.C., 2012. Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools. *Water Research*, 46 (11), 3682–3692.
- Kiénié, L., Lu, W., and Lévi, Y., 1998. Relative importance of the phenomena responsible for chlorine decay in drinking water distribution systems. *Water Science and Technology*, 38 (6), 219–227.
- Kim, H., Shim, J., and Lee, S., 2002. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere*, 46, 123–130.
- Kotiaho, T., Lauritsen, F.R., Choudhury, T.K., and Cooks, R.G., 1991. Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 63 (18).
- Krasner, S.W. and Wright, J.M., 2005. The effect of boiling water on disinfection by-product exposure. *Water Research*, 39 (5), 855–864.
- Kristensen, G.H., Klausen, M.M., Hansen, V.A., and Lauritsen, F.R., 2010. On-line monitoring of the dynamics of trihalomethane concentrations in a warm public swimming pool using an unsupervised membrane inlet mass spectrometry system with off-site real-time surveillance. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24 (1), 30–34.
- Kumar, K., Day, R.A., and Margerum, D.W., 1986. Atom-transfer redox kinetics : General-acid-assisted oxidation of iodide by chloramines and hypochlorite. *Inorganic Chemistry*, 25, 4344–4350.
- Lamont, J.C. and Scott, D.S., 1970. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. *American Institute of chemical engineers*, 16 (4), 513–519.
- LaPack, M.A., Tou, J.C., and Enke, C.G., 1990. Membrane Mass Spectrometry for the Direct Trace Analysis of Volatile Organic Compounds in Air and Water. *Analytical Chemistry*, 62, 1265–1271.
- Larson, R.A. and Rockwell, A.L., 1979. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environmental Science & Technology*, 13 (3), 325–329.
- Lauritsen, F.R. and Kotiaho, T., 1996. Advances in Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS). *Reviews in Analytical Chemistry*, 15 (4), 237–261.
- Le Cloirec, C. and Martin, G., 1986. Evolution of amino acids in water treatment plants and the effect of chlorination on amino acids. *Water Chlorination: Environmental impact and health effects*, 5, 821–834.
- Le Cossec, C., Laurent, A.-M., Person, A., Rouvié-Laurie, I., and Beaubestre, C., 2016. Teneurs en trichloramine et trihalométhanes dans l'air ou l'eau des piscines publiques parisiennes et impact de différents procédés de traitement de l'eau des bassins. *Pollution atmosphérique*, (228), 73–86.

- Lee, J., Jun, M.-J., Lee, M.-H., Lee, M.-H., Eom, S.-W., and Zoh, K.-D., 2010. Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 213 (6), 465–474.
- Lekkas, T.D. and Nikolaou, A.D., 2004. Degradation of disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Engineering Science*, 21 (4), 493–507.
- Li, C., Gao, N., Chu, W., Bond, T., and Wei, X., 2017. Comparison of THMs and HANs formation potential from the chlorination of free and combined histidine and glycine. *Chemical Engineering Journal*, 307, 487–495.
- Li, J. and Blatchley, E.R., 2007. Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environmental Science & Technology*, 41, 6732–6739.
- Lian, L., E, Y., Li, J., and Blatchley, E.R., 2014. Volatile Disinfection Byproducts Resulting from Chlorination of Uric Acid: Implications for Swimming Pools. *Environmental Science & Technology*, 48 (6), 3210–3217.
- Liang, L. and Singer, P.C., 2003. Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 37 (13), 2920–2928.
- Liss, P.S. and Slater, P.G., 1974. Flux of Gases across the Air-Sea Interface. *Nature*, 247 (5438), 181–184.
- Livingstone, D.M. and Imboden, D.M., 1993. The non-linear influence of wind-speed variability on gas transfer in lakes. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 45 (3).
- Lourencetti, C., Grimalt, J.O., Marco, E., Fernandez, P., Font-Ribera, L., Villanueva, C.M., and Kogevinas, M., 2012. Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: Air-water distributions and human exposure. *Environment International*, 45, 59–67.
- Lu, J., Zhang, T., Ma, J., and Chen, Z., 2009. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1), 140–145.
- Manasfi, T., Coulomb, B., and Boudenne, J.-L., 2017. Occurrence, origin, and toxicity of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools: An overview. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 220 (3), 591–603.
- Manasfi, T., Storck, V., Ravier, S., Demelas, C., Coulomb, B., and Boudenne, J.-L., 2015. Degradation Products of Benzophenone-3 in Chlorinated Seawater Swimming Pools. *Environmental Science & Technology*, 49 (15), 9308–9316.
- Manasfi, T., Temime-Roussel, B., Coulomb, B., Vassalo, L., and Boudenne, J.-L., 2017. Occurrence of brominated disinfection byproducts in the air and water of chlorinated seawater swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 220 (3), 583–590.
- Margerum, D.W., Gray, J.R., and Huffman, R.P., 1978. Chlorination and the formation of N-chloro compounds in water treatment. *ACS Symposium Series*, (82), 278.
- Massin, N., Bohadana, A.B., Wild, P., Hery, M., Toamain, J.P., and Hubert, G., 1998. Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine*, 55 (4), 258–263.
- Ministère de la santé, 1997. Piscines - Hygiène et Santé.
- Morris, J.C., 1966. The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°C. *Journal of Physical Chemistry*, 70 (12), 3798–3805.
- Morris, J.C. and Issac, R.A., 1981. A critical review of kinetic and thermodynamic constants for aqueous chlorine-ammonia system. *Water Chlorination: Environmental impact and health effects*, 4 (1), 49–62.
- Mouly, D., Joulain, E., Rosin, C., Beaudeau, P., Zeghnoun, A., Olszewski-Ortar, A., Munoz, J.F., Welté, B., Joyeux, M., and Seux, R., 2010. Variations in trihalomethane levels in three French water distribution systems and the development of a predictive model. *Water Research*, 44 (18), 5168–5179.

- Nguyen, T.-H., Chevallier, E., Garcia, J., Nguyen, T.-D., Laurent, A.-M., Beaubestre, C., Karpe, P., and Tran-Thi, T.-H., 2013. Innovative colorimetric sensors for the detection of nitrogen trichloride at ppb level in swimming pools. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 187, 622–629.
- Nokes, C.J., Fenton, E., and Randall, C.J., 1999. Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. *Water Research*, 33 (17), 3557–3568.
- Oliver, B.G. and Visser, S.A., 1980. Chloroform production from the chlorination of aquatic humic material : the effect of molecular weight, environment and season. *Water Research*, 14, 1137–1141.
- Pan, Y. and Zhang, X., 2013. Four Groups of New Aromatic Halogenated Disinfection Byproducts: Effect of Bromide Concentration on Their Formation and Speciation in Chlorinated Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 47 (3), 1265–1273.
- Peng, D., Saravia, F., Abbt-Braun, G., and Horn, H., 2016. Occurrence and simulation of trihalomethanes in swimming pool water: A simple prediction method based on DOC and mass balance. *Water Research*, 88, 634–642.
- Peters, R.J.B., De Leer, E.W.B., and De Galan, L., 1990. Chlorination of Cyanoethanoic Acid in Aqueous Medium. *Environmental Science & Technology*, 24 (1), 81–86.
- Putnam, D.F., 1971. Composition and concentrative properties of human urine. *National Aeronautics and Space Administration*.
- Rebenne, L.M., Gonzalez, A.C., and Olson, T.M., 1996. Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes. *Environmental Science & Technology*, 30, 2235–2242.
- Reckhow, D.A., Singer, P.C., and Malcolm, R.L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environmental Science & Technology*, 24 (11), 1655–1664.
- Righi, E., Fantuzzi, G., Predieri, G., and Aggazzotti, G., 2014. Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy. *Microchemical Journal*, 113, 23–29.
- Rios, R.V.R.A., Da Rocha, L.L., Vieira, T.G., Lago, R.M., and Augusti, R., 2000. On-line monitoring by membrane introduction mass spectrometry of chlorination of organics in water. Mechanistic and kinetic aspects of chloroform formation. *Journal of Mass Spectrometry*, 35 (5), 618–624.
- Samples, W.R., 1959. A study on the chlorination of urea. Harvard University, Cambridge, MA.
- Sander, R., 1999. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry.
- Schmalz, C., Frimmel, F.H., and Zwiener, C., 2011. Trichloramine in swimming pools – Formation and mass transfer. *Water Research*, 45 (8), 2681–2690.
- Schuez-Havupalo, L., Karppinen, S., Toivonen, L., Kaljonen, A., Jartti, T., Waris, M., and Peltola, V., 2014. Association between infant swimming and rhinovirus-induced wheezing. *Acta Paediatrica*, 103 (11), 1153–1158.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., and Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley-Interscience.
- Seux, R., 1988. Evolution de la pollution apportée par les baigneurs dans les eaux de piscines sous l'action du chlore. *Journal Français d'Hydrologie*, 2 (19), 151–168.
- Shah, A.D. and Mitch, W.A., 2012. Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and N-Nitrosamines: A Critical Review of Nitrogenous Disinfection Byproduct Formation Pathways. *Environmental Science & Technology*, 46 (1), 119–131.
- Shang, C. and Blatchley, E.R., 1999. Differentiation and Quantification of Free Chlorine and Inorganic Chloramines in Aqueous Solution by MIMS. *Environmental Science & Technology*, 33 (13), 2218–2223.
- Shang, C., Gong, W.-L., and Blatchley, E.R., 2000. Breakpoint Chemistry and Volatile Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Model Organic-N Compounds. *Environmental Science & Technology*, 34, 1721–1728.

- Slivon, L.E., Bauer, M.R., Ho, J.S., and Budde, W.L., 1991. Helium-Purged Hollow Fiber Membrane Mass Spectrometer Interface for Continuous Measurement of Organic Compounds in Water. *Analytical Chemistry*, 63, 1335–1340.
- Soltermann, F., Canonica, S., and von Gunten, U., 2015. Trichloramine reactions with nitrogenous and carbonaceous compounds: Kinetics, products and chloroform formation. *Water Research*, 71, 318–329.
- Soltermann, F., Widler, T., Canonica, S., and von Gunten, U., 2014. Comparison of a novel extraction-based colorimetric (ABTS) method with membrane introduction mass spectrometry (MIMS): Trichloramine dynamics in pool water. *Water Research*, 58, 258–268.
- Tableau n°66 du Décret n°2003-110 du 11 février 2003, 2003.
- Tachikawa, M., Aburada, T., Tezuka, M., and Sawamura, R., 2005. Occurrence and production of chloramines in the chlorination of creatinine in aqueous solution. *Water Research*, 39 (2–3), 371–379.
- Tardif, R., Catto, C., Haddad, S., Simard, S., and Rodriguez, M., 2016. Assessment of air and water contamination by disinfection by-products at 41 indoor swimming pools. *Environmental Research*, 148, 411–420.
- Teo, T.L.L., Coleman, H.M., and Khan, S.J., 2015. Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control. *Environment International*, 76, 16–31.
- Thompson, A.J., Creba, A.S., Ferguson, R.M., Krogh, E.T., and Gill, C.G., 2006. A coaxially heated membrane introduction mass spectrometry interface for the rapid and sensitive on-line measurement of volatile and semi-volatile organic contaminants in air and water at parts-per-trillion levels. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20 (13), 2000–2008.
- Tortell, P.D., 2005. Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 3, 24–37.
- Trehy, M.L., Yost, R.A., and Miles, C.J., 1986. Chlorination Byproducts of Amino Acids in Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 20 (11), 1117–1122.
- Tretyakova, N.Y., Lebedev, A.T., and Petrosyan, V.S., 1994. Degradative pathway for aqueous chlorination of orcinol. *Environmental Science & Technology*, 28, 606–613.
- Truijens, M. and Toussaint, H., 2005. Biomechanical aspects of peak performance in human swimming. *Animal Biology*, 55 (1), 17–40.
- Valeriani, F., Protano, C., Vitali, M., and Romano Spica, V., 2017. Swimming attendance during childhood and development of asthma: Meta-analysis. *Pediatrics International*, 59 (5), 614–621.
- Ward, A.J., Bruni, E., Lykkegaard, M.K., Feilberg, A., Adamsen, A.P.S., Jensen, A.P., and Poulsen, A.K., 2011. Real time monitoring of a biogas digester with gas chromatography, near-infrared spectroscopy, and membrane-inlet mass spectrometry. *Bioresource Technology*, 102 (5), 4098–4103.
- Watson, J.M. and Payne, P.A., 1990. A study of organic compound pervaporation through silicone rubber. *Journal of Membrane Science*, 49, 171–205.
- Weaver, W.A., Li, J., Wen, Y., Johnston, J., Blatchley, M.R., and Blatchley III, E.R., 2009. Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Research*, 43 (13), 3308–3318.
- Weng, S. and Blatchley, E.R., 2011. Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use: National swimming competition. *Water Research*, 45 (16), 5241–5248.
- Weng, S., Li, J., and Blatchley, E.R., 2012. Effects of UV254 irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic-N precursors in swimming pools. *Water Research*, 46 (8), 2674–2682.
- Weng, S.-C., Weaver, W.A., Zare Afifi, M., Blatchley, T.N., Cramer, J.S., Chen, J., and Blatchley, E.R., 2011. Dynamics of gas-phase trichloramine (NCl<sub>3</sub>) in chlorinated, indoor swimming pool facilities: Dynamics of gas-phase NCl<sub>3</sub> in pools. *Indoor Air*, 21 (5), 391–399.

- WHO, 2006. Guidelines for safe recreational water, vol. 2.
- Wiant, C., 2011. A Snapshot of Swimmer Hygiene Behavior. *International Journal of Aquatic Research and Education*, 5 (3).
- Yang, X. and Shang, C., 2005. Quantification of aqueous cyanogen chloride and cyanogen bromide in environmental samples by MIMS. *Water Research*, 39 (9), 1709–1718.
- Yu, Y. and Reckhow, D.A., 2015. Kinetic Analysis of Haloacetonitrile Stability in Drinking Waters. *Environmental Science & Technology*, 49 (18), 11028–11036.
- Yu, Y. and Reckhow, D.A., 2017. Formation and Occurrence of *N-Chloro*-2,2-dichloroacetamide, a Previously Overlooked Nitrogenous Disinfection Byproduct in Chlorinated Drinking Waters. *Environmental Science & Technology*, 51 (3), 1488–1497.
- Z. Alouini and R. Seux, 1988. Kinetics and mechanisms of hypochlorite oxidation of creatinine. *Water Research*, Jun, pp. 1519–1526.
- Zhang, T., Xu, B., Wang, A., and Cui, C., 2018. Degradation kinetics of organic chloramines and formation of disinfection by-products during chlorination of creatinine. *Chemosphere*, 195, 673–682.
- Zhang, X., Yang, H., Wang, X., Fu, J., and Xie, Y.F., 2013. Formation of disinfection by-products: Effect of temperature and kinetic modeling. *Chemosphere*, 90 (2), 634–639.
- Zhang, X., Yang, H., Wang, X., Karanfil, T., and Xie, Y.F., 2015. Trihalomethane hydrolysis in drinking water at elevated temperatures. *Water Research*, 78, 18–27.
- Zwiener, C., Richardson, S.D., De Marini, D.M., Grummt, T., Glauner, T., and Frimmel, F.H., 2007. Drowning in Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water. *Environmental Science & Technology*, 41 (2), 363–372.

## Annexes

### Annexe 1 : Liste des expériences de chloration réalisées

Tableau 31 : Liste des expériences de chloration réalisées

Composé ou solution	Dose initiale de chlore (mg Cl <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Temps de contact (h)	Paramètres mesurés	Référence de l'expérience
BFA mix	90	700	Chlore libre, TCM	BFA90
BFA mix	90	1920	TCM	BFA90L
BFA mix	90	10	TCM, DCAN	BFA90S
BFA mix	65	160	Chlore libre, TCM	BFA65
Urea	90	18	Chlore libre	U90
Urea	710	1	Chlore libre	U_DL_710 (De Laat <i>et al.</i> 2011)
Citric acid	10	30	TCM	CA10
Citric acid	30	160	Chlore libre, TCM	CA30
Citric acid	65	350	TCM	CA65
Citric acid	90	10	TCM	CA90S
Citric acid	90	270	TCM	CA90
Citric acid	90	1920	TCM	CA90L
Citric acid	20	120	TCM	CA_B_20 (Blatchley <i>et al.</i> 2003)
Creatinine	30	150	Chlore libre	C30
Creatinine	90	270	Chlore libre, TCM	C90
Creatinine	8,7	96	Chlore libre	C_B_10 (Li and Blatchley 2007)
L-Histidine	5	170	Chlore libre, TCM, DCAN	H5
L-Histidine	10	27	TCM, DCAN	H10
L-Histidine	30	170	Chlore libre, TCM	H30
L-Histidine	30	20	DCAN	H30S
L-Histidine	60	10	DCAN	H60
L-Histidine	90	270	Chlore libre, TCM	H90
L-Histidine	90	10	DCAN	H90S
Uric acid	5	10	Chlore libre	UA5
Uric acid	30	170	Chlore libre	UA30
Uric acid	90	270	Chlore libre, TCM	UA90
Uric acid	17	72	Chlore libre	UA_L_20 (Lian <i>et al.</i> 2014)
Uric acid	28	72	Chlore libre	UA_L_30 (Lian <i>et al.</i> 2014)
Hippuric acid	5	24	Chlore libre	HA5
Hippuric acid	30	170	Chlore libre, TCM	HA30

**Annexe 2 : Limites de quantification pour les composés analysés à l'ENSCR (Rennes)**

**Tableau 32 : Limites de quantification des différents SPCs analysés à Rennes**

<b>Méthode d'analyse</b>	<b>Composé</b>	<b>LOQ</b>
HS-GC-MS	TCM (eau)	5 µg.L <sup>-1</sup>
Hydrolyse + HS-GC-MS	Hydrate de chloral	5 µg.L <sup>-1</sup>
HS-trap-GC-MS	BDCM	0,2 µg.L <sup>-1</sup>
	DBCM	0,2 µg.L <sup>-1</sup>
	DCAN	2 µg.L <sup>-1</sup>
	DCAA	6 µg.L <sup>-1</sup>
	TCAA	2 µg.L <sup>-1</sup>
	BCAA	4 µg.L <sup>-1</sup>
	DBAA	2 µg.L <sup>-1</sup>
TDU-GC-MS	TCM (air)	10 µg.m <sup>-3</sup>
Chromatographie ionique (INOVALYS)	Chlorures	0,1 mg.L <sup>-1</sup>

### Annexe 3 : Demande en chlore : résultats expérimentaux et adéquation avec le modèle

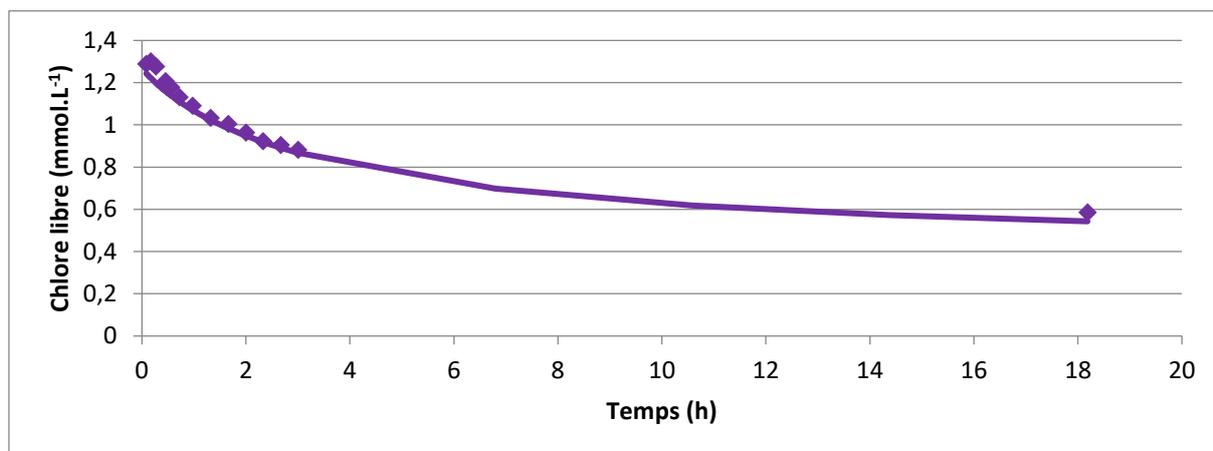


Figure 87 : Consommation de chlore lors de la chloration de l'urée,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm,  $T = 27^\circ C$

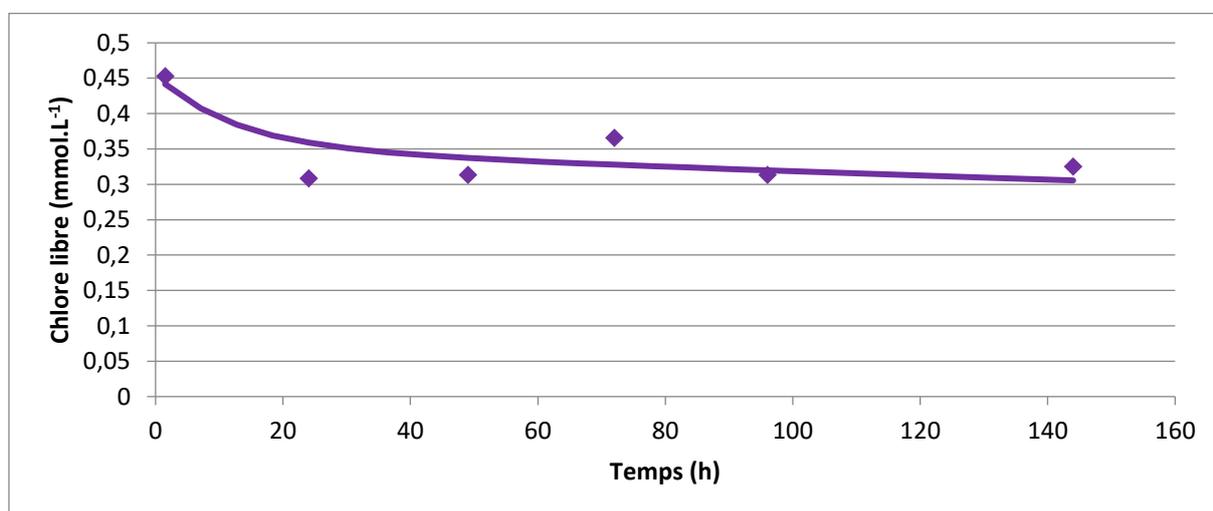


Figure 88 : Consommation de chlore lors de la chloration de la créatinine,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27^\circ C$

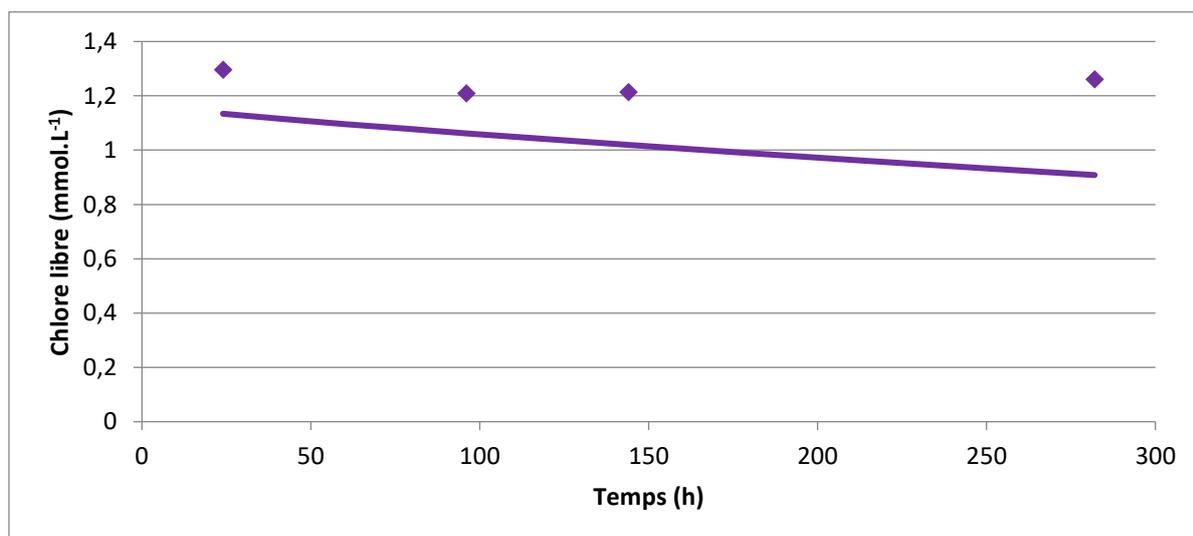


Figure 89 : Consommation de chlore lors de la chloration de la créatinine,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm,  $T = 27^\circ C$

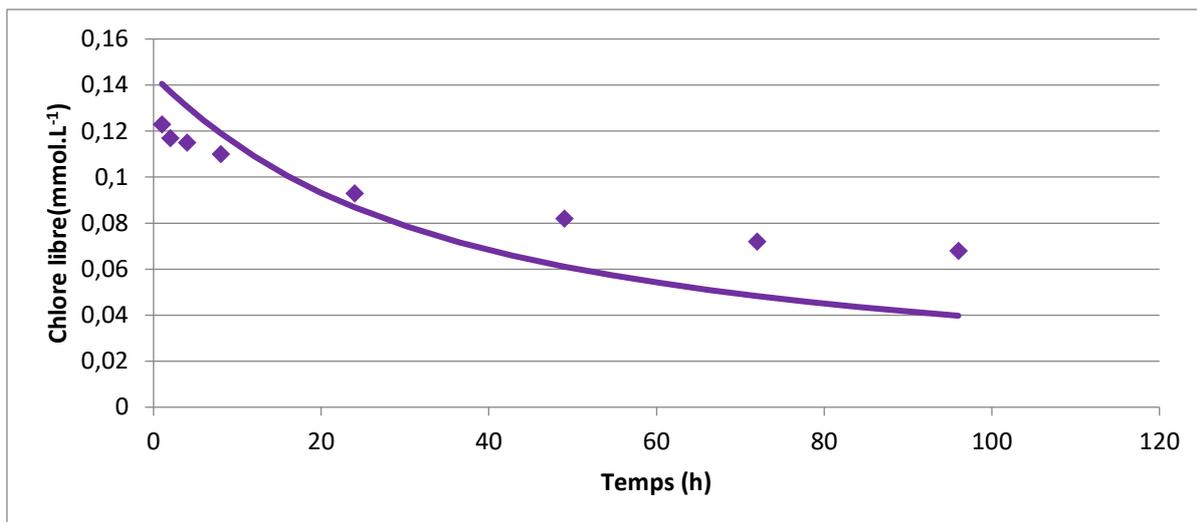


Figure 90 : Consommation de chlore lors de la chloration de la créatinine,  $[Cl_2]_0 = 10$  ppm,  $[creatinine]_0 = 18 \mu M$ ,  $T = 27^\circ C$

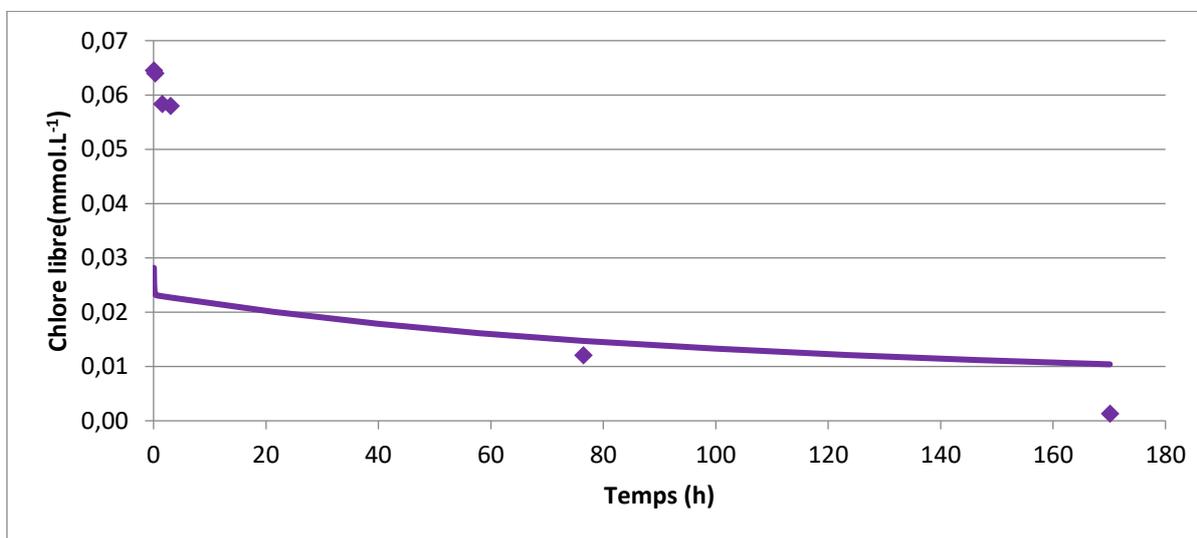


Figure 91 : Consommation de chlore lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 5$  ppm,  $T = 27^\circ C$

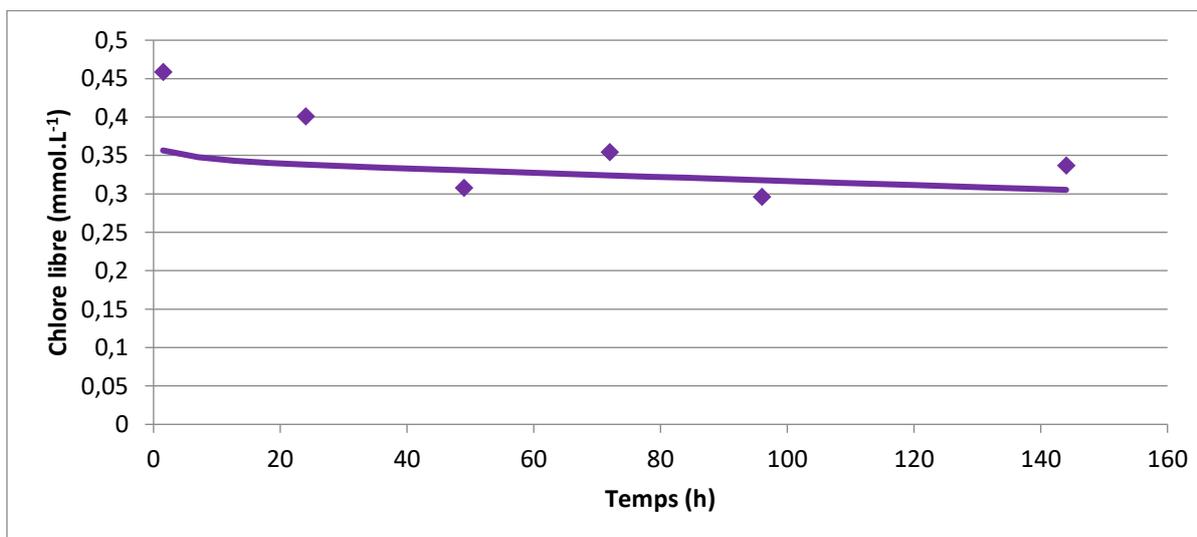


Figure 92 : Consommation de chlore lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27^\circ C$

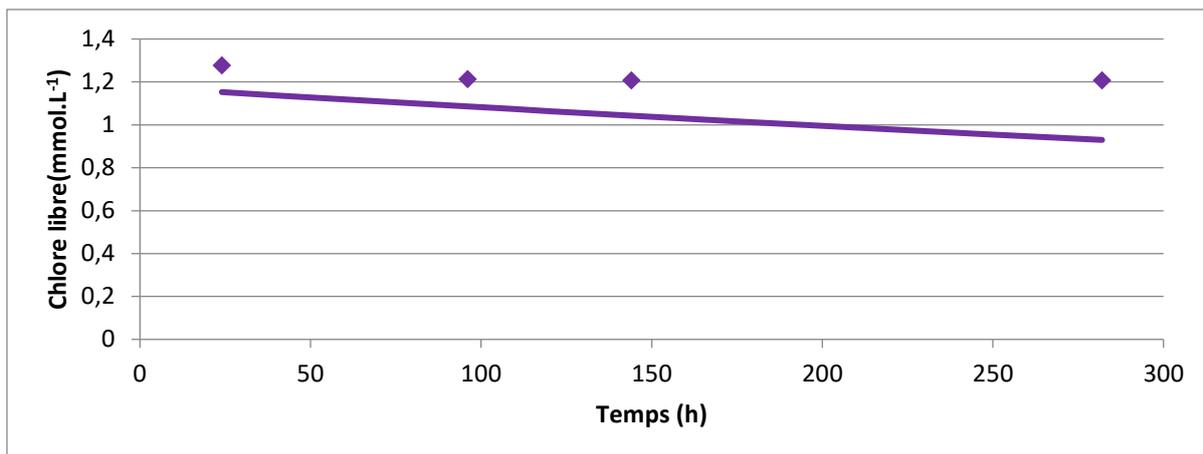


Figure 93 : Consommation de chlore lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm,  $T = 27^\circ C$

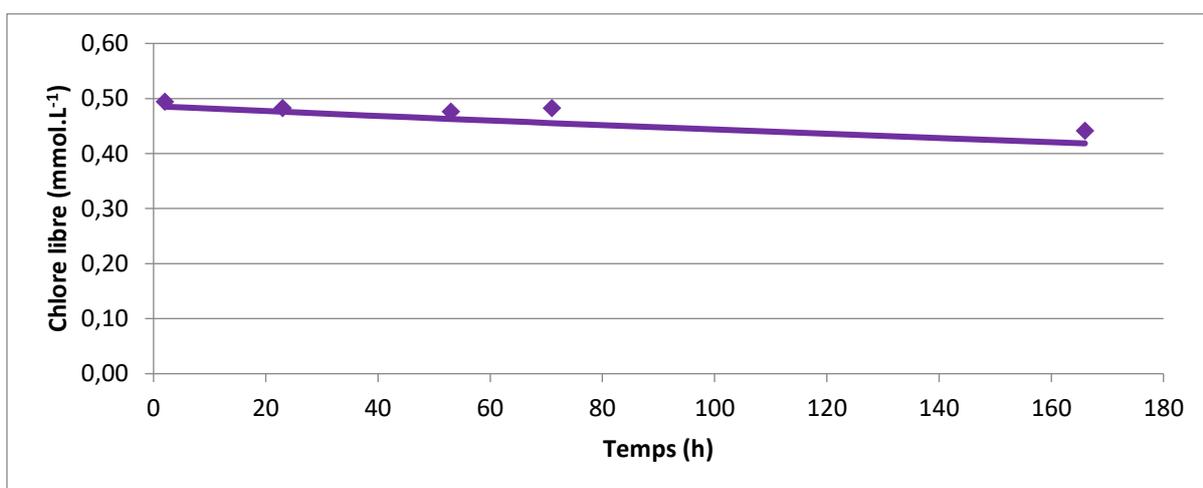


Figure 94 : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide citrique,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27^\circ C$

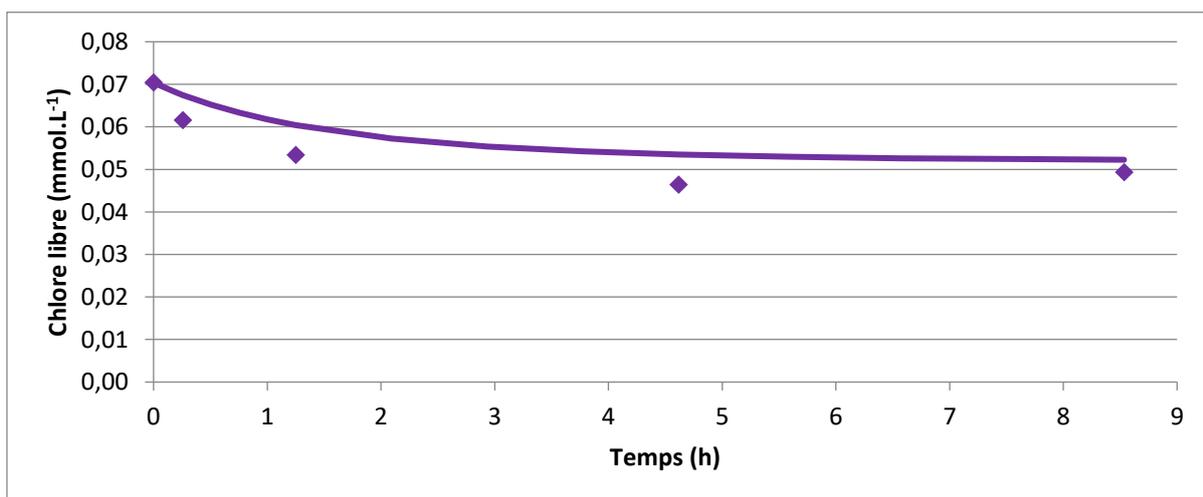
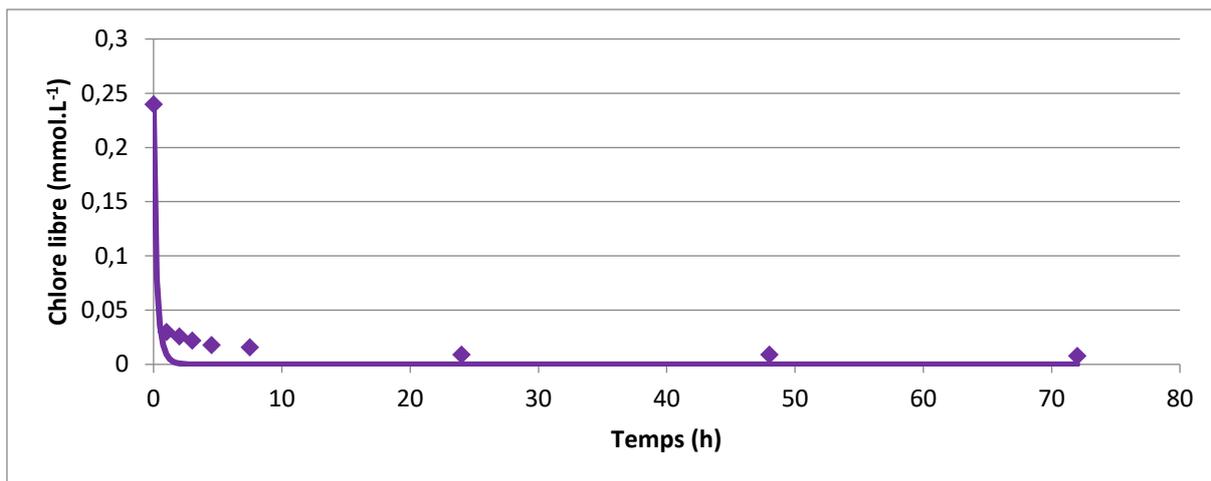
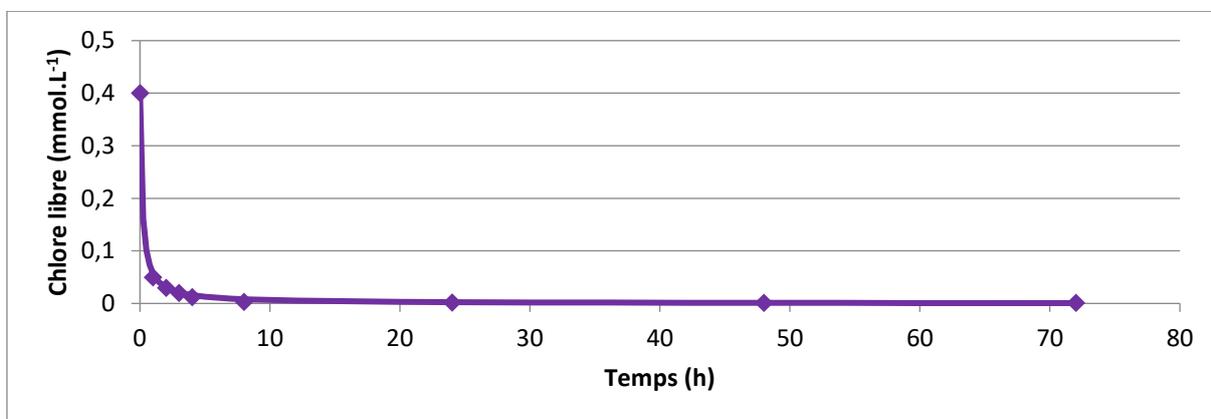


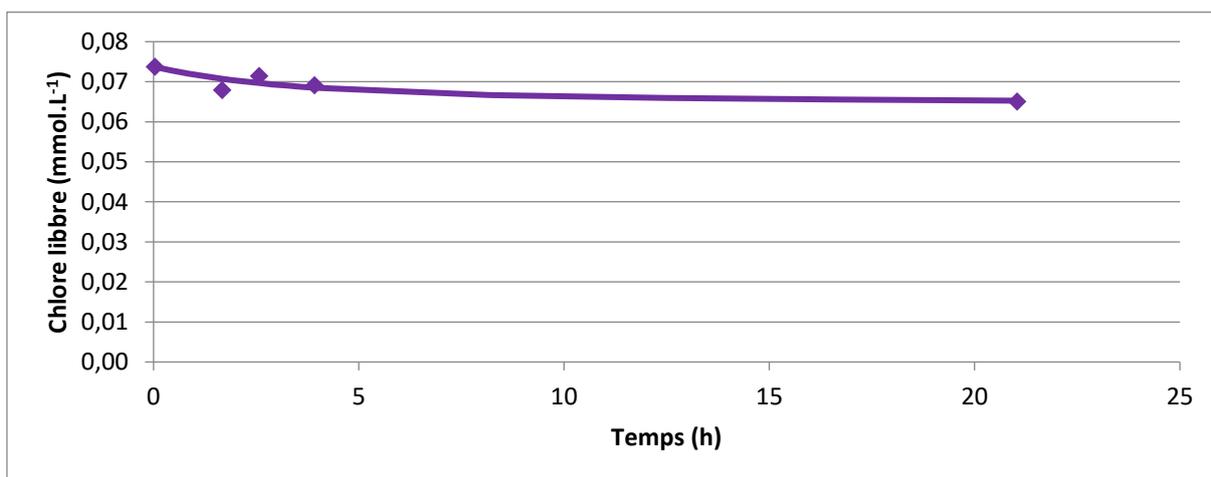
Figure 95 : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide urique,  $[Cl_2]_0 = 5$  ppm,  $T = 27^\circ C$



**Figure 96** : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide urique,  $[Cl_2]_0 = 17$  ppm, [acide urique] = 50  $\mu$ M, pH = 7 (Lian *et al.* 2014)



**Figure 97** : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide urique,  $[Cl_2]_0 = 28$  ppm, [acide urique] = 50  $\mu$ M, pH = 7 (Lian *et al.* 2014)



**Figure 98** : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide hippurique,  $[Cl_2]_0 = 5$  ppm, T = 27°C

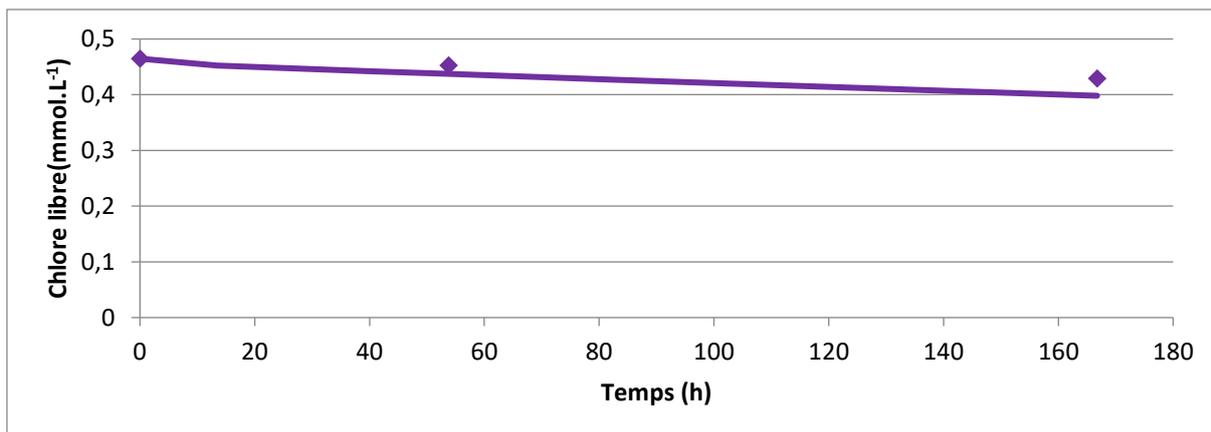


Figure 99 : Consommation de chlore lors de la chloration de l'acide hippurique,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27^\circ C$

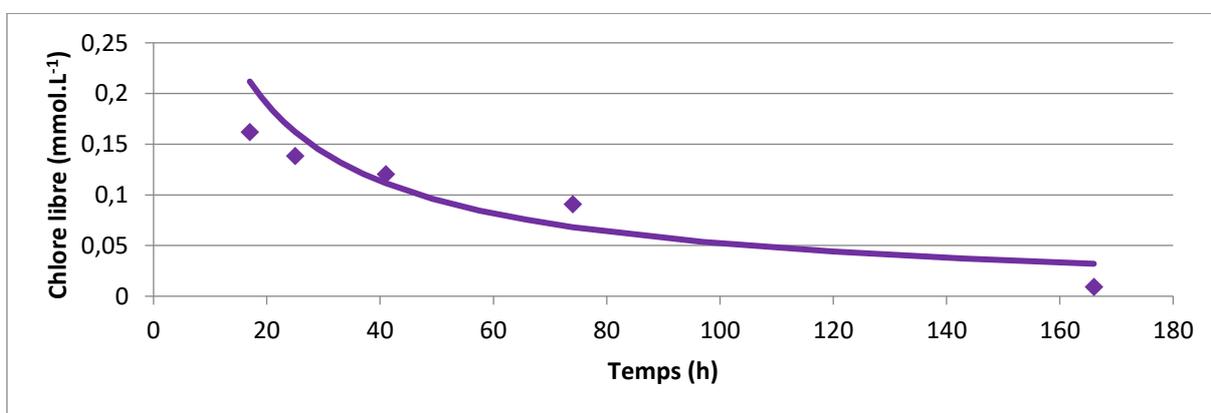


Figure 100 : Consommation de chlore lors de la chloration du BFA,  $[Cl_2]_0 = 65$  ppm,  $T = 27^\circ C$

#### Annexe 4 : Formation du chloroforme : résultats expérimentaux et adéquation avec le modèle

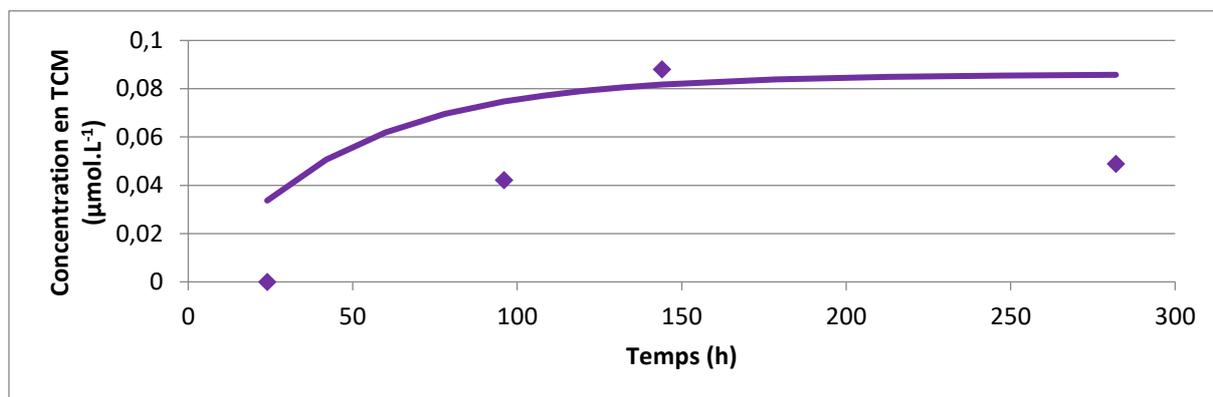


Figure 101 : Formation de TCM lors de la chloration de la créatinine,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm,  $T = 27$  °C

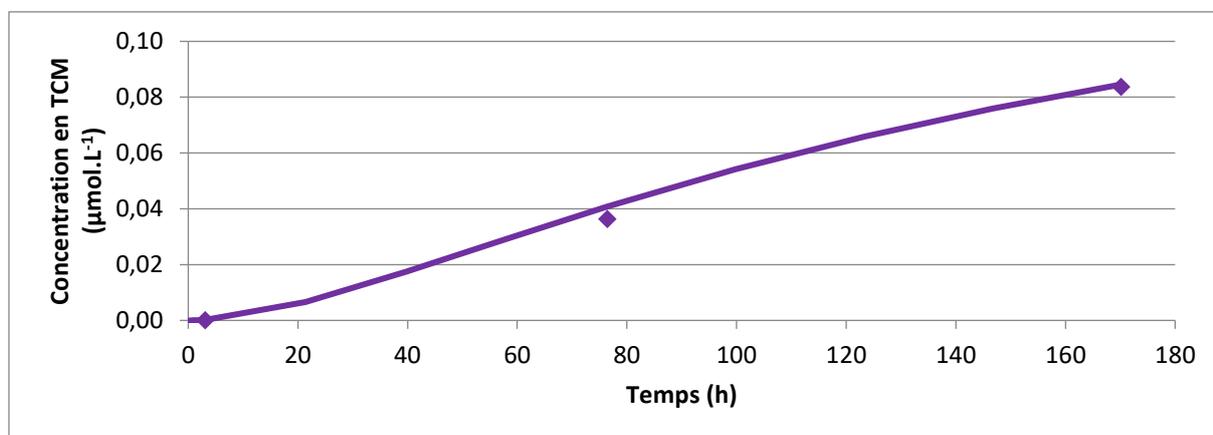


Figure 102 : Formation de TCM lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 5$  ppm,  $T = 27$  °C

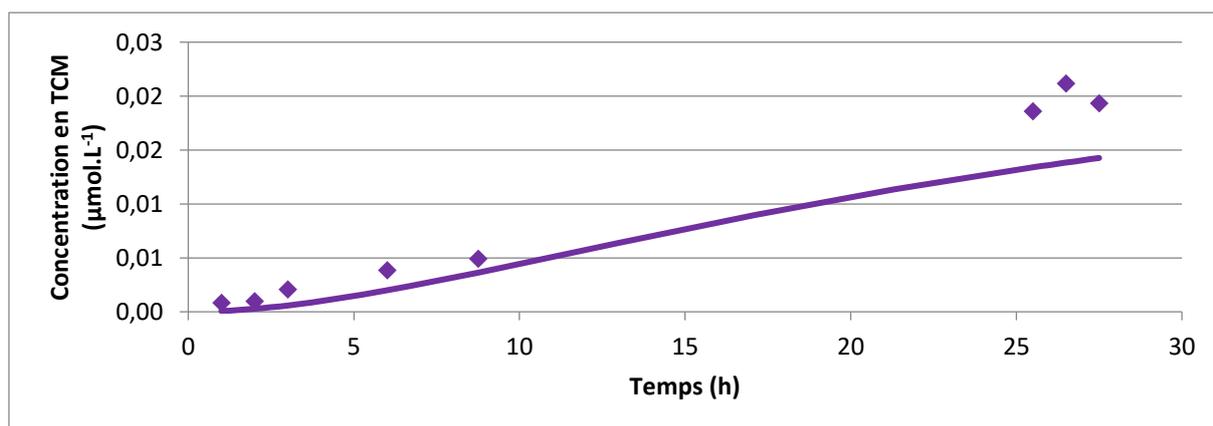


Figure 103 : Formation de TCM lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 10$  ppm,  $T = 27$  °C

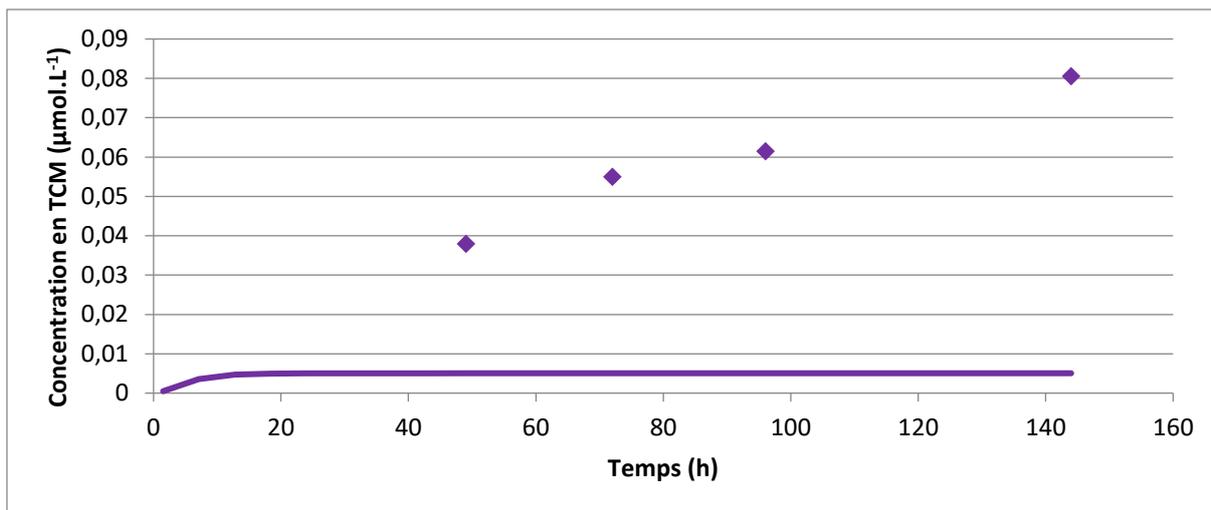


Figure 104 : Formation de TCM lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27$  °C

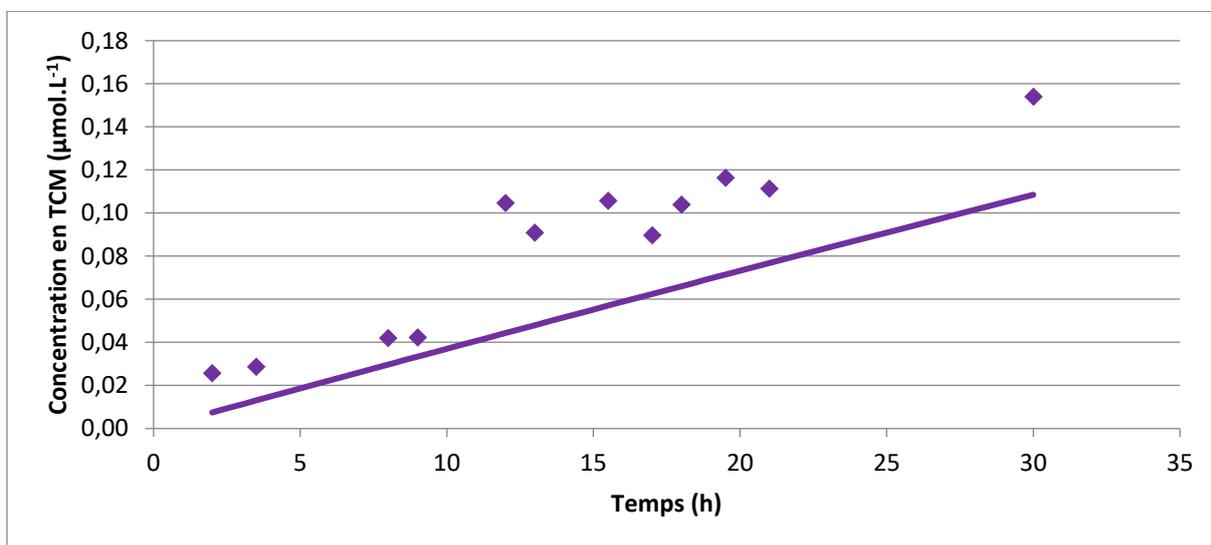


Figure 105 : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique,  $[Cl_2]_0 = 10$  ppm,  $T = 27$  °C

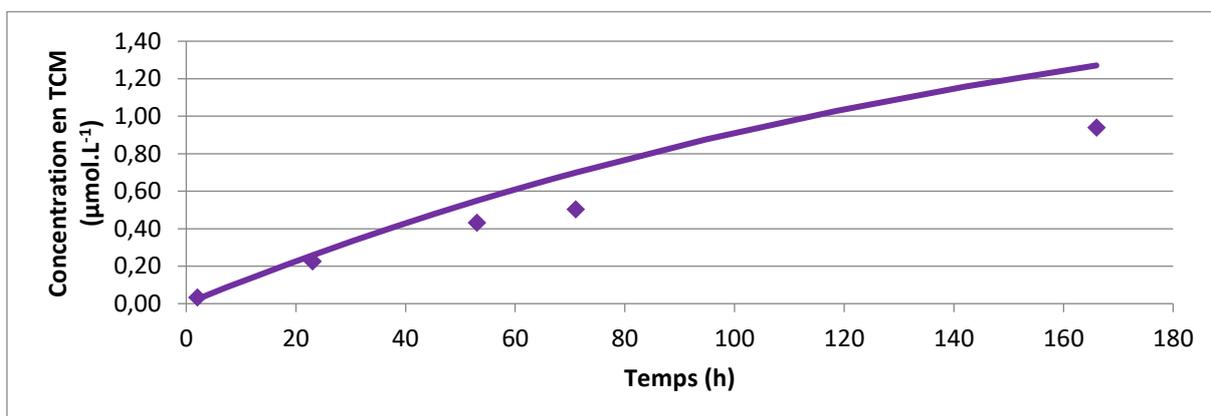


Figure 106 : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27$  °C

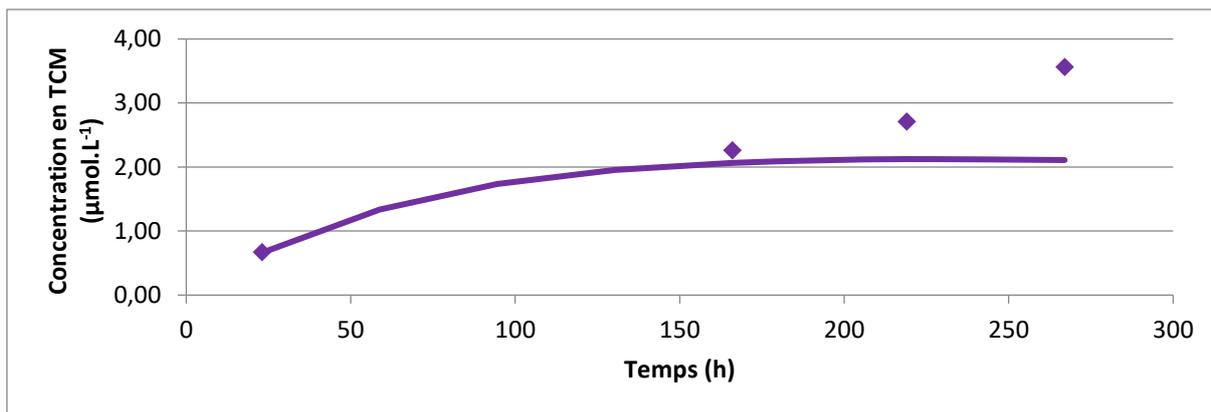


Figure 107 : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm,  $T = 27$  °C

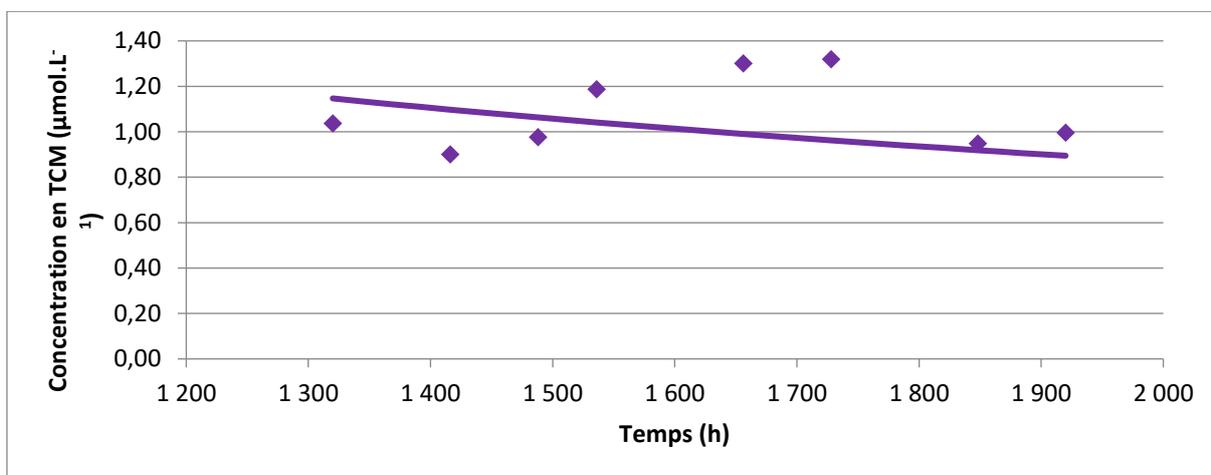


Figure 108 : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide citrique,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm,  $T = 27$  °C

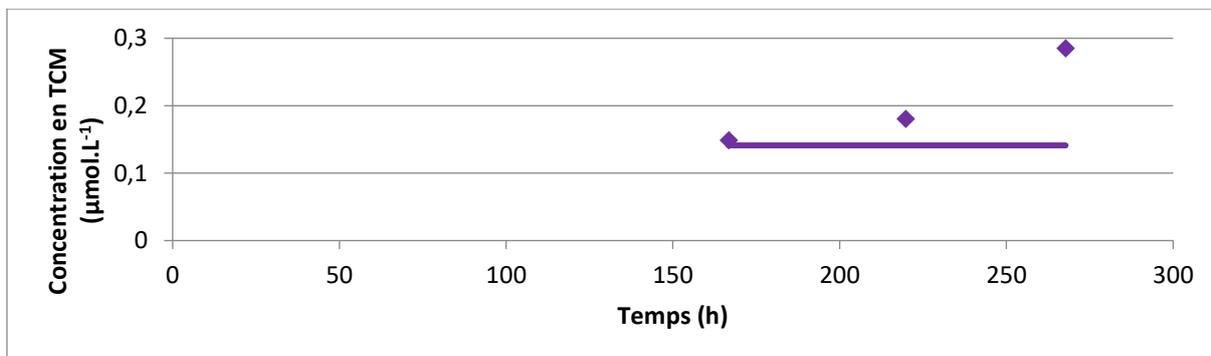


Figure 109 : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide urique,  $[Cl_2]_0 = 90$  ppm,  $T = 27$  °C

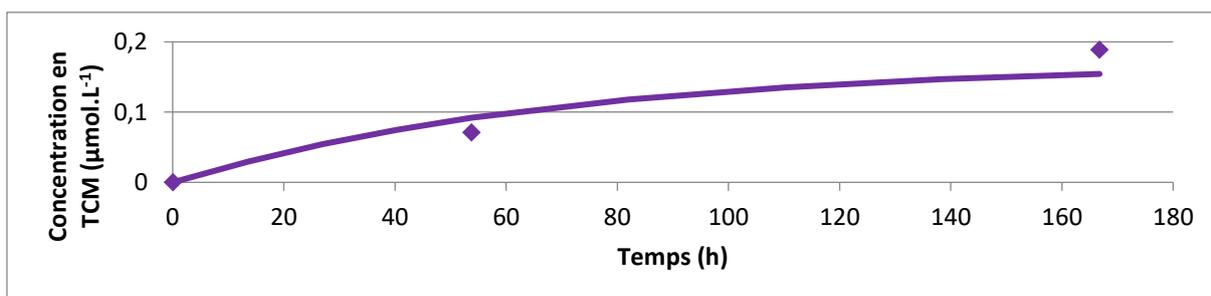


Figure 110 : Formation de TCM lors de la chloration de l'acide hippurique,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27$  °C

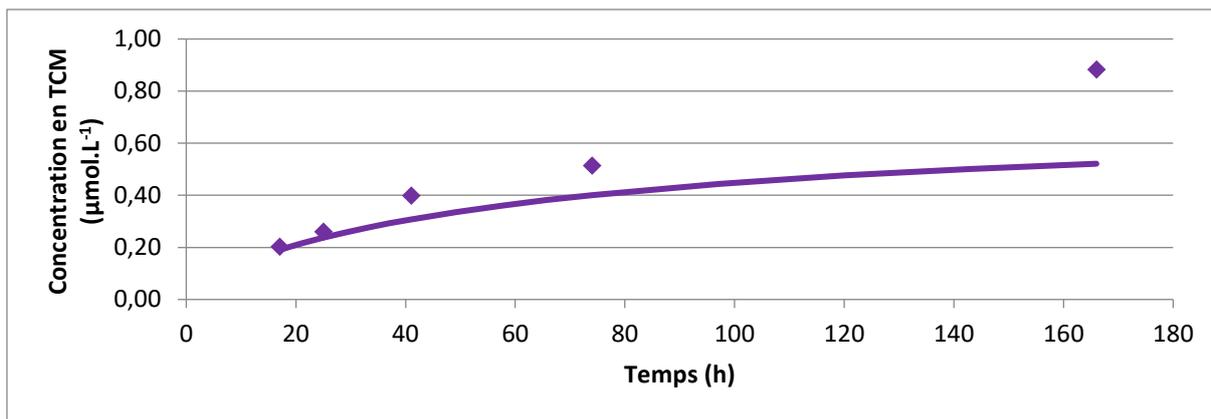


Figure 111 : Formation de TCM lors de la chloration du BFA,  $[Cl_2]_0 = 65 \text{ ppm}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$

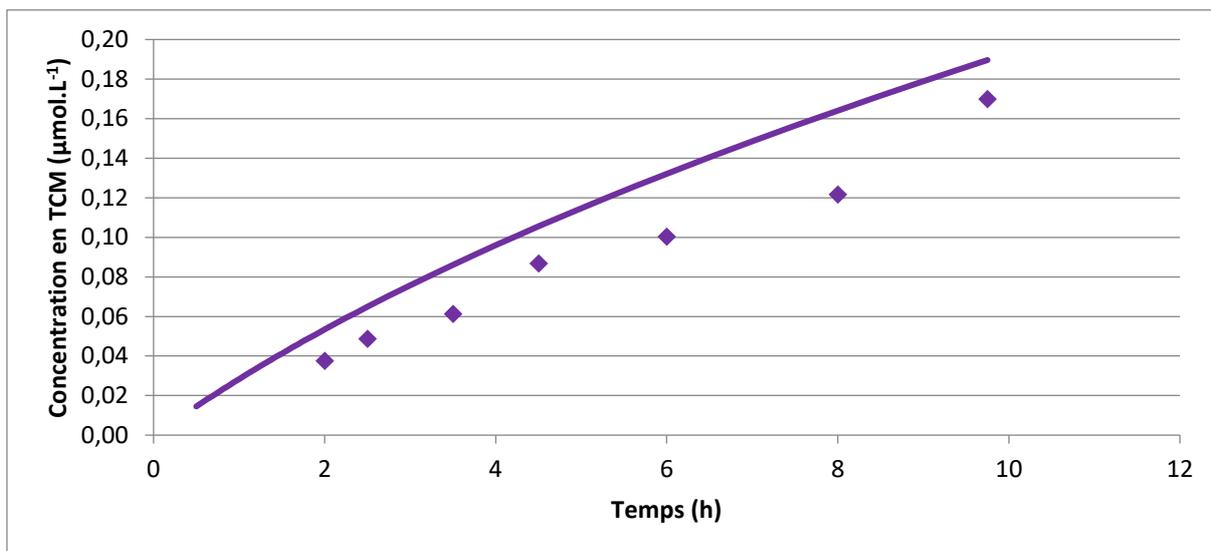


Figure 112 : Formation de TCM lors de la chloration du BFA,  $[Cl_2]_0 = 90 \text{ ppm}$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$

## Annexe 5 : Formation du dichloroacétonitrile et dichlorométhylamine : résultats expérimentaux et adéquation avec le modèle

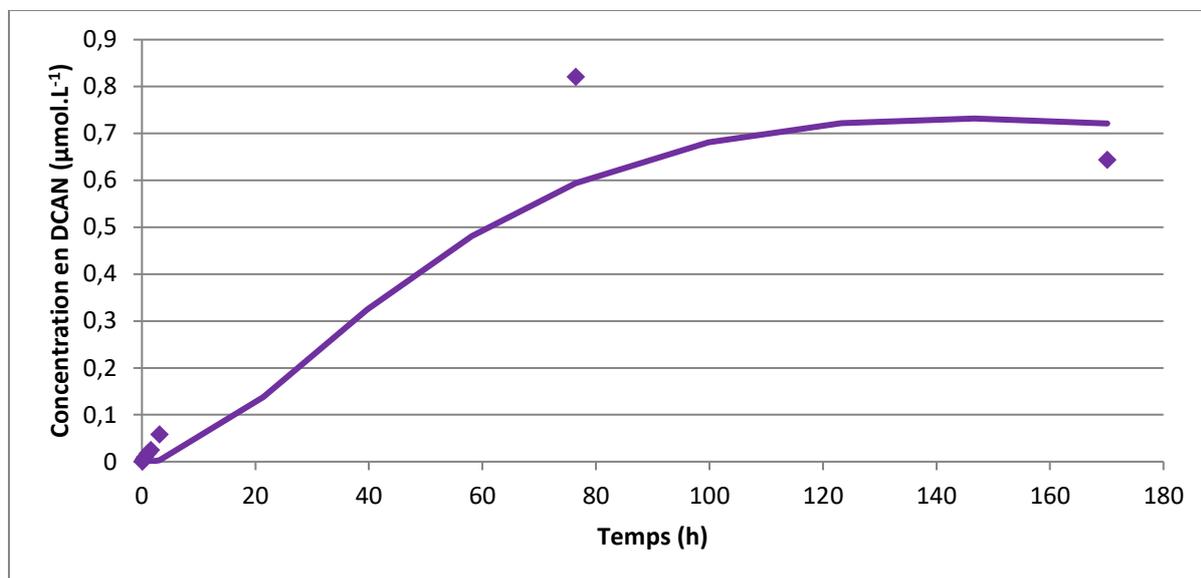


Figure 113 : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 5 \text{ ppm}$ ,  $T = 27 \text{ °C}$

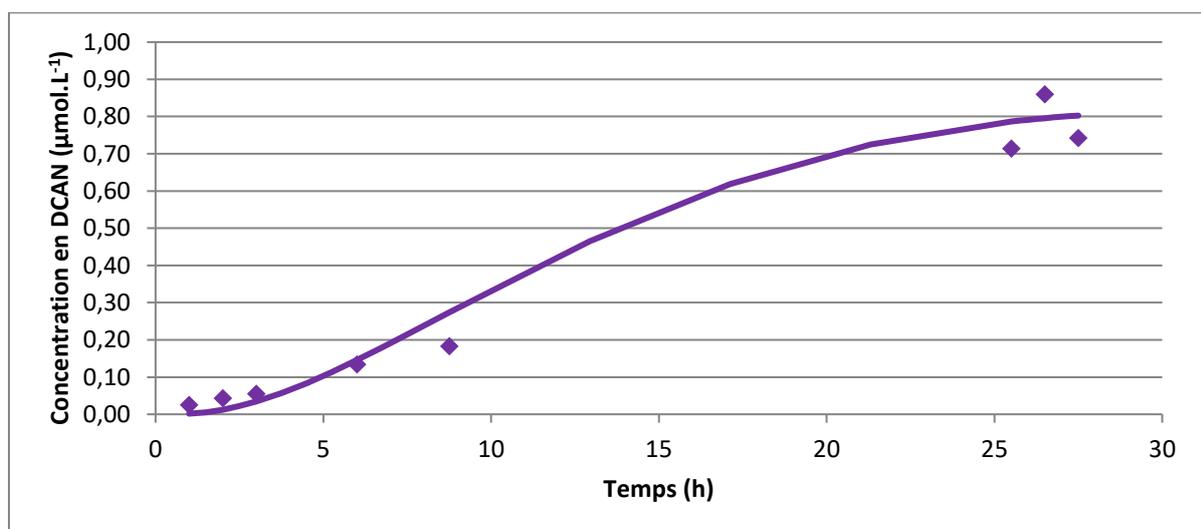


Figure 114 : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 10 \text{ ppm}$ ,  $T = 27 \text{ °C}$

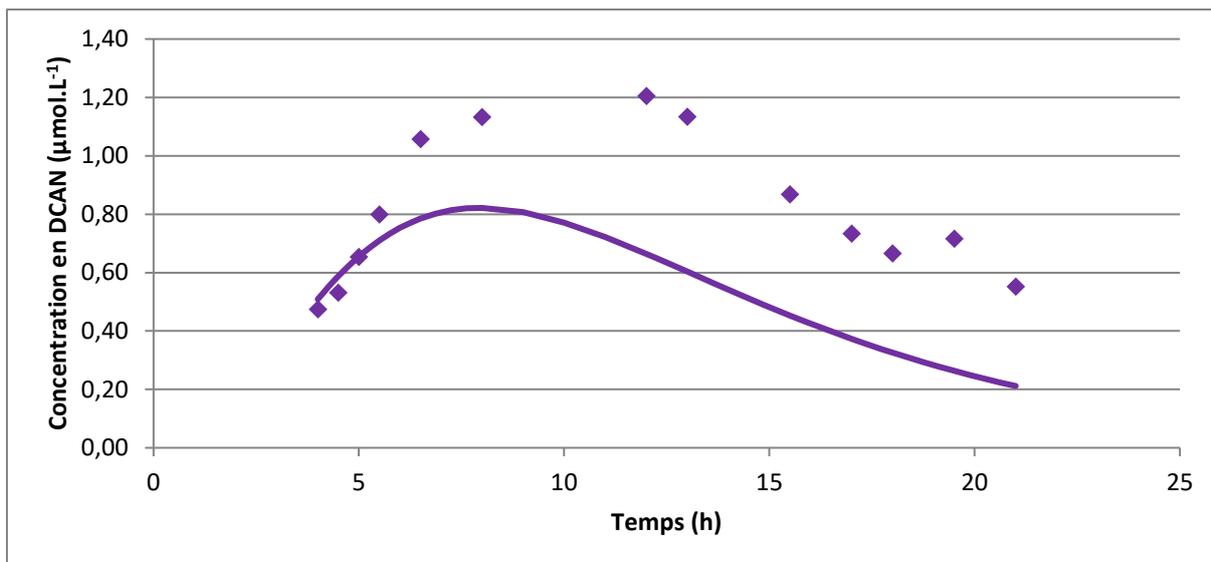


Figure 115 : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 30$  ppm,  $T = 27$  °C

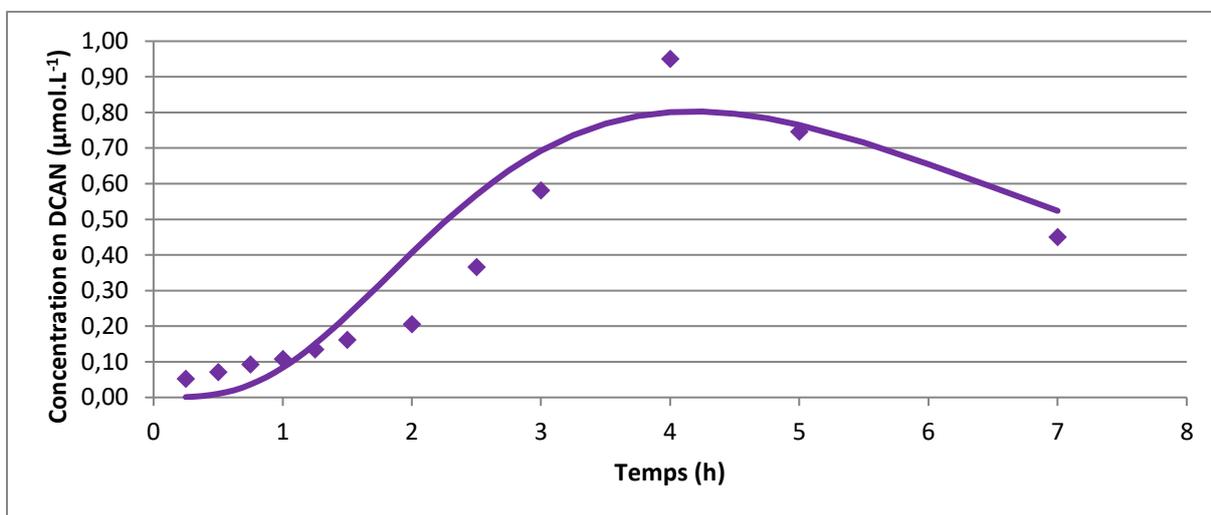


Figure 116 : Formation de DCAN lors de la chloration de la L-histidine,  $[Cl_2]_0 = 60$  ppm,  $T = 27$  °C

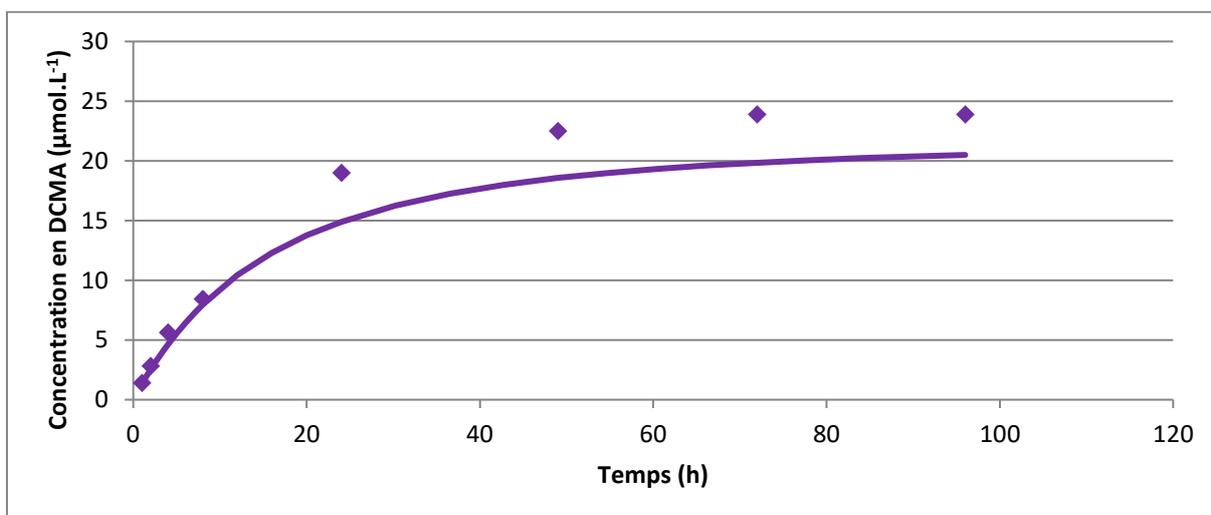
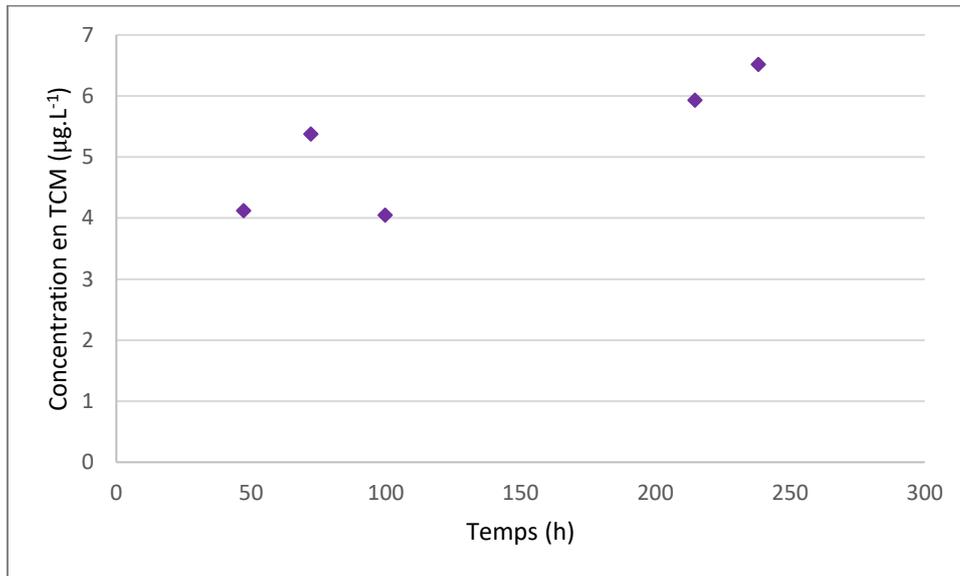


Figure 117 : Formation de DCMA lors de la chloration de créatinine,  $[Cl_2]_0 = 10$  ppm,  $[creatinine]_0 = 18$  µM (Li and Blatchley 2007)

**Annexe 6 : Chloroforme formé par hydrolyse de l'eau du robinet à pH = 7,5**



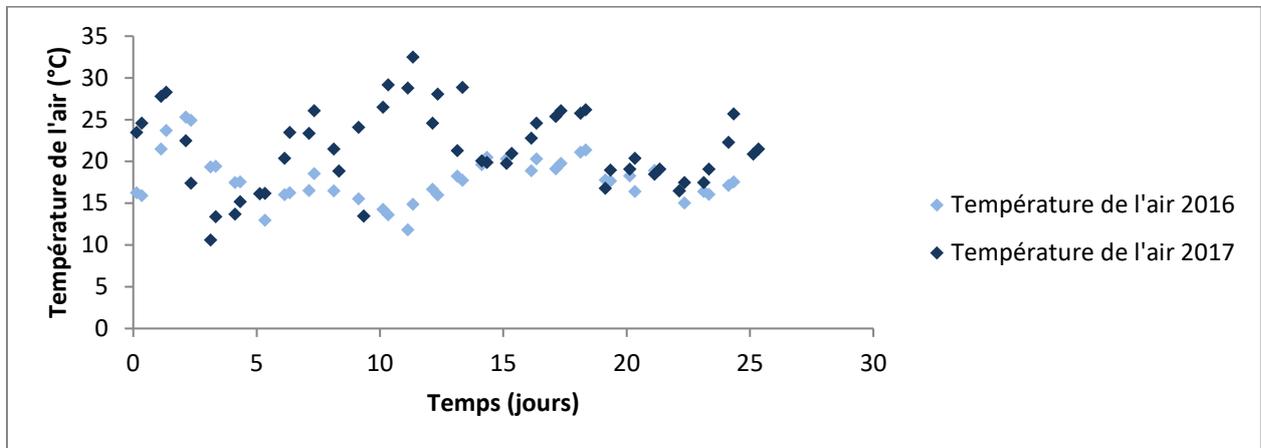
**Figure 118 :** Quantité de chloroforme formé par hydrolyse de l'eau du robinet à pH = 7,5

## Annexe 7 : Débits des pompes doseuses distribuant le BFA pour les différentes campagnes

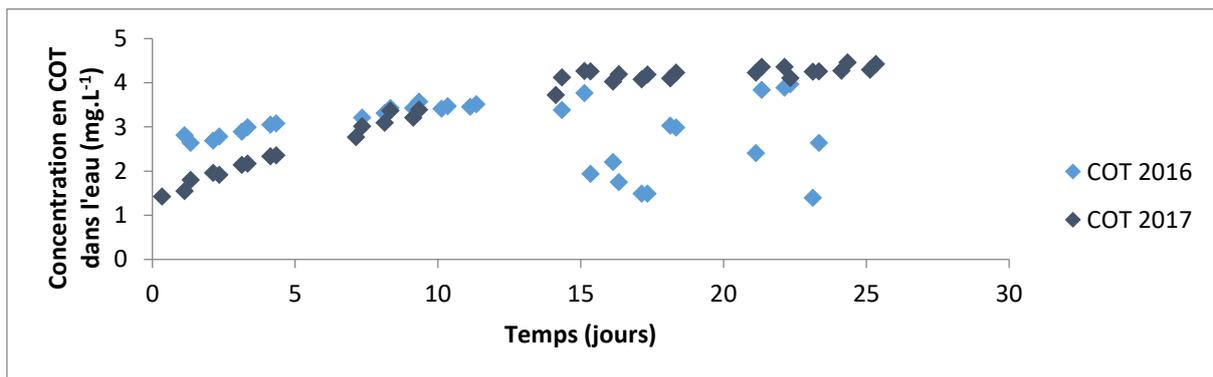
**Tableau 33** : Débits des pompes doseuses distribuant le BFA pour les différentes campagnes

Campagne	Débit pompe 1 (mL.h <sup>-1</sup> )	Débit pompe 2 (mL.h <sup>-1</sup> )	Débit pompe 3 (mL.h <sup>-1</sup> )
6 nageurs 2016	200	200	200
6 nageurs 2017	225	245	300
3 nageurs 2017	190,8	254,4	256,8

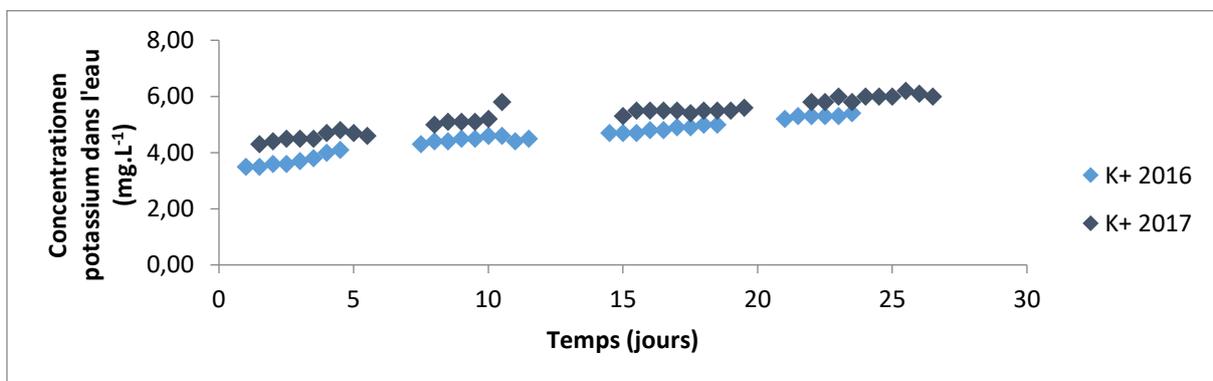
**Annexe 8 : Évolution des paramètres généraux et des concentrations en SPCs dans le bassin expérimental en 2016 et 2017**



**Figure 119 : Évolution de la température de l'air en 2016 et 2017**



**Figure 120 : Évolution du COT dans le bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017**



**Figure 121 : Évolution du potassium dans le bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017**

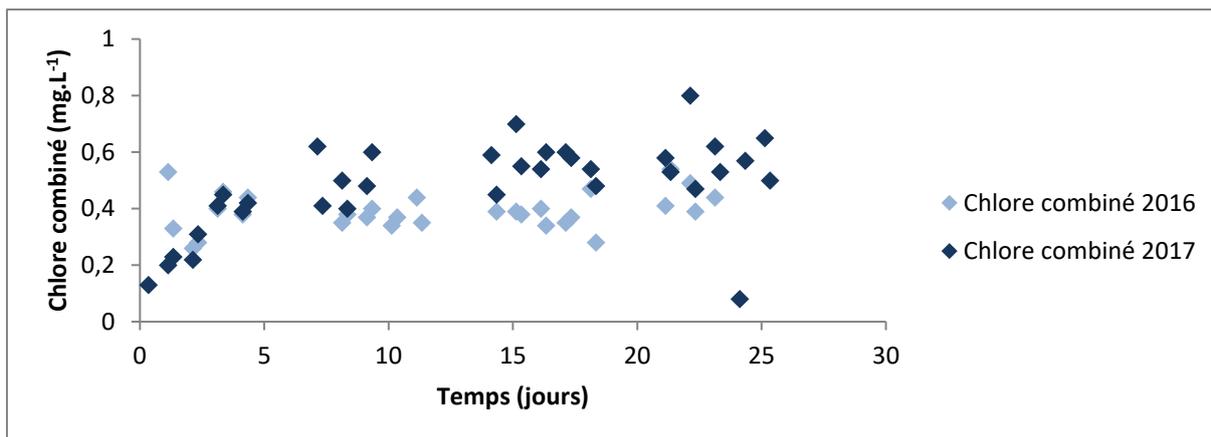


Figure 122 : Évolution du chlore combiné dans le bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

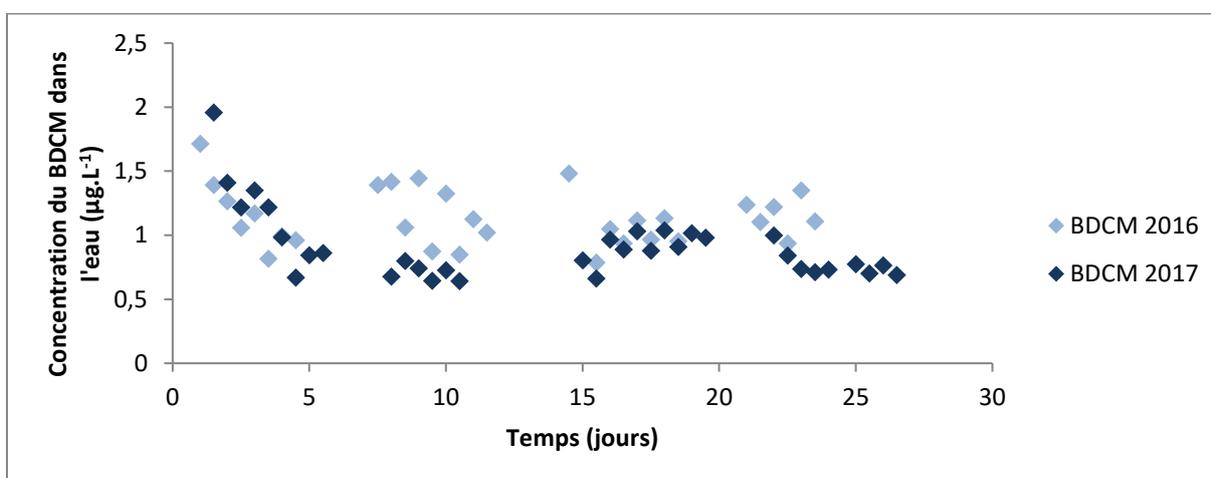


Figure 123 : Évolution du BDCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

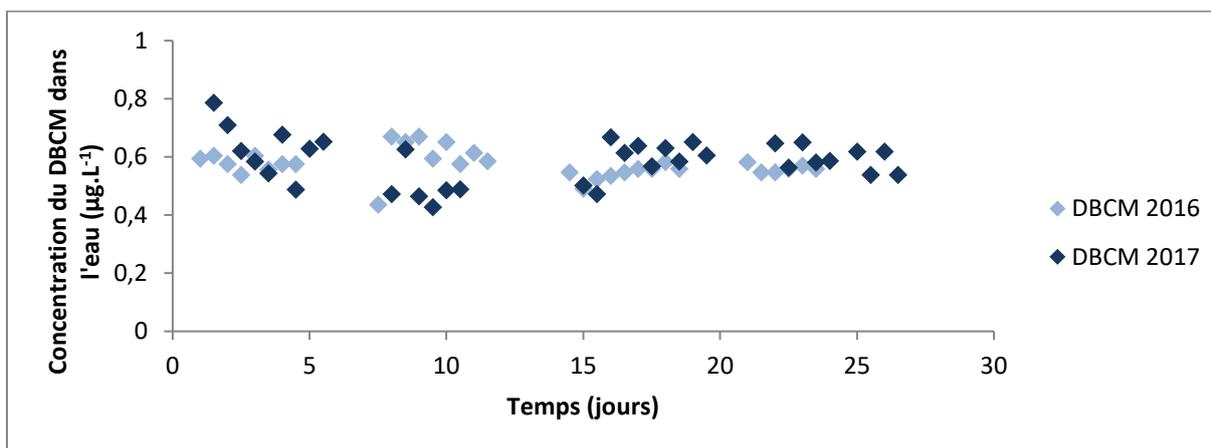


Figure 124 : Évolution du DBCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

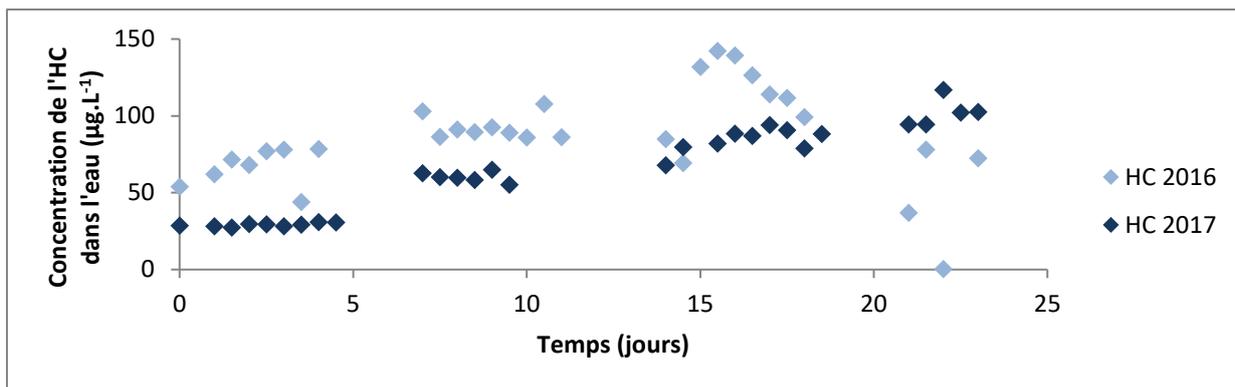


Figure 125 : Évolution de l'HC dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

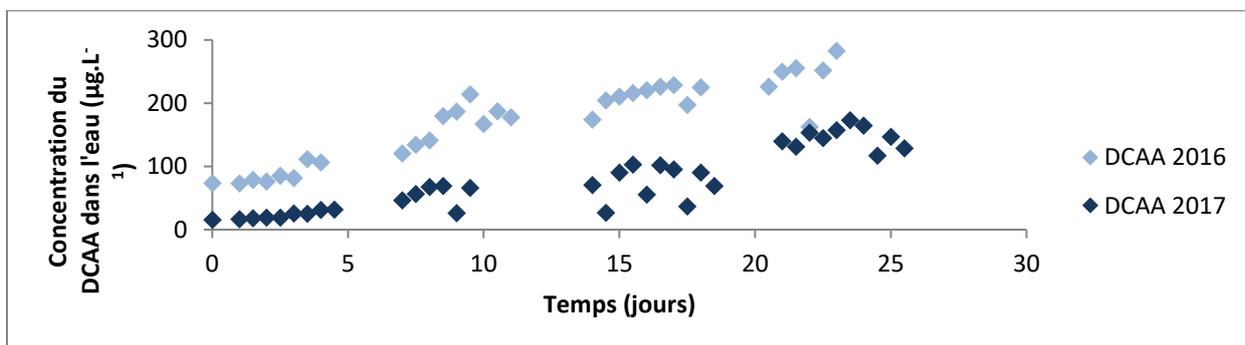


Figure 126 : Évolution du DCAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

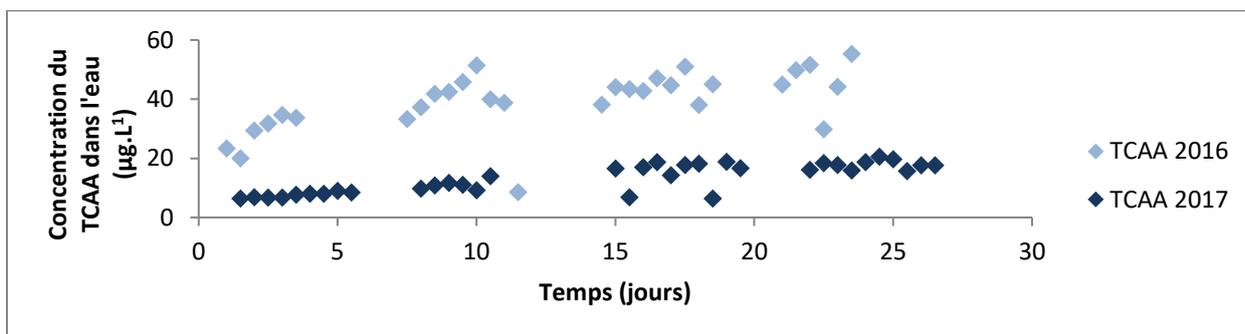


Figure 127 : Évolution du TCAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

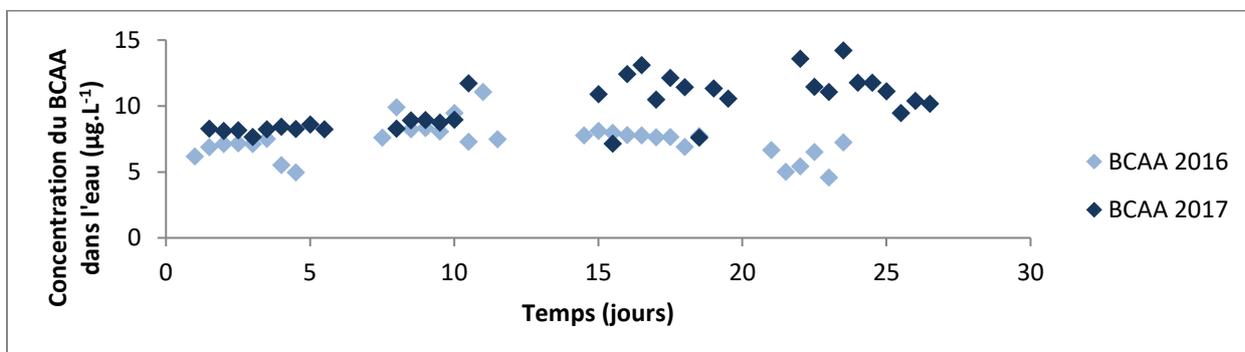


Figure 128 : Évolution du BCAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

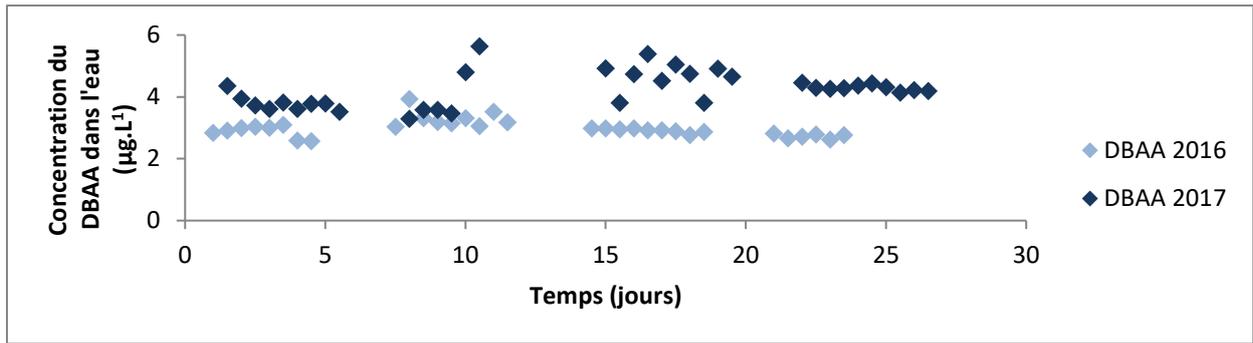


Figure 129 : Évolution du DBAA dans l'eau du bassin pendant les campagnes 6 nageurs 2016 et 2017

## Annexe 9 : Paramètres d'injection et limites de quantification sur le GC-MS du CSTB (Nantes)

**Tableau 34** : Paramètres d'injection headspace pour analyse des THM et HAN

<b>Paramètres injection mode headspace</b>	Température du four	60°C		
	Temps de chauffage	10 min		
	Température de la seringue	70°C		
	Température injecteur	150°C		
	Volume prélevé	2500 µL		
	Vitesse d'injection	500 µL.s <sup>-1</sup>		
<b>Paramètres GC</b>	Rampe de température			
	Débit hélium	1 mL.min <sup>-1</sup>		
	Type d'injection	Pulsed Split (ratio 10 : 1)		
	Température ligne de transfert	250°C		
<b>Paramètres MS</b>	Solvent delay	-		
	Température de source	250°C		
	Température du quadripôle	150°C		
	Full scan [50-300 amu]	0-15 min		
	Masses SIR Début plage (min)	83, 85, 108, 110 0	74, 82, 83, 129 3,1	119, 129, 173 4,0

**Tableau 35** : Limites de quantification pour les composés analysés à Nantes

Composé	LOQ (µg.L <sup>-1</sup> )
TCM (eau)	0,2
Hydrate de chloral	0,2
BDCM	0,5
DBCM	0,5
TBM	0,5
DCAN	1

Annexe 10 : Évolution des concentrations en SPCs dans le bassin au cours des campagnes 3 et 6 nageurs de 2017

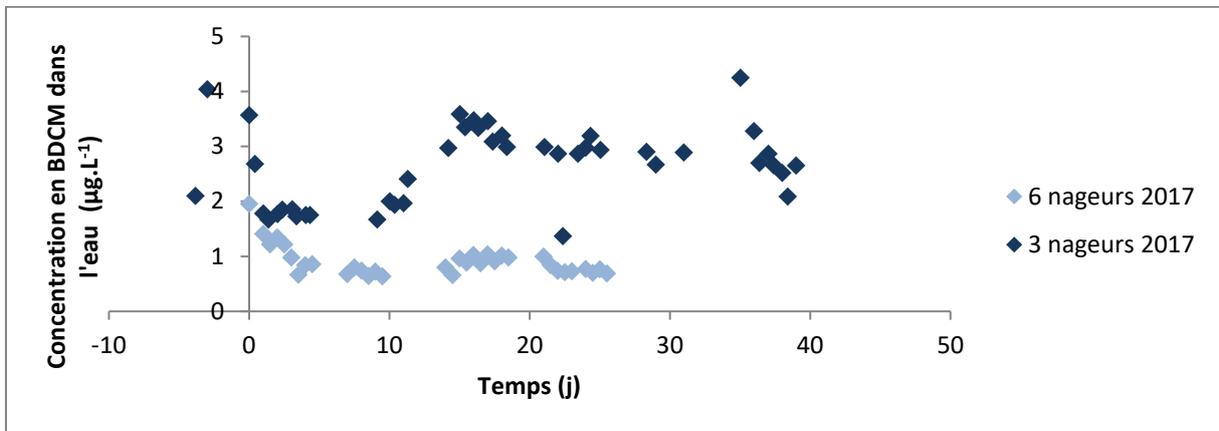


Figure 130 : Évolution du BDCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 3 et 6 nageurs en 2017

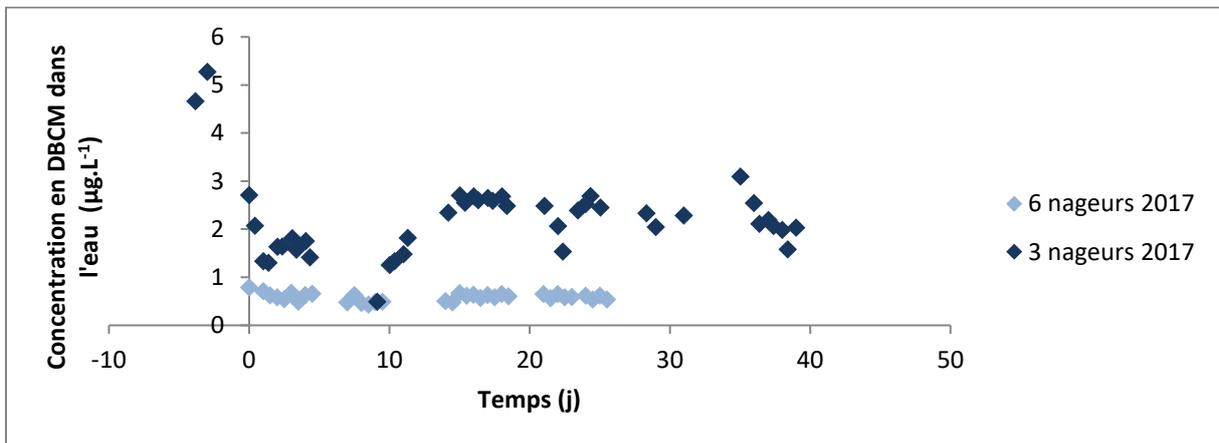


Figure 131 : Évolution du DBCM dans l'eau du bassin pendant les campagnes 3 et 6 nageurs en 2017

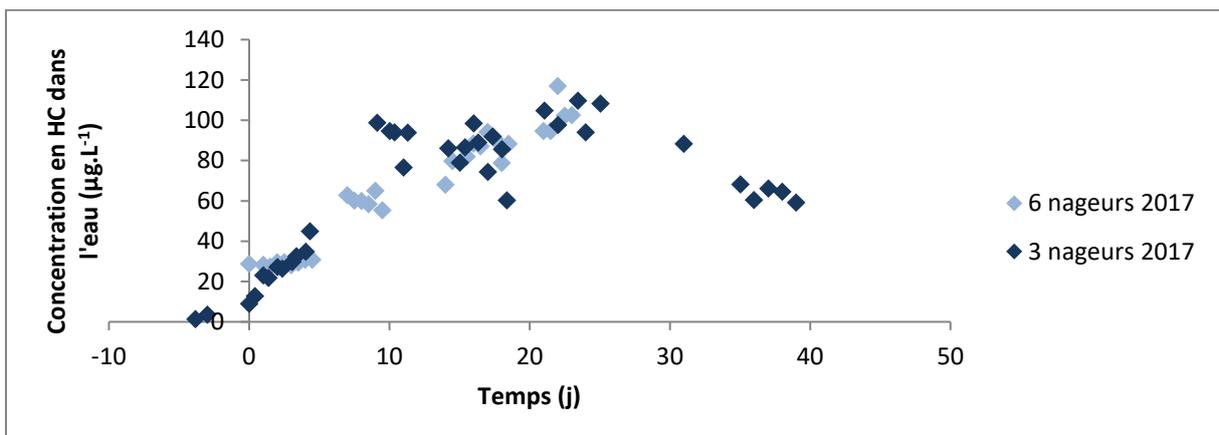


Figure 132 : Évolution de l'HC dans l'eau du bassin pendant les campagnes 3 et 6 nageurs en 2017





## Résumé

La formation des sous-produits de chloration dans les piscines couvertes dépend de nombreux paramètres cinétiques et hydrauliques. Cette étude propose le développement d'un modèle de prédiction de la formation de certains sous-produits de chloration et de leur transfert dans l'air. La construction du modèle est basée sur le couplage de constantes cinétiques déterminées à l'échelle laboratoire avec des modèles hydrauliques caractérisant les écoulements dans le bassin. Afin de calibrer et de valider les modèles, un bassin expérimental à l'échelle 1/10<sup>ème</sup> a été mis en place. Par ailleurs, une méthode de mesure des concentrations des sous-produits de chloration dans l'eau et dans l'air par Membrane Inlet Mass Spectrometry a été évaluée. La représentativité et la reproductivité des expériences réalisées sur le bassin ont été étudiées. À l'échelle laboratoire, les constantes cinétiques de consommation du chlore, de formation du chloroforme et de formation du dichloroacétonitrile par chloration du Body Fluid Analogue utilisé pour mimer les apports organiques des baigneurs ont été déterminées. Le comportement hydraulique du bassin a été modélisé par une série de réacteurs idéaux. Cette modélisation a été validée par la réalisation d'expériences de traçage sur le bassin expérimental. Enfin, les constantes de transfert eau-air des sous-produits de chloration volatils ont été déterminées et comparées avec plusieurs modèles de la littérature. Les résultats obtenus montrent que les modèles permettent de prévoir de façon satisfaisante l'évolution des paramètres modélisés. Le bassin expérimental constitue également un outil prometteur pour la calibration de modèles et l'évaluation de solutions de traitement.

## Abstract

The formation of chlorination by-products in swimming pools depends on many kinetic and hydraulic parameters. This study presents the development of a predictive model for the formation of chlorination by-products as well as their water-to-air transfer. The model is based on the coupling of kinetic rates determined in batch with hydraulic models which describe the flows in the basin. A pilot pool unit has been built in order to collect experimental data for the calibration and validation of the models. Moreover an analytical method by Membrane Inlet Mass Spectrometry has been assessed. The representativeness and the reproducibility of experiments performed on the pilot pool unit have been described. Kinetic rates for chlorine consumption, chloroform formation and dichloroacetonitrile formation have been studied at lab scale, based on chlorination experiments of a Body Fluid Analogue, a mix of chemicals which reproduces human intakes in swimming pools. The hydraulic behavior of the basin has been modeled by a series of ideal reactors. The model has been validated by comparison with tracer-based experiments. Finally, water-to-air transfer rates have been determined and compared with models from the literature. The modeled parameters were satisfactorily modeled. Moreover the pilot pool unit has been demonstrated to be useful in calibrating models or in assessing treatment solutions.

*Mots clés : Sous-produits de chloration, piscines, modélisation, cinétique, MIMS*

*Key words: Chlorination by-products, swimming pools, modeling, kinetic, MIMS*